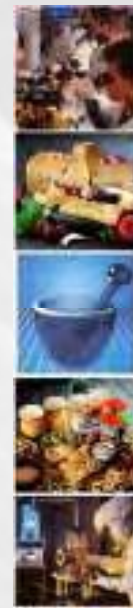
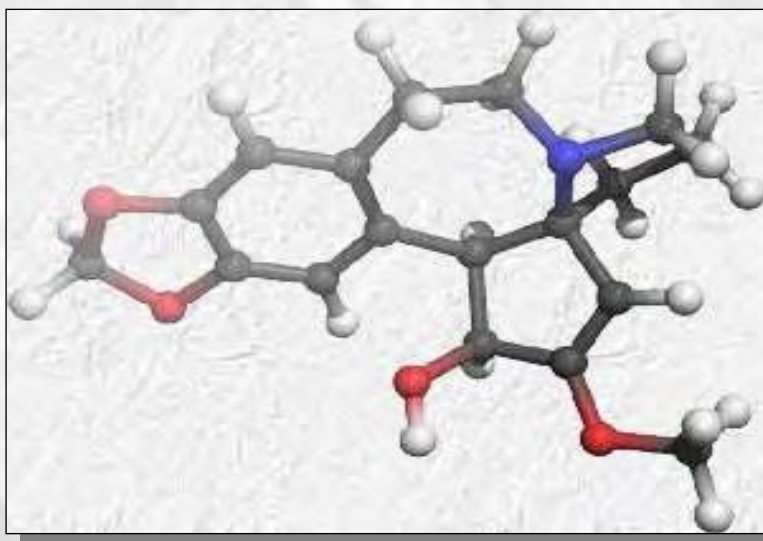




Theorie
Wasseraktivität (a_w)



**Qualitätssicherung bei
Lebensmittel weltweit !!**

AGENDA

- 1. Definition der Wasseraktivität**
- 2. Hürdentechnologie**
- 3. Wachstum von MO**
- 4. Messung der Wasseraktivität**
- 5. Sorptions Isotherme**
- 6. Novasina Produktelinie**



⇒ **Raoult'sches Gesetz:**

$$p = \gamma \cdot p_s$$

p : Partialdampfdruck

γ : Molenbruch

p_s : Sättigungsdruck



⇒ **chemisches Potential von Wasser** in einer realen Lösung:

$$\mu_w = \mu_w^0 + R \cdot T \cdot \ln a_w$$

somit wird das Raoult'sche Gesetz: $p = p_s \cdot a_w$

⇒ der **osmotische Druck** ist gegeben mit:

$$V_w \cdot \pi = R \cdot T \cdot \ln a_w$$

V_w : molares Volumen von Wasser

π : osmotischer Druck

Die Aktivität a_w einer wässrigen Lösungen wird **Wasseraktivität** genannt.

Definition der Wasseraktivität

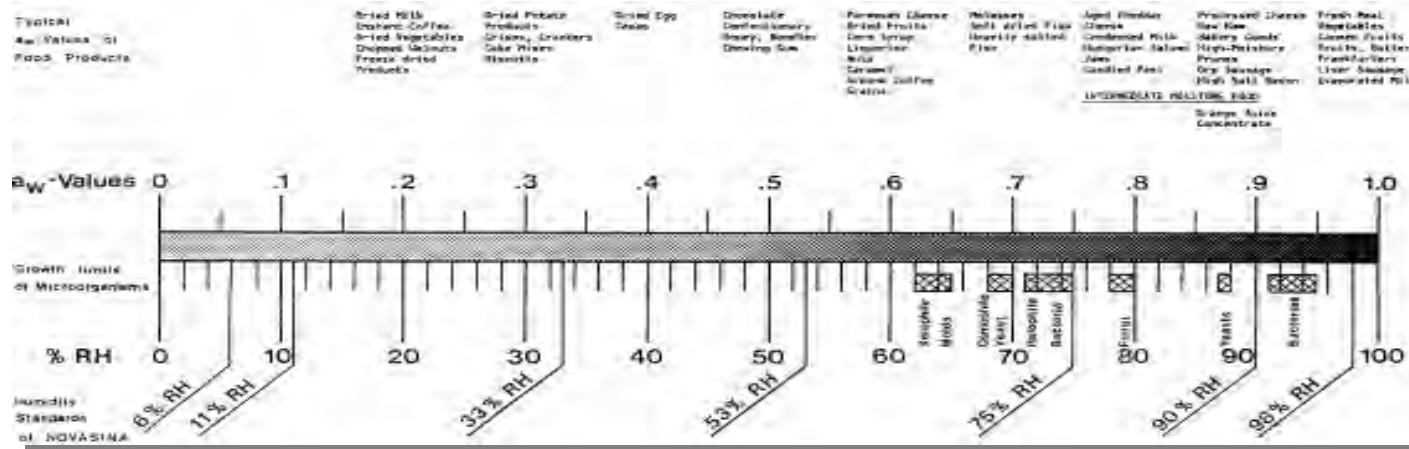
Die Wasseraktivität ist definiert als:

$$a_w = \frac{\text{Wasserdampfdruck über der Probe}^*}{\text{Sättigungsdampfdruck von reinem Wasser}^*}$$

* bei gleicher Temperatur °C



$$a_w = p/p_0 = \text{Gleichgewichtsfeuchte} = \text{EHR (\%)} / 100$$

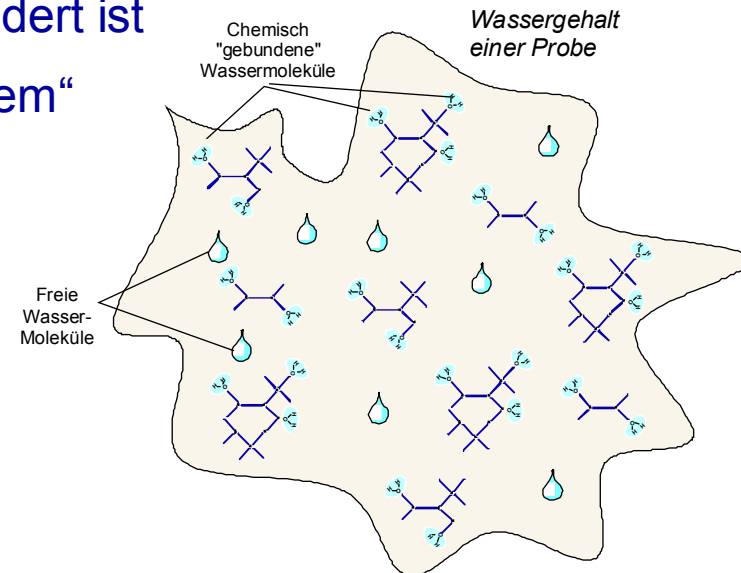


$a_w = \text{Wasseraktivität}$

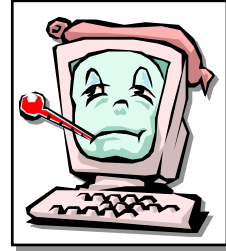


- Die Wasseraktivität ist die Messung des Energiestatus des Wassers in einem System
- Die Wasseraktivität gibt an, um wieviel der Wasserdampfdruck eines Produktes gegenüber dem Sättigungsdruck von reinem Wasser bei derselben Temperatur vermindert ist
- Die Wasseraktivität ist die Menge an „freiem“ Wasser in einem Produkt
- „Frei“ wird heute auch definiert als:

gleiche physikalische Eigenschaften wie reines Wasser



Wasseraktivität (a_w) Und dessen Einflüsse

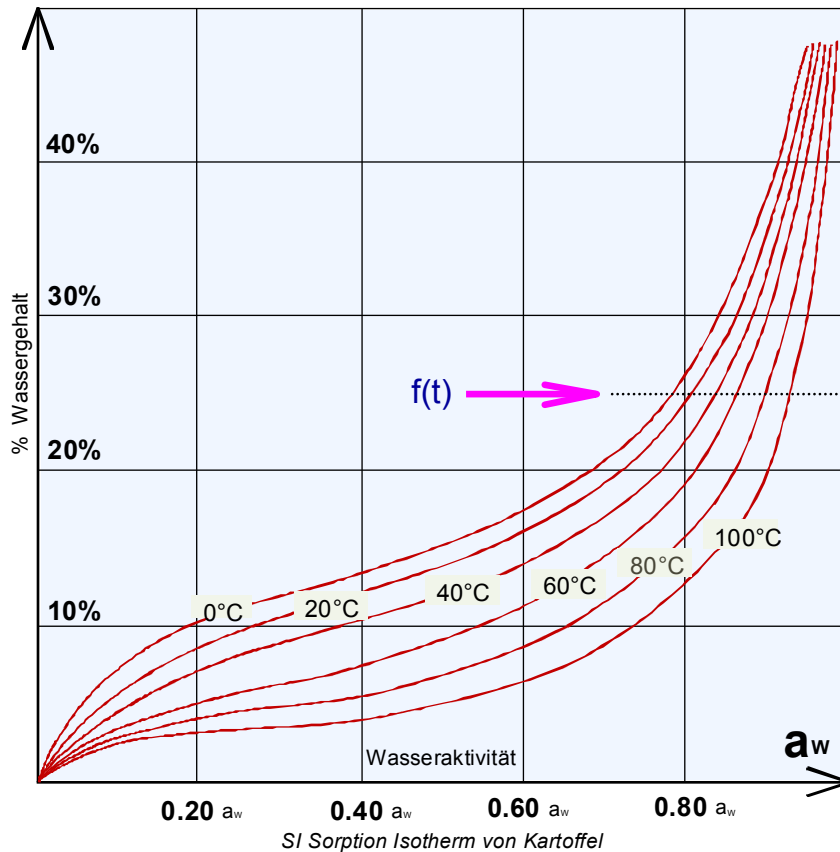


Temperatur $\rightarrow a_w$

Die Wasseraktivität ist temperaturabhängig.

- Die Wasseraktivität eines Stoffes ändert mit dessen Temperatur!
- -> Somit können Änderungen der Temperatur ein Wassertransport zwischen den verschiedenen Komponenten verursachen

Temperatureinfluss



Für eine korrekte Messung der Wasseraktivität sind folgende Punkte wichtig:

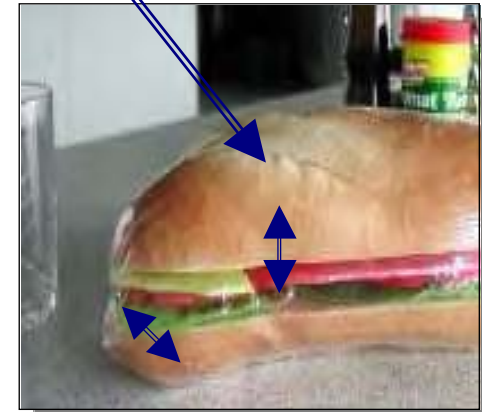
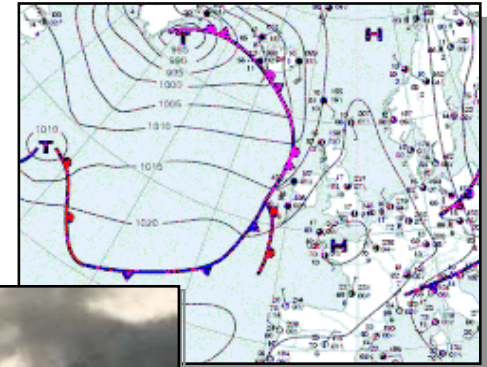
- Es ist notwendig, die Temperatur zu messen und kontrollieren.
- Kompensation des Temperaturunterschieds zwischen Probe und Sensor ist nötig.

Ziel der Temperaturkontrolle:

- Ermittlung des a_w -Wertes bei einer vorbestimmten Temperatur
- Resultate-Vergleich zwischen verschiedenen Labors möglich
- Isothermen Aufzeichnung
- Vergleich mit staatlichen Vorschriften
- Verhinderung von extremen Temperaturschwankungen durch Umgebungstemperatur

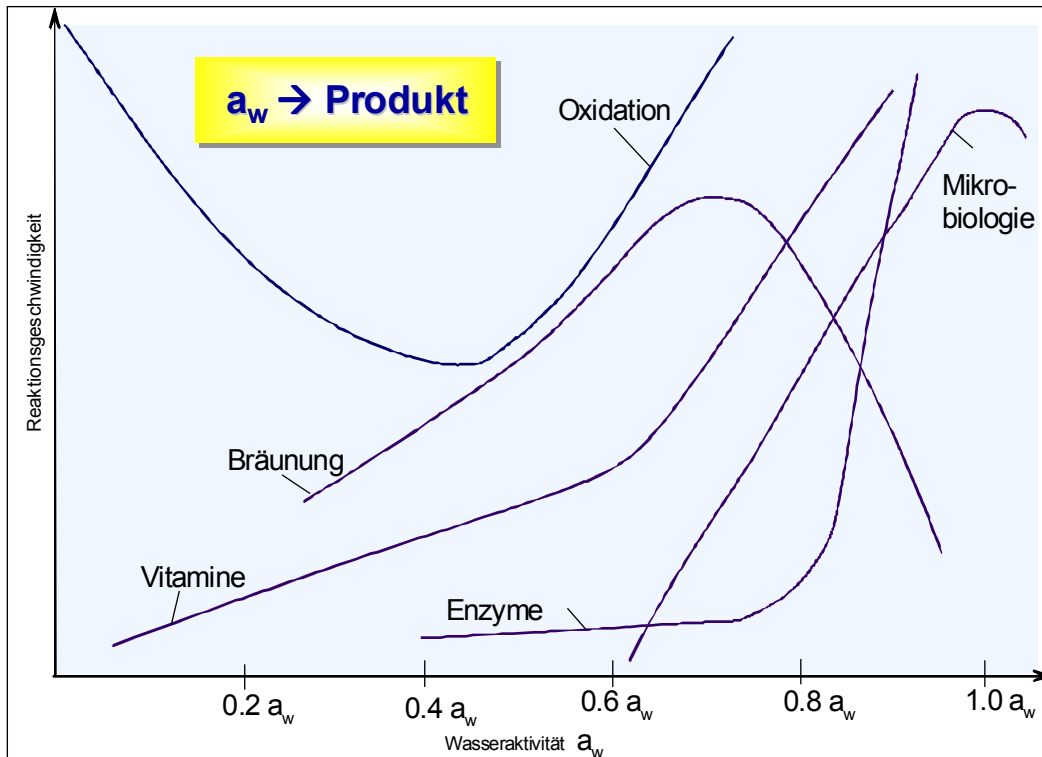
Wassertransport

- Zwei Inhaltsstoffe können den gleichen Feuchtigkeitsgehalt haben, aber sehr *verschiedene* a_w -Werte.
- Das freie Wasser wandert von Regionen mit hohem a_w zu Regionen mit tiefem a_w , und *nicht* zwischen Regionen mit unterschiedlichem Feuchtigkeitsgehalt!
- Wasser wandert zwischen den einzelnen Schichten eines **multikomponenten Lebensmittel** und verursacht unerwünschte Texturänderungen.
- Dies kann reduziert werden durch das Kennen und Beeinflussen der verschiedenen Schichten mit unterschiedlichen **a_w - Werten.**



Einfluss der Wasseraktivität auf das Produkt

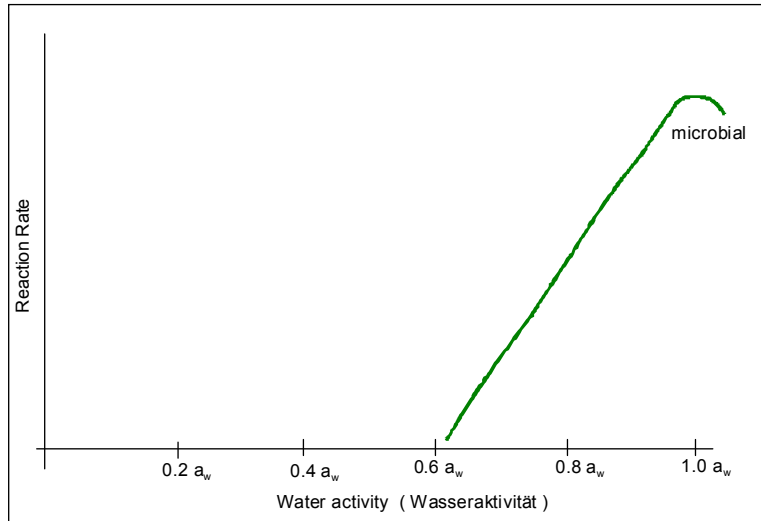
Die Wasseraktivität beeinflusst nicht nur das Wachstum unerwünschter Organismen wie Bakterien, Hefen oder Schimmelpilze, die Toxine und andere schädliche Substanzen produzieren, sie begünstigt auch chemische/biochemische Reaktionen (z.B. Maillard-Reaktion)



Folgende Eigenschaften eines Produktes werden beeinflusst:

- Chemische Stabilität
- Gehalt von Proteinen und Vitaminen
- Farbe, Geschmack und Nährwert
- Stabilität und Haltbarkeit
- Löslichkeit und Textur

Mikrobiologisches Wachstum



- Nimmt mit sinkendem a_w -Wert rasch ab.
(-0.91 a_w meisten Bakterien, -0.88 a_w meisten Hefen,
-0.75 a_w halophile Bakterien, -0.70 a_w osmophile Hefen,
-0.65 a_w xerophile Schimmelpilze)
- Unter 0.6 a_w wachsen keine Mikroorganismen mehr !



Enzymatisch Reaktionen

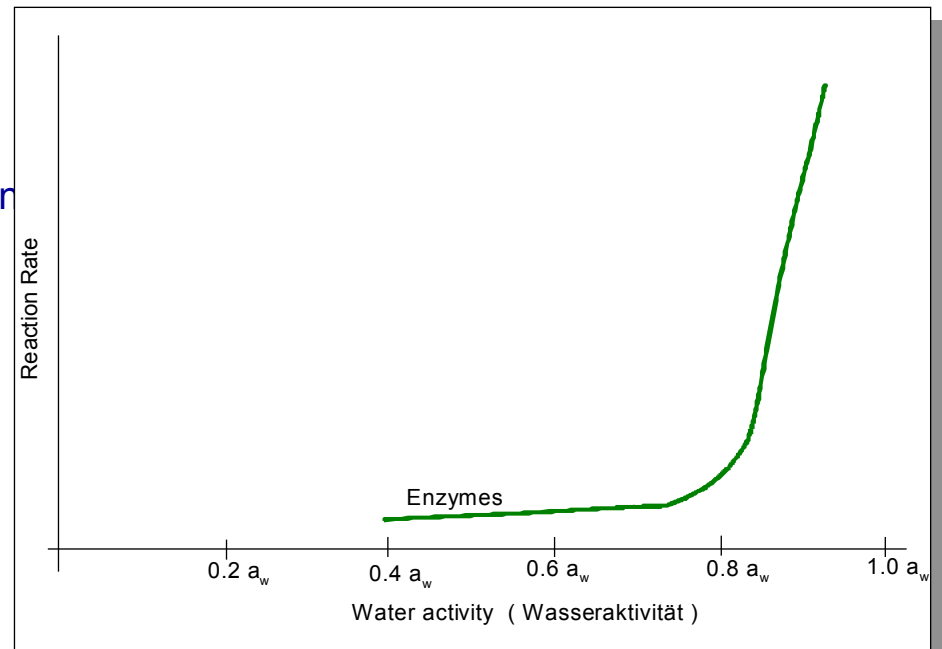
- Für verschiedene Enzyme ist ein gewisser minimaler Wassergehalt notwendig
- Sie führen während der Trocknung zu Veränderungen von Nährwert, Farbe und Flavor
- Die meisten enzymatischen Reaktionen sind bei einem a_w -Wert unter 0.8 verlangsamt

Enzymaktivität Wasser bewirkt :

- Auflösung des Substrates
- Erhöhung der Substratmobilität
- Wasser kann auch ein Reaktant sein

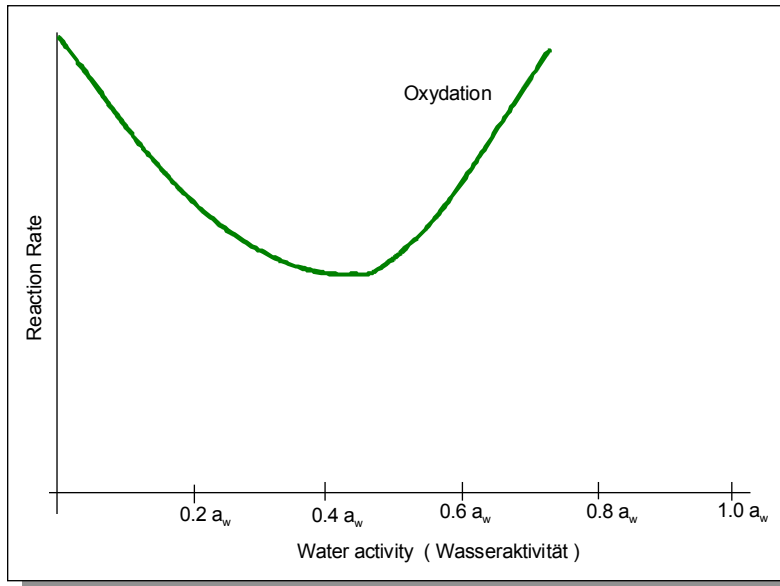
Enzymstabilität Wasser beeinflusst :

- Die Denaturierung von Enzymen durch
 - Hydrolyse
 - Desaminierung
 - Oxidation



Lipidoxidation

- **Oxidation** ist eines der häufigsten Gründe von Lebensmittelverderb und wird ausgelöst durch Metall-Ionen.
- Die Reaktionsrate sinkt mit tieferem a_w -Wert und steigt dann wieder an. Das Minimum liegt bei $0.3 a_w$



Gründe für anti-Oxidative Wirkung (Bereich $0 - 0.3 a_w$)

- Reduzierte Diffusion von Sauerstoffmolekülen
- Weniger verfügbare Metalionen, da sie mit Wasser Verbindungen eingehen
- Freie Radikale werden gebunden

Gründe für prooxidative Wirkung (Bereich $0.3 - 1 a_w$)

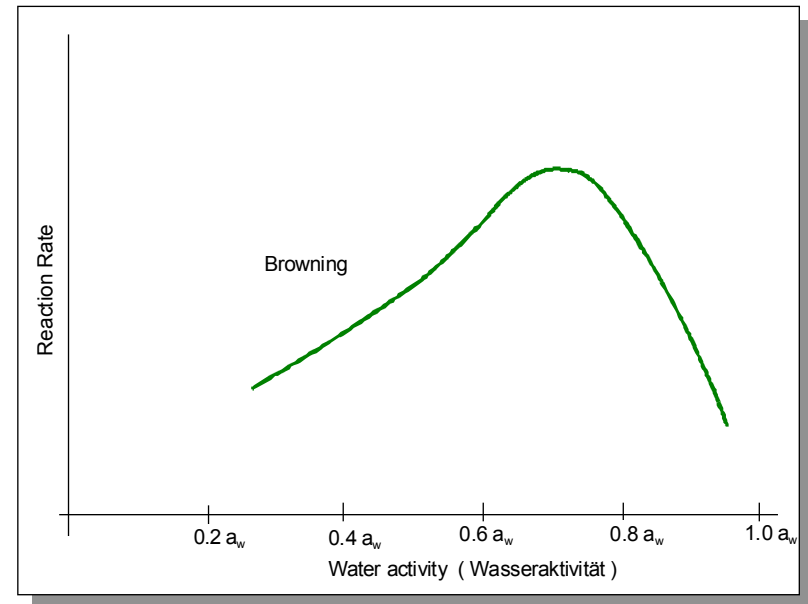
- Erhöhung der Beweglichkeit der Reaktionspartner
- Erhöhung der Löslichkeit der Katalysatoren
- Lebensmittel quillt auf, was zu einer Oberflächenvergrößerung führt

Nicht- Enzymatische Reaktionen

Bei den Nicht-Enzymatischen Reaktionen sind primär Protein-Denaturierung und Nicht-Enzymatische **Bräunung (Maillard Reaktion)** zu nennen. Meist ruft die Nicht-Enzymatische Bräunung die auffälligsten Veränderungen hervor. Das Ausmass von Bräunungsreaktionen ist abhängig vom Wassergehalt resp. von der **Wasseraktivität**.

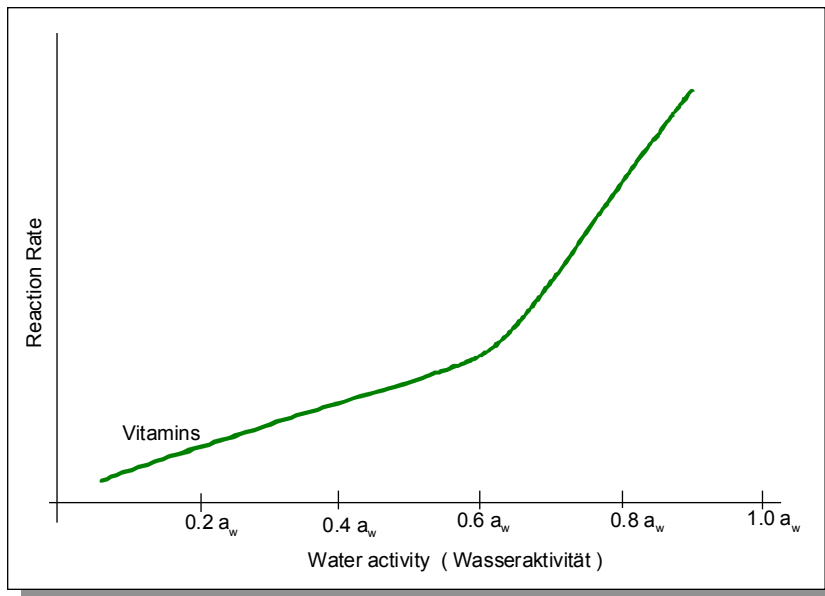
Die Wahrscheinlichkeit der **Nicht-Enzymatische Bräunung** ist erhöht mit steigendem a_w -Wert und erreicht ein :

Maximum bei $0.6 - 0.7 a_w$

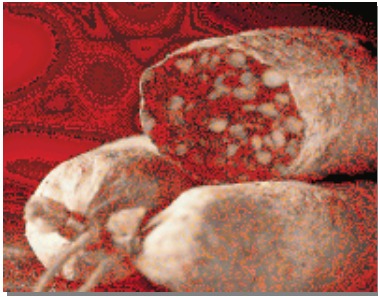


Nährstoffreduktion

Vitamine sind **essentielle Nahrungsmittelbestandteile**, deshalb ist ihre Erhaltung bei der Verarbeitung von Lebensmitteln von grosser Bedeutung.



Mit **steigendem a_w -Wert** steigt auch die Reaktionsrate von Vitaminen, was zum Abbau und Verlust der Vitamine führt.



Weshalb wird die Wasseraktivität (aw-Wert) bei Lebensmitteln und pharmazeutischen Produkten gemessen?



Die Bedeutung von „a_w“ Messungen :

	Mikrobiologische Sicherheit	<i>zur Bestimmung der Haltbarkeit</i>
	HACCP Konzept	<i>als Teil der QC</i>
	Erfüllte staatliche Vorschriften	<i>EU, USA, Japan</i>
	Kontrollierte chemische Reaktionen, Physikalische Eigenschaften	<i>um Produktqualität zu garantieren, guter Geschmack, Farbe, Knusprigkeit</i>



AGENDA

1. Definition der Wasseraktivität
2. Hürdentechnologie
3. Wachstum von MO
4. Messung der Wasseraktivität
5. Sorptions Isotherme
6. Novasina Produktelinie

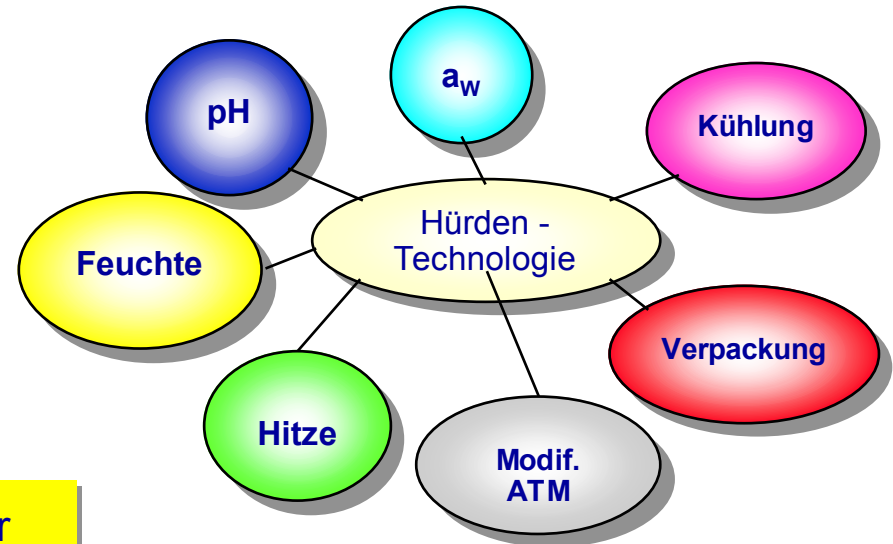


„Hürden-Technologie“ bei Lebensmitteln

Seit Jahrhunderten werden Lebensmittel durch verschiedenen Methoden haltbar gemacht, oft werden diese Methoden in Kombination angewendet.

Die Prinzipien, die diesen traditionellen Methoden zugrunde liegen wurden quantitativ erfassbar gemacht durch:

- F-Wert (Erhitzung)
- t-Wert (Kühlung)
- pH-Wert (Säuerung)
- a_w -Wert (Trocknen, Salzen, Zuckern)
- Eh-Wert (Sauerstoffentzug)
- Konkurrenzflora (Fermentieren)
- Konservierungsmittel



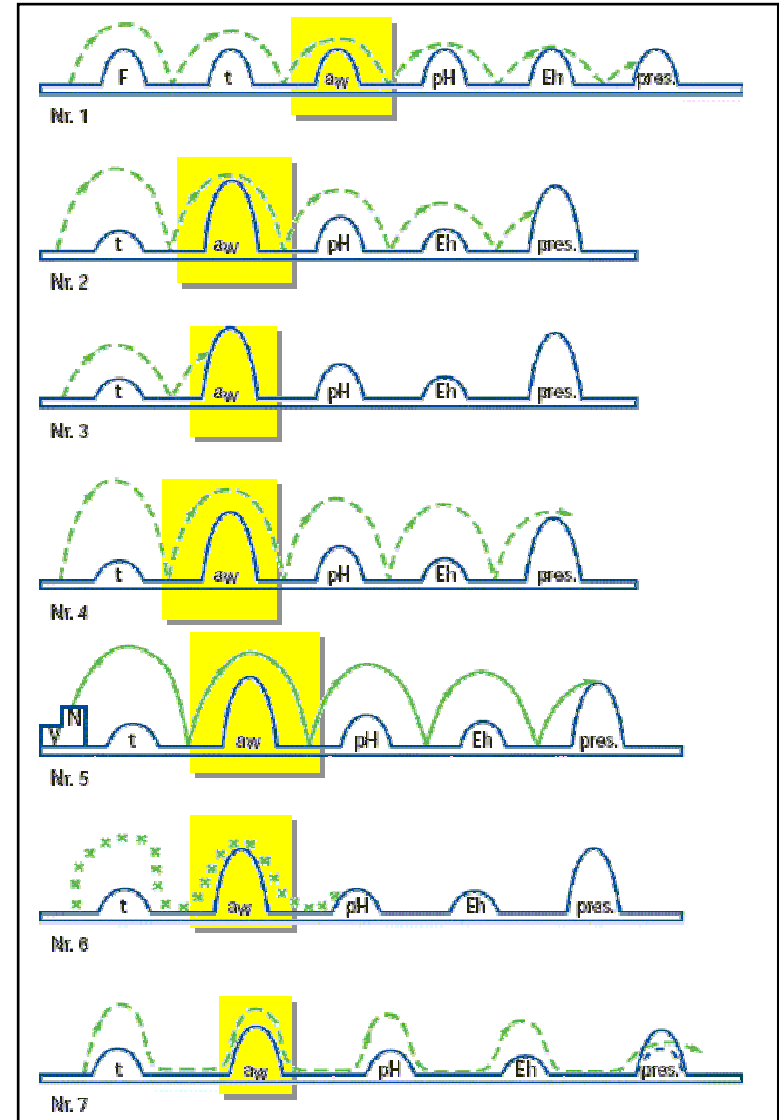
Eine intelligente Anwendung einer Kombination dieser Faktoren wird als **Hürden-Technologie** bezeichnet.

„Hürden-Technologie“

(Illustration des Hürdeneffekts durch 7 Beispiele)

Die Symbole haben folgende Bedeutung :

- F** : Erhitzung
- T** : Kühlung
- a_w** : Wasseraktivität
- pH** : Säuregrad
- Eh** : Redoxpotential
- pres.** : Konservierungsmittel



Massnahmen zur Herabsetzung der Wasseraktivität

- Lufttrocknung, Zugabe von **Salz** oder **Zucker** sind Methoden die seit Jahrhunderten bekannt sind.
- **Dehydratisierung/Gefrieren** (Kristallisation des freien Wassers) oder Trocknung sind moderne Techniken.
- **Humectants** wie Honig oder Maissirup (Zucker), Polyalkohole (z.B. Glycerine, Glycerol, Propylen Glykol, Sorbitol), aber auch Proteine, Aminosäuren etc. sind häufig verwendet in Lebensmitteln !
- Eine **geeignete Kombination** führt zu einem Optimum von Textur, Aroma, Geschmack und Farbe des Endproduktes.



AGENDA

1. Definition der Wasseraktivität
2. Hürdentechnologie
3. Wachstum von MO
4. Messung der Wasseraktivität
5. Sorptions Isotherme
6. Novasina Produktelinie



Wachstumsbedingungen von Mikroorganismen (MO)

Nährstoffe

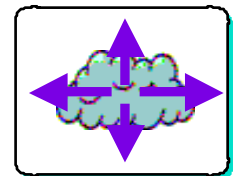
- Hefen bevorzugen kohlenhydratreiche Lebensmittel (Dessert, Sossen, Fruchtsäfte)
- Salmonellen spalten Eiweiss und wachsen auf Lebensmitteln (Fleisch, Wurst, Fisch, Eier und Käse)

Temperatur

- Die meisten MO vermehren sich zwischen 15°C und 40°C optimal
- Das Wachstum der MO ist temperaturabhängig

Wasser

- Für das Wachstum der MO ist nicht nur der Gesamtwassergehalt, sondern der frei verfügbare Anteil des Wasser (a_w -Wert) entscheidend
- Ein hoher Zucker- bzw. Salzgehalt bindet einen Grossteil des Wassers, was damit den MO nicht mehr zur Verfügung steht (Osmosewirkung)



Wachstumsbedingungen von Mikroorganismen

pH Wert

- Bakterien bevorzugen eine schwach saure bzw. neutrale Umgebung, **pH-Wert 4.5 – 7**
- Für Hefen und Schimmelpilze sind ca. **pH 4.5 optimal**

Sauerstoff

- Schimmelpilze und Hefen benötigen Sauerstoff
- Gewisse Bakterien (z.B. Clostridien) kommen ohne Sauerstoff aus
- andere Bakterien können sich wechselnden Umweltbedingungen anpassen

Infektionswege und Quellen von Lebensmittelvergiftungen

Primäre Kontamination :

Nutztier mit Krankheitserregern belastet
(oft ohne Krankheitszeichen bzw. Reservoir für Krankheitserreger)
(Salmonellen, Campylobacter, EHEC, Shigellen, ...)



Sekundäre Kontamination :

- Verunreinigung während Gewinnung des Lebensmittels durch Schmierinfektion, durch unsaubere Gerätschaften, mangelnde Hygiene, ungenügende Sorgfalt, ...
(alle Erreger möglich: Darmbakterien, Clostridien, Staphylokokken)
- mit Krankheitserregern kontaminierte Lebensmittel
- Lebensmittelvergiftung (durch Toxine)



Für verschiedene lebensmittelverderbende Organismen ist der **minimale a_w -Wert** bekannt !

Unterhalb dieses Wertes ist das Wachstum und die Toxinbildung gehemmt oder verhindert.

Bakterien , z. Bsp.:	Minimaler a_w -Wert
<i>Staphylococcus aureus</i> :	0.86 a_w
<i>Clostridium botulinum A</i> und <i>Escherichia coli</i>	0.95 a_w
<i>Salmonella</i>	0.92 a_w
Schimmelpilze , z. Bsp.:	
<i>Aspergillus flavus</i> :	
Produziert Toxin oberhalb 0.83 a_w , aber wächst nicht unterhalb	0.78 a_w .
Pilze, weitere Schimmelpilze oder Hefen wachsen bis aber nicht unterhalb.	0.60 a_w .

Wachstum und Vorkommen verschiedener Bakterien

	Fleisch	Milch	Geflügel	Ei	Fisch	Früchte & Gemüse
Salmonellen	■	■	■	■		■
Pathogene E. coli	■	■				■
Campylobacter		■	■			
Y. enterolytica	■		■			
C. perfringens	■		■			
C. botulinum	■				■	■
L. monocytogenes	■	■	■		■	■
Vibrio sp.					■	■
S. aureus	■	■	■			

Aw-Bereich von Lebensmitteln und Mikroflora

a_w -Bereich	Lebensmittel	Mikroorganismen
> 0.98	Frisches Fleisch Frischer Fisch Frische Früchte & Gemüse	Pseudomonas, Escherichia, Proteus, Shigella, Bacillus, Clostridium perfringens
0.92 – 0.98	Würste Käse Brot Fruchtsaftkonzentrat	Salmonella, C. botulinum, Lactobacillus, Pediococcus, einige Hefen und Schimmelpilze

Aw-Bereich von Lebensmitteln und Mikroflora

a_w -Bereich	Lebensmittel	Mikroorganismen
0.92 – 0.87	Fermented Würste, Biskuit, Käse, Margarine	Viele Hefen (Candida, ...) Micrococcus
0.87 – 0.80	Fruchtsaftkonzentrat, Kondensmilch, Schokoladensirup, Mehl, Fruchtkuchen, Schinken	Meisten Schimmelpilze, Staphylococcus aureus, meisten Saccharomyces, Dabaryomyces

Aw-Bereich von Lebensmitteln und Mikroflora

a_w -Bereich	Lebensmittel	Mikroorganismen
0.80 – 0.60	Trockenfrüchte Gewürze Cerealien Nüsse	Xerophile Schimmelpilze (Aspergillus candidus, ...) Osmophile Hefen
> 0.60	Süßwaren Honig Nudeln Ei – und Milchpulver Gebäck, Kekse, etc.	Kein mikrobiologisches Wachstum, gewisse Organismen können lebensfähig bleiben

AGENDA

1. Definition der Wasseraktivität
2. Hürdentechnologie
3. Wachstum von MO
4. Messung der Wasseraktivität
5. Sorptions Isotherme
6. Novasina Produktelinie

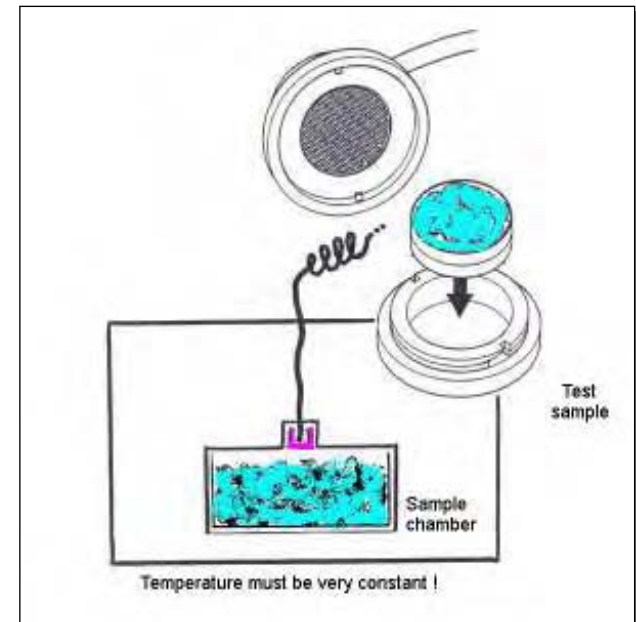


Bestimmung der Wasseraktivität

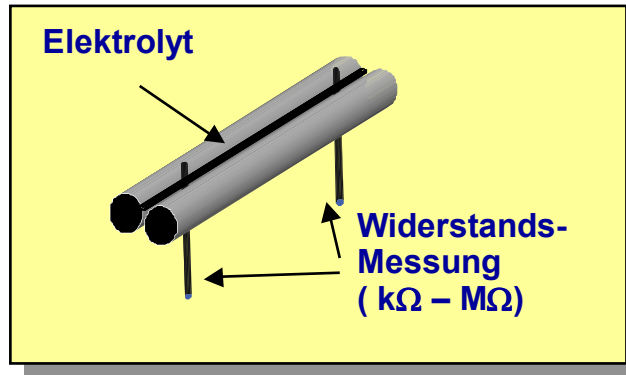
Die „Offline“ Messung

In einer geschlossenen Messkammer beginnt die Probe das kleine Luftvolumen im oberen Teil der Kammer zu be- oder entfeuchten, bis das **Feuchtegleichgewicht** eingestellt ist. Dieses entsteht aufgrund der „Wasserdampf-Partialdruck-Differenz“ zwischen Probe und Luft.

Die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist stark abhängig von der Beschaffenheit der Probe.



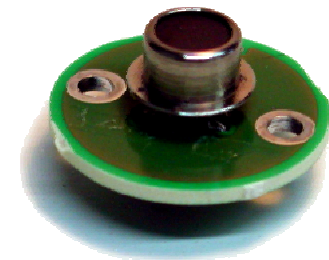
Das Feuchte Messelement die Resistive-Elektrolytische Messzelle



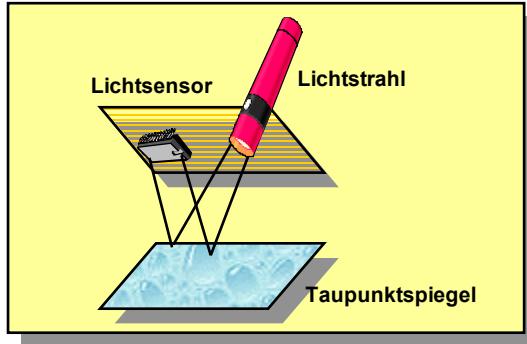
Funktion :

Flüssigkeitselektrolyt wechselt den Leitwert wenn die Feuchtigkeit in der Umgebung ändert !

- Direkte Messung des a_w -Wertes
- Nahezu Hysterese-frei über gesamten Bereich
- Genauigkeit $0.003a_w$ (0.3%rh)
- Messbereich = $0.03a_w$ bis $1.00a_w$
- exzellente Reproduzierbarkeit von $0.002a_w$ (0.2%rh)
- Einfache Kalibration des a_w -Systems mittels gesättigter Salzlösung



Taupunktspiegel - Messmethode

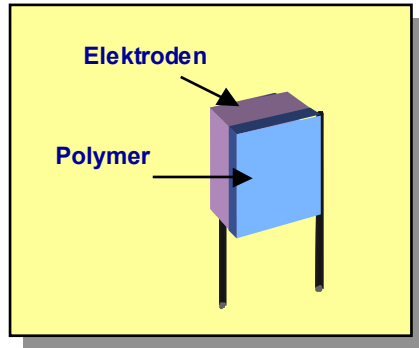


Funktion :

Optische Bestimmung der Kondensation
mittels Spiegeltemperatur

- Benötigt viel Elektronik und Kontrollgeräte
- Keine einfache Bedienung und Pflege (tägliche Spiegelreinigung)
- Indirekte Messmethode; das Resultat wird erhalten durch die **Berechnung** von a_w mit dem Taupunkt und der Proben temperatur
- Enorme Messfehler entstehen durch flüchtige Stoffe (z.B. **Alkohole!**) aber auch durch die Oberflächenfarbe der Probe und die Struktur, welche die infrarot Oberflächentemperaturmessung beeinflussen
- Resultate sind teilweise **zu schnell berechnet**, somit ist empfehlens-wert Messungen zu wiederholen

Das Feuchte Messelement die Kapazitive Messung

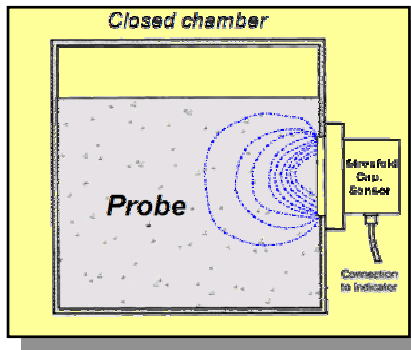


Funktion :

Änderung der Kapazität (Resonanzfrequenz)
mit steigender Luftfeuchtigkeit !

- Einfach zu Handhaben
- Schneller Messwert in Bereich von (+/- 0.04-0.05 a_w) des Endwertes
- Direkte Messung von RH, mit einem physikalisch gegebenen Hystereseeffekt von min. 1.5%rh (+/-0.015 a_w)
- “zweiter Sorptionseffekt” im oberen Bereich: Absorption von zusätzlichen Wassermolekülen, was zu einem höheren Messwert führt
- Problematisch auf chemische Kontamination

Kapazitive Streufeld Messung (aw-Kryometer)

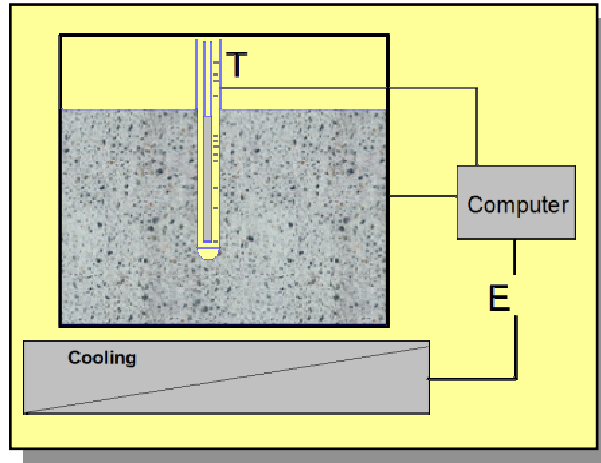


Funktion :

Kapazitätsänderung eines Streufeld Sensors durch Wasser in einer Probe

- Einfach zu handhaben
- Max. Eintauchtiefe von wenigen cm!
- Genau und nicht beeinflusst durch flüchtige Stoffe
- Limitierter aw-Bereich ($>0.80 \dots 1.00 a_w$)
- Robuste Konstruktion
- Justierbarkeit

Gefrierpunkt Bestimmung (aw-Kryometer)



Funktion :

Genaue Bestimmung des Abfalls des Gefrierpunktes bezüglich reinem Wasser

- Einfach zu handhaben
- Genau und nicht beeinflusst durch flüchtige Stoffe
- Limitierter aw-Bereich ($>0.90aw$)
- Kleins Probevolumen
- aw-Wert wird bei Gefriertemperatur erhalten, das Resultat wird dann auf $25^{\circ}C$ berechnet.

Gesättigte Salzlösungen

Die gesättigten Salzlösungen können über mehrer Jahre, so oft wie gewünscht, zur Überprüfung und Kalibrierung von Wasseraktivitäts-Messgeräten, verwendet werden.

Vorteile von gesättigten Feuchtstandards :



- einfaches Handling
- Lange Haltbarkeit der Standards
- Einfache Kontrolle der Lebensdauer



Probenvorbereitung

Eine spezielle Probenvorbereitung ist **nicht notwendig**, jedoch grosse Proben sollten in kleinere Stücke geschnitten werden: ein Volumen von 8...15ml (ccm) ist ausreichend. Das Zerdrücken oder Vermahlen kann abhängig vom Produkt Änderungen des a_w -Wertes zur Folge haben, somit ist das manuelle Zerschneiden und sofortiges Testen die sicherste Methode.

Multikomponente Produkte können eine **sehr lange Zeit** brauchen, um den endgültigen a_w -Wert zu erreichen (mehrere Tage oder sogar Wochen!). Es ist somit empfehlenswert die verschiedenen Komponenten zu separieren und diese einzeln zu messen.



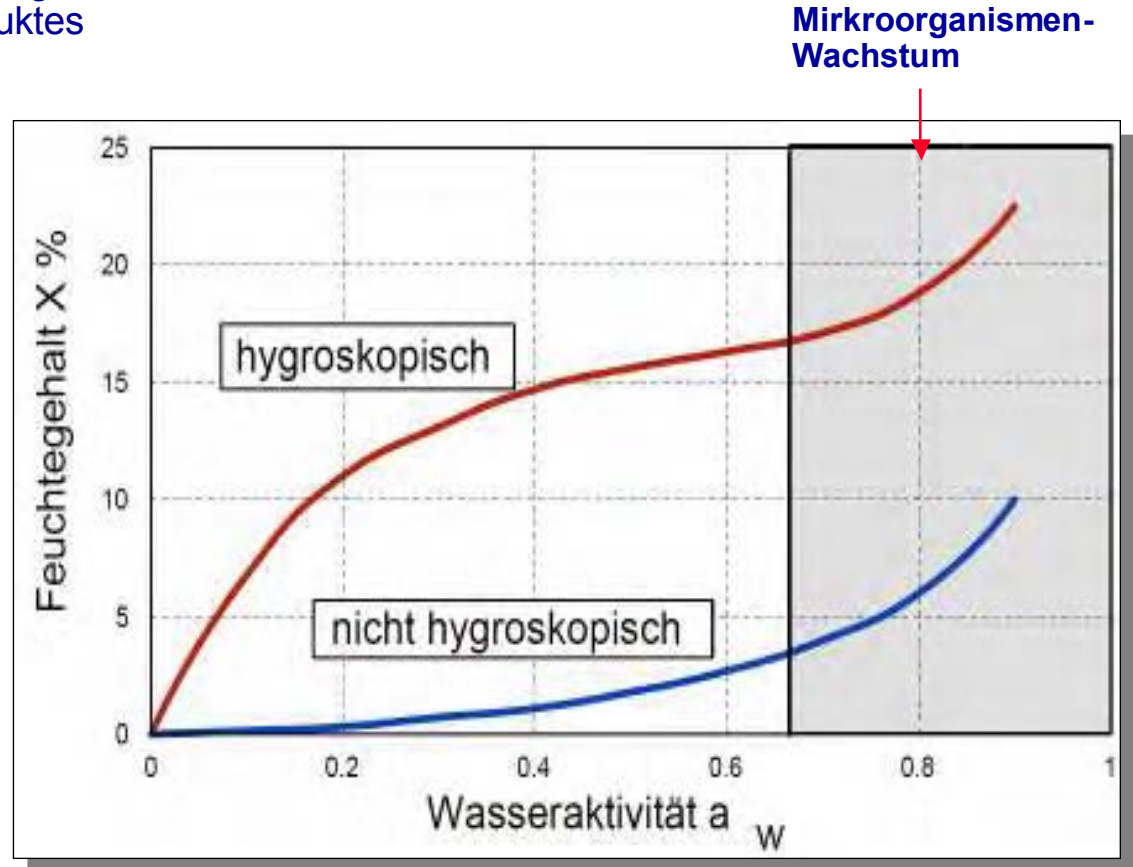
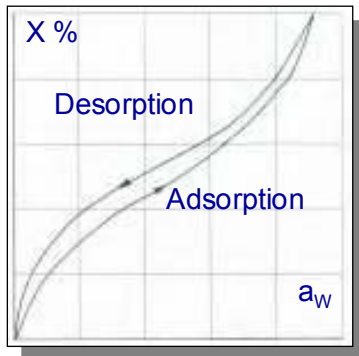
AGENDA

1. Definition der Wasseraktivität
2. Hürdentechnologie
3. Wachstum von MO
4. Messung der Wasseraktivität
5. Sorptions Isotherme
6. Novasina Produktelinie



Aufnahmen der Sorptions-Isotherme

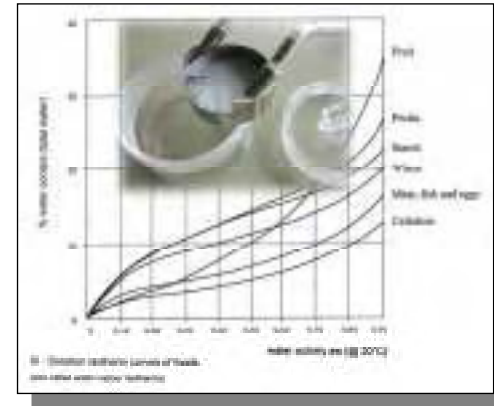
- Beziehung zwischen Wassergehalt und Wasseraktivität eines Produktes
- Produktspezifisch und abhängig von Temperatur
- Desorptions – oder Adsorptionsisotherme (Hysterese)



Aufnahmen einer Sorptions-Isotherme

Mit dem neuen aw -Messinstrument
LabMaster-aw ist es möglich eine
Sorptionsisotherme (SI-Kurve)
aufzunehmen, dank

- Temperaturstabilisierter Messkammer
+/- 2K
- Temperaturbereich 0°C ... 50°C
- 7 Novasina Feuchtstandards



AGENDA

1. Definition der Wasseraktivität
2. Hürdentechnologie
3. Wachstum von MO
4. Messung der Wasseraktivität
5. Sorptions Isotherme
6. Novasina Produktelinie



LabMaster-aw



- Höchste Messgenauigkeit
($\pm 0.003 a_w$)
- Hoch präzise, temperaturkontrollierte Messkammer
- Grosser Messbereich
 $0.03a_w$ bis $1.00 a_w$
- Einzel- oder Multikammer
Version (1 LabMaster und max. 9 LabPartner)
- Vorkonditionier-Kammer
- Grosses, hintergrundbeleuchtetes LC Display
- Einfache Pflege und Bedienung
- 6 bis 7 mögliche Kalibrationspunkte (mit Novasina SC Standards)
- Weiter Temperaturbereich
($0 \dots 50^\circ\text{C}$ und Genauigkeit : $\pm 0.2^\circ\text{C}$)
- SI Set zur Messung der Sorptionsisotherme erhältlich



Messung der Wasseraktivität von Proben in der Lebensmittelindustrie, Pharmazie und Kosmetik

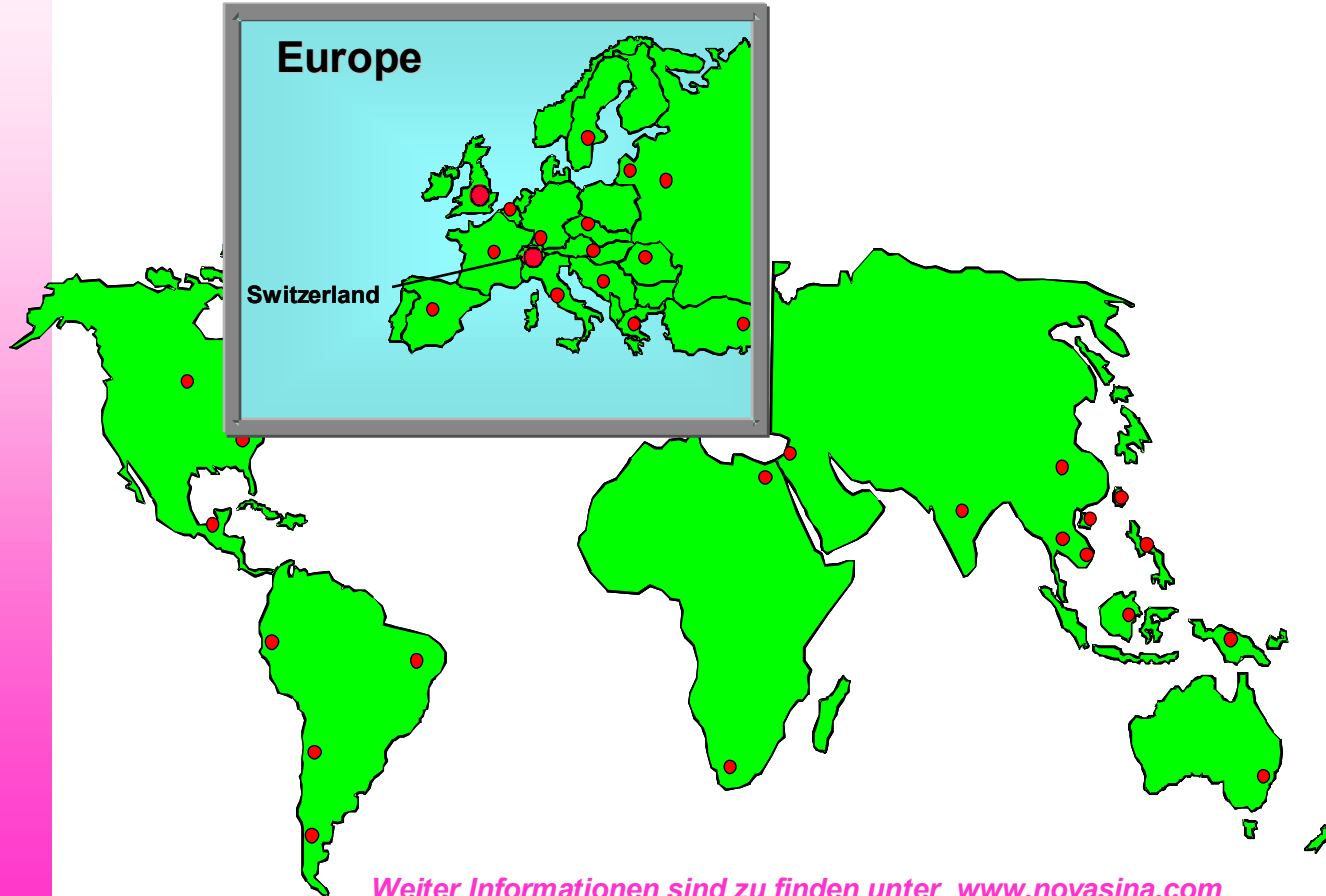
a_w

Produkte:

- **LabMaster-aw / LabPartner-aw**
- **AW LAB set H / M**
- **MS1 set AW / M / AM / AMS**



Internationale Vertretungen :



weltweit

- | | |
|------------|--------------|
| Argentina | Israel |
| Australia | Italy |
| Austria | Japan |
| Belgium | Korea |
| Brazil | Malaysia |
| Canada | Mexico |
| Chile | New Zealand |
| China | Norway |
| Columbia | Philippines |
| Czech Rep. | Poland |
| Denmark | Singapore |
| Egypt | Slovakia |
| England | South Africa |
| Finland | Spain |
| France | Sweden |
| Germany | Switzerland |
| Greece | Taiwan |
| Holland | Thailand |
| Hong Kong | Turkey |
| Hungary | USA |
| India | Vietnam |
| Indonesia | |
| Iran | |

Weiter Informationen sind zu finden unter www.novasina.com

Internationale Referenzen :

