

Dokument Nr.:TII_PB20080006

Version:1.3

erstellt am: 03.11.2008 modifiziert am:03.11.2008 modifiziert von:LAGSKU

Verteiler:

Fachliches Ziel: Water activity; inherent properties

Ersteller/Bearbeiter:	Schuster Christian		
Bearbeiter Kst.:		Auftraggeber Kst:	
Thema – Schwerpunkt:	700008 CD-Lab Modul 4 Redl [Textilien,Haut u. Mikroorganismen]CD-Lab]		
Querverweise zu anderer Literatur:			
Dazugehörige Protokolle:			

Wasseraktivität und Textilien

An: Fgo, Krt, Maj, Red, Inj, Smf, Rdt, Duf, Fuh, Bto, Gsa, Bjc

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Die Wasseraktivität ist das Verhältnis zwischen dem Dampfdruck über einer feuchten Probe und dem Dampfdruck des reinen Wassers bei gleicher Temperatur. Sie ist ein Maß für den Gehalt an freiem Wasser in einer Probe. Das Konzept wird in der Lebensmittelindustrie lange verwendet, besonders um die Haltbarkeit von Lebensmitteln durch Wasserbindung zu beschreiben. Im Textilbereich ist dies ein neuer Zugang. Unter anderem können mit diesem Konzept die Unterschiede zwischen wasserbindenden natürlichen und wenig oder nicht wasserbindenden synthetischen Polymeren bezüglich Bakterienwachstum quantitativ erklärt werden. Dadurch ist die Abgrenzung zur Wirkung von Bioziden möglich.

Definition, Messung, bekannte Effekte

Die Wasseraktivität ist definiert als das Verhältnis des Wasserdampfdrucks über einer feuchten Probe zum Wasserdampfdruck des reinen Wassers bei gleicher Temperatur (Krämer , S. 133). Sie ist ein Maß für den Energiestatus des Wassers in einem System, also dafür, wie stark das Wasser gebunden ist.

In der Lebensmitteltechnologie ist die Wasseraktivität ein gut etabliertes Maß für die Verfügbarkeit von Wasser. Im Gegensatz zum gravimetrischen Wassergehalt hängt die Wasseraktivität direkt zusammen mit dem Verderb durch Mikroorganismen, aber auch durch chemische Vorgänge (Leake 2006). Auch die Textur von Lebensmitteln hängt stark von der Wasseraktivität ab.

Die Messung der Wasseraktivität kann auch betrachtet werden als die Fortsetzung der Sorptionsisotherme (Morton & Hearle 1993) in den Bereich nahe der Sättigung mit Wasserdampf und über diese hinaus zum flüssigen Wasser.

	Ersteller:	Prüfung:	Freigabe	Seite: 1/8
Datum:				
Unterschrift:				

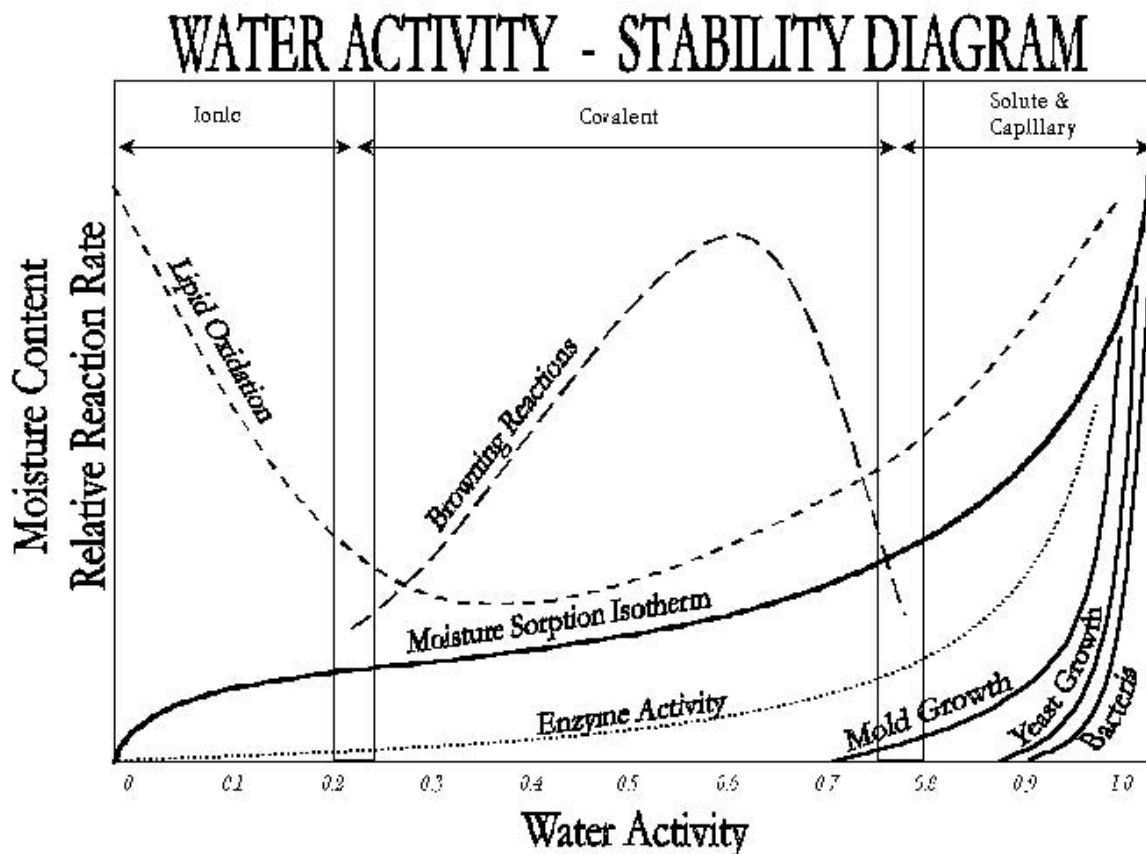


Abbildung 1: Diagramm der Wasseraktivität, adaptiert nach Labuza . Wasseraktivität $a_w=1$ ist gleichbedeutend mit relativer Luftfeuchtigkeit $rH = 100\%$

Messung der Wasseraktivität

Der a_w -Wert wird durch die Messung der Luftfeuchte im Gleichgewicht in einem geschlossenen Volumen über einer Probe bestimmt. Die relative Luftfeuchte geteilt durch 100 gibt den a_w Wert. Die Messung kann durch Feuchtesensoren erfolgen. Genauer, besonders im Bereich hoher Werte über $a_w=0,9$, ist die Taupunktmethode mittels eines gekühlten Spiegels.

Interpretation der Wasseraktivität physikalisch-chemisch : „Freies und gebundenes Wasser“

Die Wasseraktivität ist ein Maß für den Energiestatus des Wassers in einem System. Sie wird erniedrigt durch gelöste Substanzen (Dipol-Dipol Wechselwirkungen, ionische und Wasserstoffbrückenbindungen). Kapillarkräfte (in hydrophilen Kapillaren) erniedrigen den a_w Wert ebenso. Oberflächenkräfte in porösen Materialien und Polymeren wirken ähnlich wie Lösungen.

Nach diesem Maß erscheint das Wasser in solchen Systemen gebunden in einem Kontinuum von Zuständen, es gibt keine scharfen Grenzen zwischen „freiem“ und unterschiedlich fest „gebundenem“ Wasser.

Effekte der Wasseraktivität auf das Wachstum von Bakterien

In Lebensmitteln sind starke Zusammenhänge zwischen a_w und Wachstum von Mikroorganismen gut bekannt (Krämer 2002): . Der optimale Wert für die meisten Mikroorganismen liegt über 0,98. Bei Absenkung des Wassergehalts können besonders empfindliche Organismen bald nicht mehr wachsen. Beispiele sind Pseudomonaden und Bacillus. Unter 0,95 werden die meisten Bakterien gehemmt, einige gram positive Kokken können aber bis 0,86 noch wachsen (St. aureus; Micrococcus – typische Hautkeime !) Hefen sind bis ca. 0.85 aktiv, Schimmelpilze bis 0,8 . Darunter gibt es nur noch extreme Spezialisten (xerophile).

	Ersteller:	Prüfung:	Freigabe	Seite: 2/8
Datum:				
Unterschrift:				

Tabelle 19. Minimale a_w -Werte für das Wachstum von Mikroorganismen

Minimaler a_w -Bereich	Organismengruppe	Beispiele	
		Organismen (Gattung bzw. Spezies)	minimaler a_w -Wert
0,97–0,96	Gramnegative Stäbchenbakterien	<i>Pseudomonas</i>	0,97
		<i>Acinetobacter</i> , <i>E. coli</i> , <i>Klebsiella</i> , <i>Shigella</i> , <i>C. botulinum</i> Typ E	0,96
0,95–0,91	Die meisten Bakterien	<i>Salmonella</i> u. a. Enterobacteriaceae	0,95
		<i>Bacillus</i> , <i>Clostridium</i> , <i>Microbacterium</i> , <i>Lactobacillus</i> , <i>Lactococcus</i> , <i>Pediococcus</i>	0,94
0,94–0,87	Hefen	<i>Listeria monocytogenes</i>	0,93
		<i>Candida utilis</i>	0,94
0,90–0,86	Grampositive Kokken	Die meisten Verderbniserreger	0,88
		<i>Debaryomyces</i>	0,87
0,93–0,80	Schimmelpilze	<i>Micrococcus</i>	0,90
		<i>Staphylococcus aureus</i>	0,86
0,80–0,75 (0,60)	Halophile Bakterien	<i>Rhizopus nigricans</i>	0,93
		<i>Penicillium expansum</i>	0,83
0,65–0,60	Osmotolerante (-phile) Hefen	<i>P. patulum</i>	0,80
		Die meisten Verderbniserreger	0,80
0,78–0,60	Xerotolerante(-phile) Schimmelpilze	<i>Halobacterium halobium</i>	0,75
		<i>Saccharomyces rouxii</i>	0,62
0,78–0,60	Xerotolerante(-phile) Schimmelpilze	<i>Aspergillus flavus</i>	0,78
		<i>A. ochraceus</i>	0,77
0,78–0,60	Xerotolerante(-phile) Schimmelpilze	<i>A. glaucus</i>	0,70
		<i>Chrysosporium fastidium</i>	0,69
0,78–0,60	Xerotolerante(-phile) Schimmelpilze	<i>Xeromyces bisporus</i>	0,60

Wasseraktivität und Textilien

Das Konzept der Wasseraktivität ist in der Lebensmitteltechnologie, im Pharmabereich und in der Kosmetik gut etabliert. Im Textilbereich ist es eine neue Sichtweise auf die Dinge.

(Eine Recherche in den Chemical Abstracts ergab ca. 2500 Stellen aus dem Lebensmittelbereich, beginnend 1975, aber gerade einmal 6 im Textilbereich, wobei nur 2 halbwegs relevant sind.)

Bei den Versuchen von H. Männer ab 2006 zur Etablierung des Konzepts von ergaben sich interessante Unterschiede zwischen verschiedenen Fasern. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Geräte mit einem einfachen Sensor im interessanten Bereich zu ungenau arbeitet (TII_AP20070284).. Daher wurde ein Gerät mit Taupunktmessung angekauft und validiert (TII_AP20080128). Bei der Messung von a_w Werten an Textilien ist die definierte Befeuchtung der heikelste Schritt, da der interessante Bereich von feuchten zwischen den Gleichgewichtsfeuchten aus feuchter Luft und der Sättigung mit flüssigem Wasser liegt, also in einem Zustand des Ungleichgewichts gearbeitet wird. D. Richardt entwickelte eine gut reproduzierbare Vorgangsweise durch Besprühen auf einen ungefähren Wert der Feuchte und Auswägen, um den genauen Wert zu erhalten (TII_AP20080128).

Eine systematische Untersuchung von Standard-Gestriicken ergab große Unterschiede (TII_AP20080127):

Tabelle 1: Standardgestricke und WRV

	Proben Bezeichnung	Material	WRHV %
7	SM 24/00 CV 1,3 3 x alk. Vorwäsche	CV	73,6
6	100% CMD Mikro Bigshirt 3 x alk. Vorwäsche	CMD	51,9
3	Lyocell CM 2005/07 CLY 1,3	CLY	48,5
4	Baumwolle Gestrick "Olga" gebleicht	CO	35,2
1	Polyamid Bigshirts	PA	9,0
11	Coolmax/PES	PES	5,4
2	Polyester Bigshirts	PES	3,3

	Ersteller:	Prüfung:	Freigabe	Seite: 3/8
Datum:				
Unterschrift:				

Wasseraktivität bei 37°C

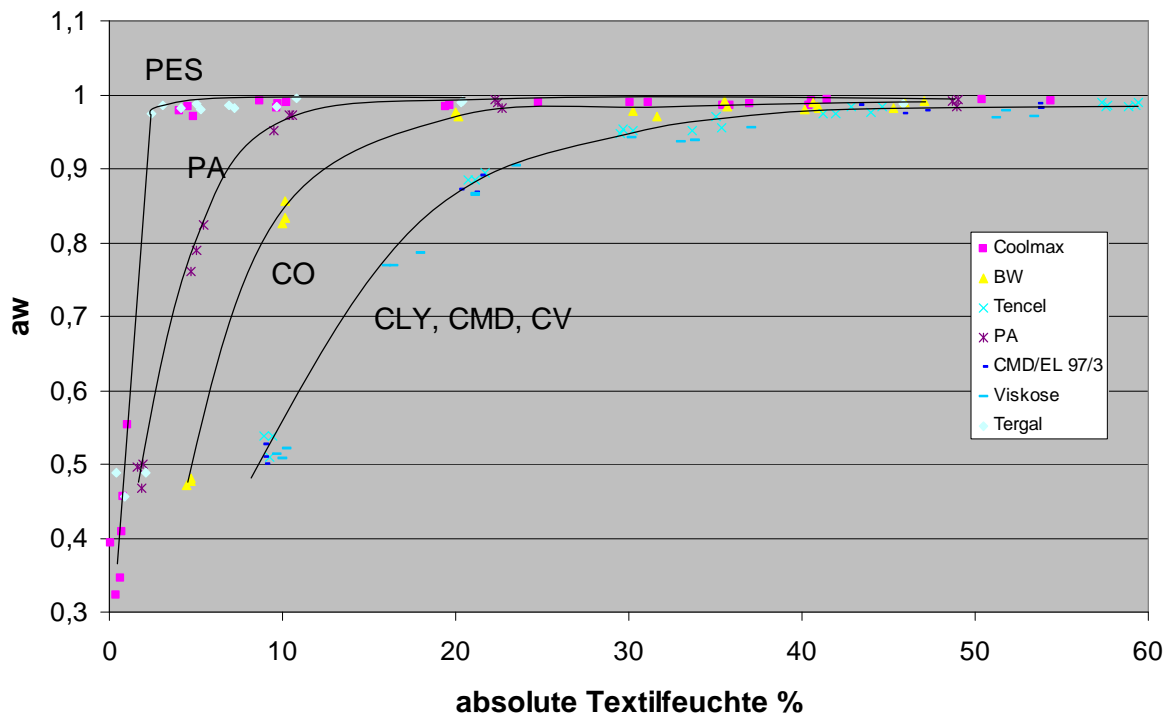


Abbildung 2: Wasseraktivität von Standard-Gestriken bei 37°C. Alle Single Jersey, gut vorgewaschen.

Die Senkung der Wasseraktivität bei einer bestimmten absoluten Feuchte geht qualitativ etwa parallel mit dem WRV (Tabelle 2).

Interessant ist aber im Detail, dass die Regeneratcellulosefasern praktisch gleich liegen, obwohl die WRV Werte der Gestricke deutlich verschieden sind. Der höhere WRV der Viskose bringt praktisch keinen Vorteil im aw Wert gegenüber Modal und TENCEL®.

Tabelle 2: Textilfeuchten, bei denen kritische aw Werte erreicht werden

Gestrick	WRV %	StAbw	Abs. Feuchte bei aw= 0,9	Abs. Feuchte bei aw=0,95
PES	3,3	0,26	2	2,5
PES Coolmax	5,4	0,29	2	2,5
PA Mikro	9,0	0,58	6	9,0
90 PES/10% CLY	9,4	0,44	4	5,0
70 %PES/30 % CLY	18,8	0,33	7,2	10,0
CO	35,2	0,53	12,0	16,0
CLY	48,5	1,53	23,0	32,0
CMD	51,9	2,13	23,0	32,0
CV	73,6	1,90	23,0	32,0

	Ersteller:	Prüfung:	Freigabe	Seite: 4/8
Datum:				
Unterschrift:				

Wasseraktivität bei 37°C
Mischungen PES / CLY

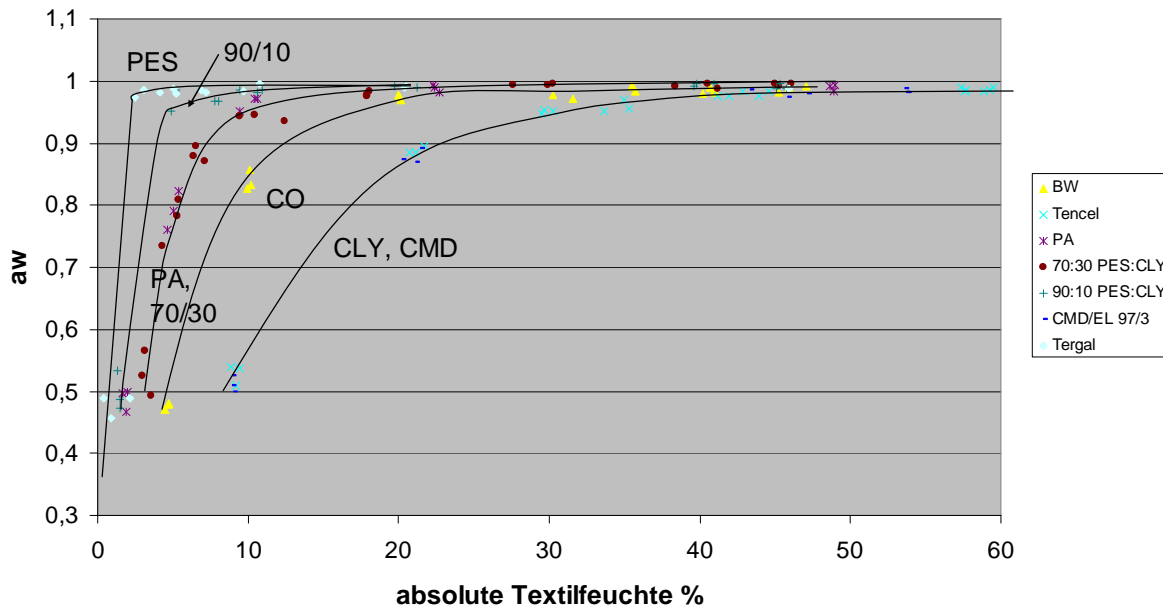


Abbildung 3: Wasseraktivität von Gestricken aus Fasermischungen und Standard-Gestricken bei 37°C. Alle Single Jersey, gut vorgewaschen.

Zwischen WRV und der Feuchte bei einer bestimmten Wasseraktivität besteht grob ein linearer Zusammenhang. CLY, CMD, aber auch PA erreichen diese kritischen Wasseraktivitäten erst bei wesentlich höheren Feuchten.

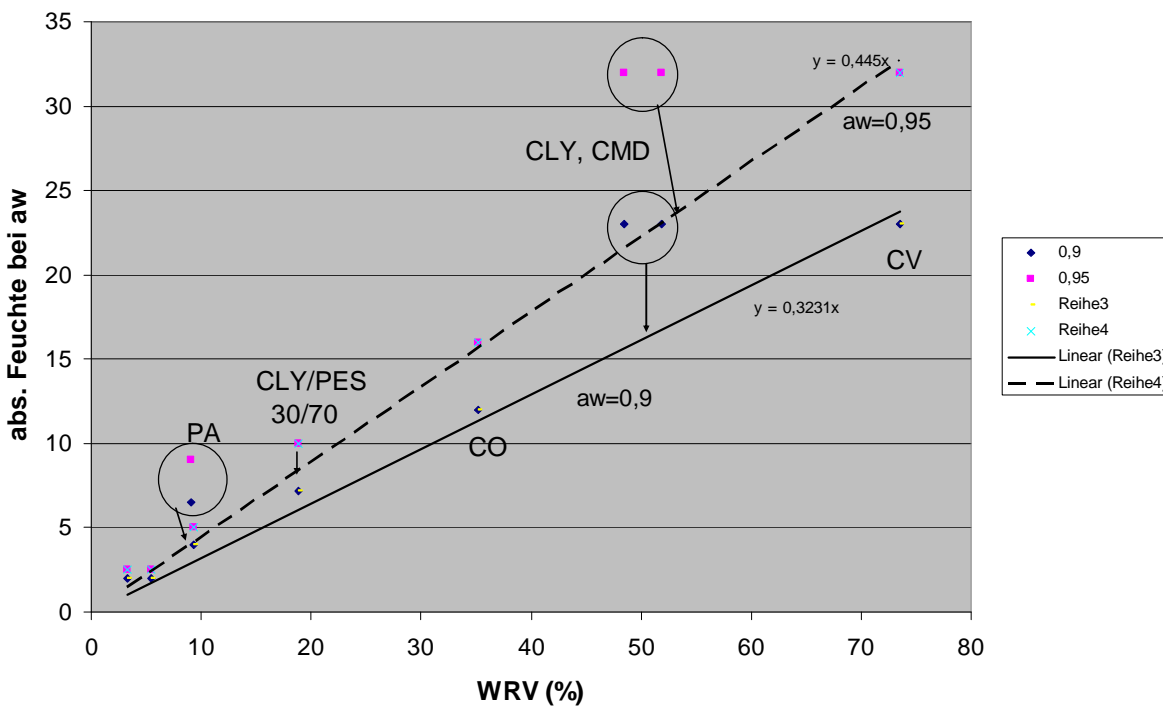


Abbildung 4: WRV und absolute Feuchte, die zur Erreichung einer bestimmter Wasseraktivität nötig ist.

	Ersteller:	Prüfung:	Freigabe	Seite: 5/8
Datum:				
Unterschrift:				

Eine Erklärung für den Unterschied zwischen CLY und CV könnte in der Porenstruktur liegen: bei hoher Quellung scheint das Wasser in CV sehr große Hohlräume zu füllen, während in CLY die Struktur immer nanoporös bleibt. Modal zeigt bei mittleren Feuchten (denen die TEM Bilder entsprechen) auch diese größeren Hohlräume, scheint sich aber bei hoher Feuchte anders zu verhalten durch die geringere Quellung.

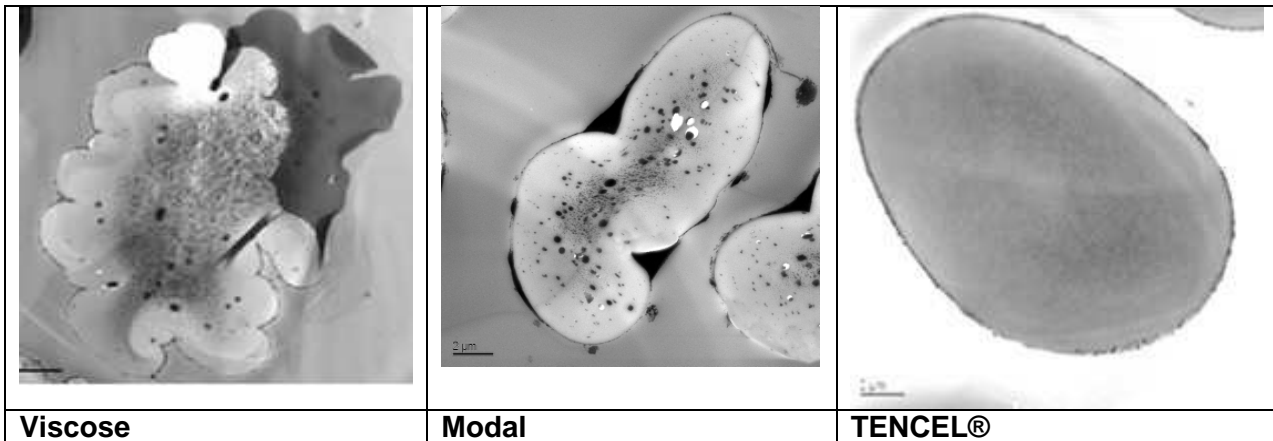


Tabelle 3: Fasermischungen u. andere Proben zur Bestätigung der WRVs

	Proben Bezeichnung	Material	WRHV %
9	70 %PES/30 % CLY	PES/CLY	18,82
10	90 PES/10% CLY	PES/CLY	9,35
	<i>Nicht in Wasseraktivität gemessen :</i>		
8	SM 39/00 97/3% CMD Elast 3 x alk. Vorwäsche	CMD	47,65
12	CV 1,3 SM 24/00 kein Elastan (Fixiert)	CV	73,62
13	CMD 1,3 SM 54/00 (Fixiert)	CMD	51,85
14	CMD 1,3 SM 54/00 (nicht Fixiert)	CMD	52,53
5	Polypropylen Bigshirt blau	PP	4,0

Weitere Untersuchungen an Textilien und anderen Materialien

- Die Wasseraktivität wurde auch schon verwendet zur Charakterisierung von Schäumen mit Celluloseanteil (Innerlohinger 2008). Schon geringe Anteile von einigen % Cellulose zeigen Wirkung.
- Verschiedene PES Gestricke wurden untersucht. Hydrophil ausgerüstete Polyester zeigten keine wesentliche Veränderung des aw. (TII_AP20070131)
- Hochveredelte CLY Gewebe zeigten überraschend wenig Veränderung des aw. Allerdings wurden diese Messungen mit dem ersten Testgerät durchgeführt, das weniger genau ist. (TII_AP20070131).
- FR Textilien ergaben interessante Unterschiede (AP20080108).

	Ersteller:	Prüfung:	Freigabe	Seite: 6/8
Datum:				
Unterschrift:				

Derzeit mögliche Schlussfolgerungen

Die Wasseraktivität bietet einen interessanten Zugang zur Bestimmung eines „freien Wassergehalts“ in Textilien. Sie ist ein quantitatives Maß für die Wasserbindung in Fasern, übereinstimmend mit schon länger entwickelten Modellvorstellungen.

Aus dem Vergleich mit den Kenntnissen aus dem Lebensmittel- und Kosmetikbereich ist zu schließen, dass es starke Verbindungen zum Wachstum von Mikroorganismen geben müsste. Die Unterschiede zwischen Fasermaterialien dürften sich v.a. in Richtung des Wachstums von Mikroorganismen auswirken. Systematische Untersuchungen dazu wurden am Institut für Molekularbiologie in Innsbruck (Prof. Redl) schon begonnen, sind experimentell aber schwierig, denn es muss ein neuer Challengetest mit verringerten Wassermengen entwickelt werden.

Aus früheren Untersuchungen mit variierten Feuchten im Challengetest sind schon erste Hinweise dazu erhalten worden (Teufel & Redl 2006): Das Wachstum von Bakterien auf Fasern stieg mit steigender Feuchte in Bereichen von 50 – 200 % absoluter Textilfeuchte, und lag bei gleicher Feuchte auf PES und PP um mehrere Zehnerpotenzen höher als auf CLY .

Die Selektion von Hautflorabakterien könnte auch auf die unterschiedliche Toleranz gegen Trockenheit (sinkender aw Wert) zurückzuführen sein. Bestimmte Gattungen, die für geringe Trockentoleranz bekannt sind (z.B. Bacillus und Pseudomonas) wurden auf hydrophoben Textilien angereichert gefunden (Teufel et al. 2007)

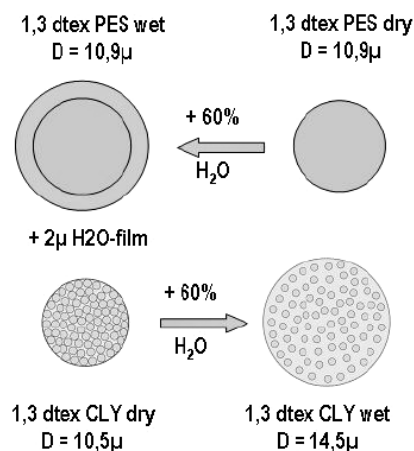
Weitere mögliche Einflüssen sind auf die Textilstruktur zu vermuten, und auf das Kühle- bzw. Nässeempfinden in Abhängigkeit von der Feuchte (besonders Alambeta-Messungen müssten darauf ansprechen). Ebenso kann die Funktion von zweiflächigen Textilien erklärt werden: Cellulosefasern mit geringerer Wasseraktivität ziehen Wasser höherer Aktivität von der Oberfläche von hydrophoben Fasern weg.

Ausblick – Marktstory

Mit diesem für den Textilbereich neuen Konzept der Wasseraktivität wird es möglich, die inhärente Verminderung des Bakterienwachstums auf cellulosischen Fasern durch ein rein physikalisches Prinzip zu erklären. Dieser Effekt ist aus der Lebensmitteltechnologie und Kosmetik lang bekannt. Die Verminderung des Wachstums durch herabgesetzten aw Wert ist ein klar unterschiedlicher Effekt zur Wirkung von Bioziden oder chemischen Konservierungsmitteln. Dies kann über Analogien zu Lebensmitteln leicht argumentiert werden und an bekannten Beispielen verdeutlicht werden. Der Unterschied ist wie beim Einkochen von Marmelade: Gibt man genügend Zucker dazu, oder kocht man die Marmelade dick genug ein (Zwetschgenröster), so wird das Wasser der Früchte am Zucker gebunden und die Marmelade verdirbt nicht. Der Zucker bewirkt dies durch einen rein physikalischen Effekt, anders als chemische Konservierungsmittel. Niemand würde Zucker als Biozid oder Konservierungsmittel bezeichnen.

Dies ist wichtig in mehreren Richtungen:

1. zur Entwicklung der Marktstory zum verminderten Bakterienwachstum auf cellulosischen Textilien
2. zur Abgrenzung des Effekts von der Biozidrichtlinie
3. zur Positionierung von TENCEL® Standard und TENCEL® C :
 - a. bei TENCEL® gibt es ein vermindertes Bakterienwachstum bei moderater Feuchte durch physikalische Bindung des Wassers an die Cellulose, sodass das Wasser den Mikroorganismen nicht für ihr Wachstum dienen kann. Dieser Effekt ist über die Messung des aw Wert quantifizierbar.
 - b. Bei TENCEL® C handelt es sich um eine echte antibakterielle Wirkung des Wirkstoffs Chitosan. Diese beruht auf biochemischen Wechselwirkungen der Aminogruppen des Chitosans mit der Zellwand von Mikroorganismen.



	Ersteller:	Prüfung:	Freigabe	Seite: 7/8
Datum:				
Unterschrift:				

Ausblick - Weiterführende Untersuchungen

Im Laufen ist eine Messserie mit einer anderen Detektion der Wasseraktivität (durch Headspace GC) mit anschließender physikalisch-chemischer Auswertung beider Messserien durch Prof. B. Wolf, Mainz. Die Headspace GC Messung erfasst die aw Werte auch im Bereich niedriger Feuchten. Hier treten interessante Effekte einer sehr festen Bindung der letzten wenigen % Wasser auf. Die Publikation der Ergebnisse ist in Arbeit. Ziel ist die Modellierung der Effekte durch ein Modell aus der Theorie der Polymerlösungen, die Prof. Wolf schon auf regenerierte Cellulosefilme angewendet hat (Eckelt & Wolf 2008).

Referenzen

Interne Protokolle / Berichte

	Titel	Ersteller
TII_AP20070131	aw Wert (Wasseraktivität)	Rdt, Maj
TII_AP20070284	aw Vergleichsmessungen an verschiedenen Geräten	Rdt
TII_AP20080128	Wasseraktivität - methodeneinführung	Rdt
TII_AP20080127	Wasseraktivitätsmessungen von „Inhärent-Gestricken“	Rdt
aw-Wert Schäume_inj.doc	aw-Wert von PU-Schäumen – Einfluss Cellulosezugabe	Inj

Literatur

M. J. Blandamer, J. B. F. N. Engberts, P. T. Gleeson and J. C. R. Reis, Activity of water in aqueous systems; A frequently neglected property, Chem. Soc. Rev. 34 (2005) 440-458. [Chaplin 788.]

J. Eckelt and B. Wolf, Cellulose/Water: Liquid/Gas and Liquid/Liquid Phase Equilibria and Their Consistent Modeling. Biomacromolecules 2007, 8, 1865-1872

J. Krämer, Handbuch der Lebensmittelmikrobiologie. UTB- Eugen Ulmer, Stuttgart, 4. Auflage (2002).

Manual „Aqualab“, IUL Instruments

L. I. Leake, Water activity and food quality, Food technology 60 (2006) 62-67. [Chaplin 1127]

Equilibrium absorption of water. In: W.E. Morton & J.W.S. Hearle (Herausgeber), Physical Properties of Fibers. 3. Auflage. The Textile Institute 1993 .

L. Teufel, K.C. Schuster und B. Redl, Dornbirn MFC 2007

L.Teufel, B. Redl, Lenzinger Berichte 2006

Internet

M. Chaplin, Water activity. <http://www.lsbu.ac.uk/water/activity.html>

www.wateractivity.org

	Ersteller:	Prüfung:	Freigabe	Seite: 8/8
Datum:				
Unterschrift:				