# Optotransmitter Umweltschutz Technologie (OUT) e. V.

Abschlussbericht zum Forschungs- und Entwicklungsprojekt

# Entwicklung und Monitoring dynamischer Filterbettreaktoren zur Abluftbehandlung

Kurzbezeichnung des Teilprojektes:

## Entwicklung eines Biofilm-Sensors

**Förderkennzeichen:** KF0572401RH7

**Projektlaufzeit:** 01.02.2008 – 31.01.2010

**Forschungseinrichtung:** Optotransmitter Umweltschutz Technologie e. V.
Köpenicker Straße 325, Haus 201
12555 Berlin

Tel.: +49 30 65 76 26 71
Fax.: +49 30 65 76 26 72
email: info@out-ev.de

**Projektleiter:** Dr. Adrian Mahlkow

**Kooperationspartner:** BioSal® Anlagenbau GmbH
An den Angerwiesen 6
D-04651 Bad Lausick

Gercid GmbH
Köpenicker Str. 325, Haus 116
12555 Berlin

Institut für Neuwertwirtschaft
Dr.-Bergius-Str. 19
06729 Tröglitz

## 1. Aufgabenstellung

Zielstellung ist die Entwicklung neuartiger dynamischer Filterbettreaktoren mit multifunktionellen und filtrationsaktiven Trägerstoffen. Dazu ist ein neuartiger optischer Sensor zu entwickeln. der erstmals ein zerstörungsfreies Monitoring der Entwicklung und Maturation des Biofilms an definierten Orten des Reaktors ermöglicht.

## 2. Abrechnung der Arbeitspakete

***AP 1: Fluoreszenzuntersuchungen*** (LZ: 01/08 - 06/08)

Um klar optische Signale von biologischen Substanzen identifizieren zu können, wurden zunächst alle Materialien untersucht, die apparativ bedingt im Strahlengang vorhanden sind. Glas für das Sichtfenster und Wasser als allgegenwärtiges Medium zeigen charakteristische Signaturen im Anregungsspektrum. Zudem ist die genaue Charakterisierung des wässrigen Mediums in einem fest bestimmten Reagenzglastyp wichtig, um auch schwache optische Spuren sicher auf die Proben zurückführen zu können.

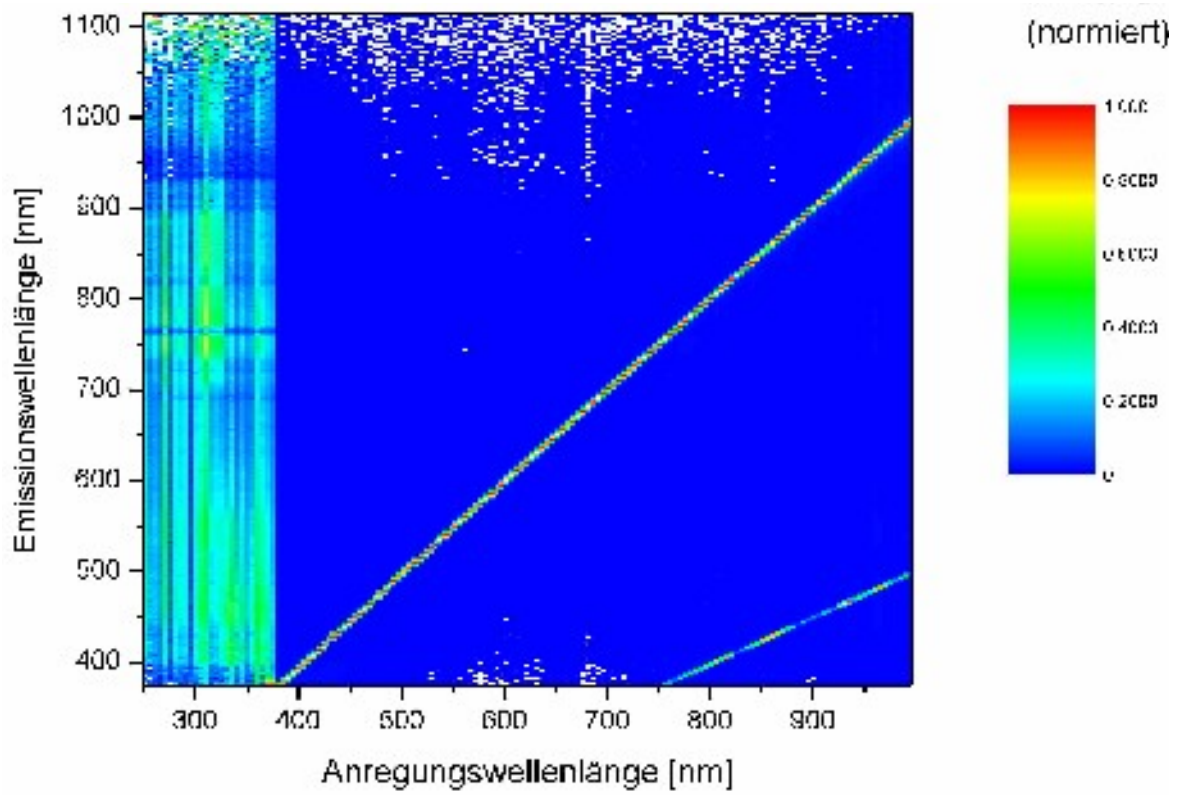



*Abb. 1: Anregungsspektrogramm für ein leeres Reagenzglas Pyrex 25 mit geschwärztem Außenboden.*

In dieses Reagenzglas wird von oben eingestrahlt und so die Probe komplett beleuchtet. Es befindet sich hängend in einer Ulbrichtkugel. So wird die gesamte Streu- und Fluoreszenzstrahlung aufgefangen. Abb. 2 zeigt exemplarisch die verwendeten Reagenzgläser. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 3 skizziert.

*Abb. 2: Probenbehälter*

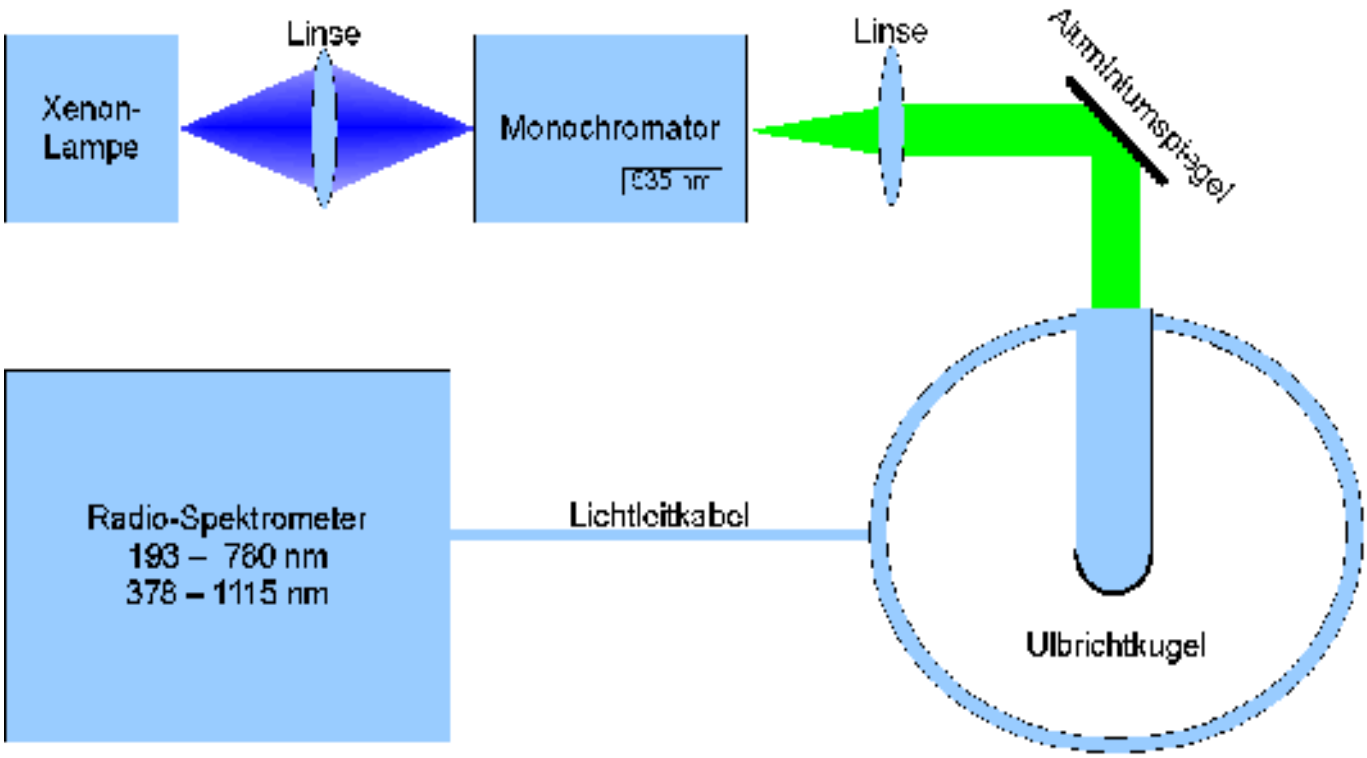



*Abb. 3: Das Licht einer spektral breiten Xenon-Hochdruck-Entladungslampe wird mit einem Monochromator auf einen 5 nm schmalen Bereich eingegrenzt. Diese Strahlung fällt über einen Spiegel in das offene Reagenzglas ein. Das Fluoreszenz- und Streulicht sammelt die Ulbrichtkugel und lenkt es auf ein Radio-Spektrometer zur Analyse.*

Durch das oben offene Reagenzglas fällt auch Strahlung auf bzw. in die flüssige Probe, für die normales Glas nicht transparent ist. Die Fluoreszenz ist zu geringeren Energien hin verschoben, d.h. zu längeren Wellenlängen. Ab 280 nm wird Glas durchlässig, seine Eigenfluoreszenz tritt vor allem unterhalb von 250 nm auf. Der Boden des Reagenzglases ist von außen geschwärzt. Dadurch wird die ohne Effekt durch die Probe tretende Strahlung direkt absorbiert und erhöht nicht den Streustrahlungsuntergrund. Innerhalb des Glases und der Flüssigkeit wirkt der Brechzahlunterschied zur umgebenden Luft wie eine Glasfaser und führt die Strahlung mehrmals durch die Probe. Streu- und vor allem Fluoreszenzstrahlung wird isotrop abgegeben. Dieses verlässt den Probenraum und wird von der innen weiß beschichteten Ulbrichtkugel gesammelt. Ein hoher Anteil dieser Strahlung tritt über das Lichtleitkabel in das Spektrometer ein und wird spektral aufgelöst vermessen.
Für ein komplettes Spektrogramm wird für jede Anregungswellenlänge zwischen 250 und 750 nm in 5 nm Schritten ein Spektrum aufgezeichnet. Bei geringer Streu- und Fluoreszenzstrahlung kann jeder dieser Schritte bis zu 2 × 7 × 60 Sekunden ( = circa 15 Minuten) dauern. Um das Messrauschen zu minimieren, wird das Spektrum 7 Mal ebenso wie eine Dunkelmessung mit identischer Dauer aufgenommen und gemittelt. Insgesamt werden für ein Anregungsspektrogramm 101 Einzelspektren aufgenommen. Die Gesamtdauer der Messung für eine Probe betrug bis zu 4 Werktage.

Die Abbildung 4 zeigt ein komplettes Anregungsspektrum für das System Reagenzglas (Pyrex GS25) mit gereinigtem Leitungswasser (4° dH):

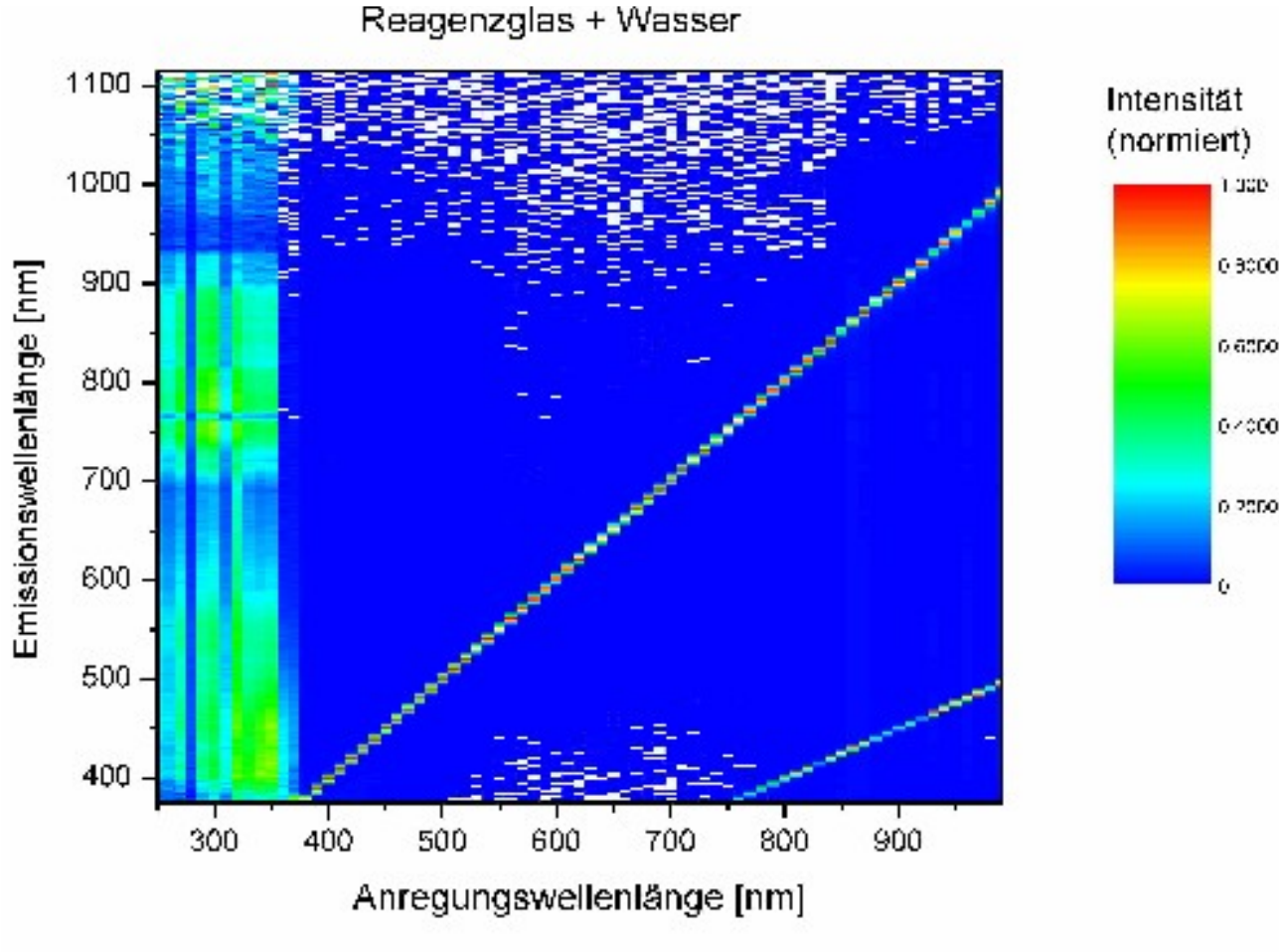



*Abb. 4: Fluoreszenz-Spektrogramm von Wasser*

Im Wellenlängenbereich unterhalb von 380 nm zeigt sich für Wasser eine klare Fluoreszenz bei zwei Wellenlängenbereichen: Eine breite Emission mit Schwerpunkt bei 420 und ein weiterer Bereich konzentriert bei den Wellenlängen 750 und 785 nm. Die vorliegende Messungen entstand an einem für den sichtbaren und nahen Infrarotbereich ausgelegten Spektrometer. Zwei weitere Messungen sind im UV-Bereich durchgeführt worden, um den möglicherweise wichtigen Bereich unterhalb von 350 nm besser zu charakterisieren. Zudem sind Messungen an gealterten Wasserproben vorgenommen worden. Zum einen konnte so ein höherer Härtegrad und das mögliche Wachstum von Biofilmen simuliert werden. Letztere Idee erfüllte sich nicht. Ohne eine entsprechende Impfung läßt sich das Wachstum von Biofilmen nicht initiieren. Dennoch zeigen die Ergebnisse einige Wellenlängenfenster auf, in denen nahezu untergrundfrei gemessen werden kann:

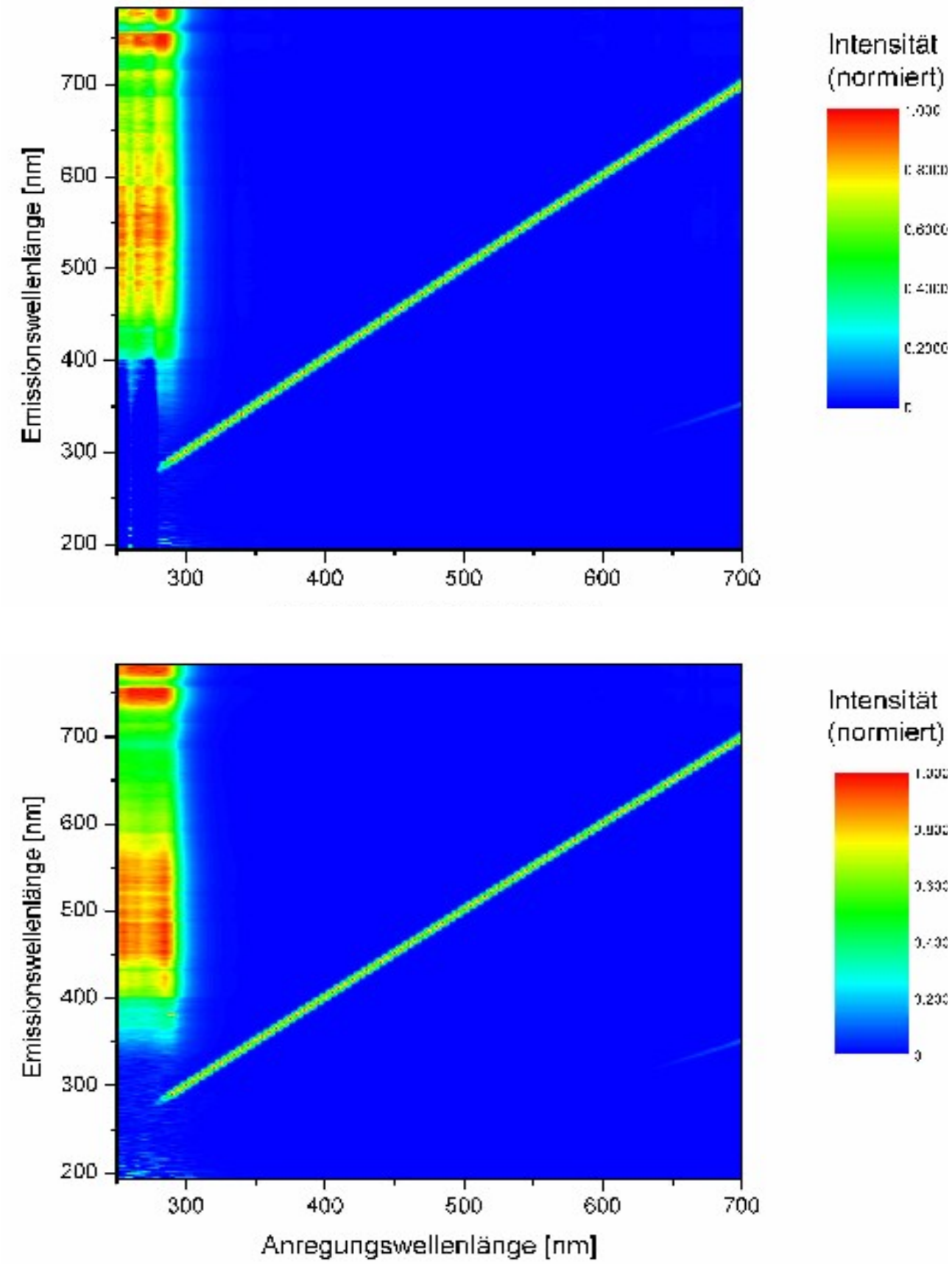



*Abb. 5: Komplettes Anregungsspektrum für Wasser nach einer Woche (oben) und drei Wochen (unten).*

Mit dem erhöhten Härtegrad des Wassers steigt die Akzeptanzbreite der Fluoreszenz. Bei der frischen Probe (Abb. 4) zeigt sich noch eine sehr selektive Anregbarkeit. Im Vergleich zur drei Wochen alten Wasserprobe erkennt man eine durchgängig fast gleichförmige Fluoreszenz für Wellenlängen zwischen 250 und 290 nm. Deutlich kann man auch die Transmissionskante des Reagenzglases bei 275 nm erkennen. Unterhalb dieser Wellenlänge wird kein Streulicht der von oben eingestrahlten, anregenden Strahlung gemessen.

Bevor weitere Proben vermessen wurden, sind anhand von Wasser und an einem Freistrahlaufbau ohne jede Probe die Genauigkeit der Wellenlängen analysiert worden. Damit kann eine Anregungs- und Absorptionswellenlänge genau spezifiziert werden. Durch die leicht asymmetrische Kurvenform des Monochromator ergibt sich zudem ein Unterschied zwischen der dominaten und der Peak-Wellenlänge. Beide Daten helfen bei der Spezifikation der Anregungsquelle.

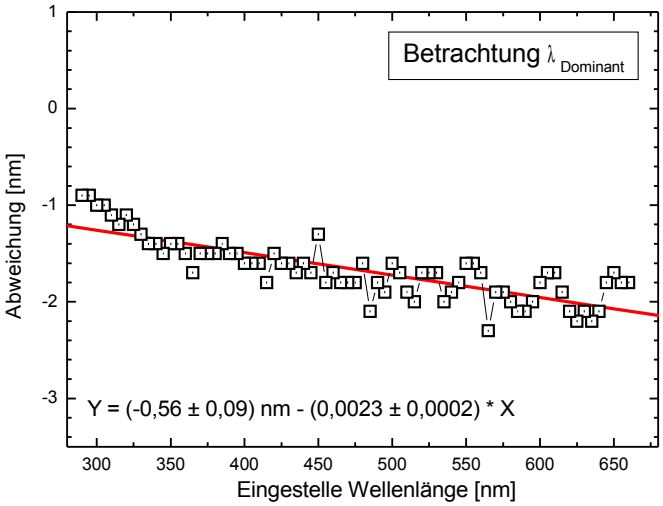



*Abb. 7: Abweichung zwischen am Monochromator eingestellter und spektral gemessener dominanter Wellenlänge.*

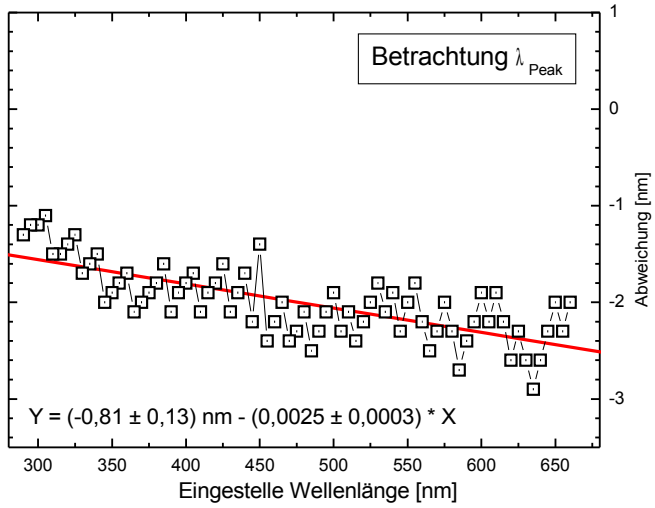



*Abb. 6: Abweichung zwischen am Monochromator eingestellter und spektral gemessener Peak-Wellenlänge.*

Die Abweichung ist über den gesamten Spektralbereich kleiner als 2,5 nm und damit weit kleiner als die normale Spezifikationsbreite für LED-Chargen.
Fluoreszenz hat in biologischen Systemen Abklingzeiten des optischen Signals im Bereich weniger Picosekunden bis zu maximal 10 Nanosekunden. Diese schnellen Transienten sind bei der Beleuchtung mit UVED viel kürzer als die Pulsanstiegszeiten der Lichtquellen. Daher kann man das Fluoreszenz-Signal als quasi sofort auftretend betrachten. Eine Diskriminierung von verschiedenen Materialien aufgrund unterschiedlicher Transienten ist somit ausgeschlossen. Alle Wellenlängenfenster, bei denen die Umgebung leuchten könnte, können nicht berücksichtigt werden. Im Vergleich zu Wasser und Glas mit einer sehr geringen Fluoreszenz (Abb. 4 und 5) zeigt sich für die Modellsubstanz Fluorescin eine sehr starke und charakteristische Emission im gelben Spektralbereich. Dieses Leuchten wurde über viele Dekaden der Substanz-Konzentration vermessen, um den optimalen Arbeitspunkt im Wellenlängenfeld auch bei sehr geringen Konzentrationen zu identifizieren.

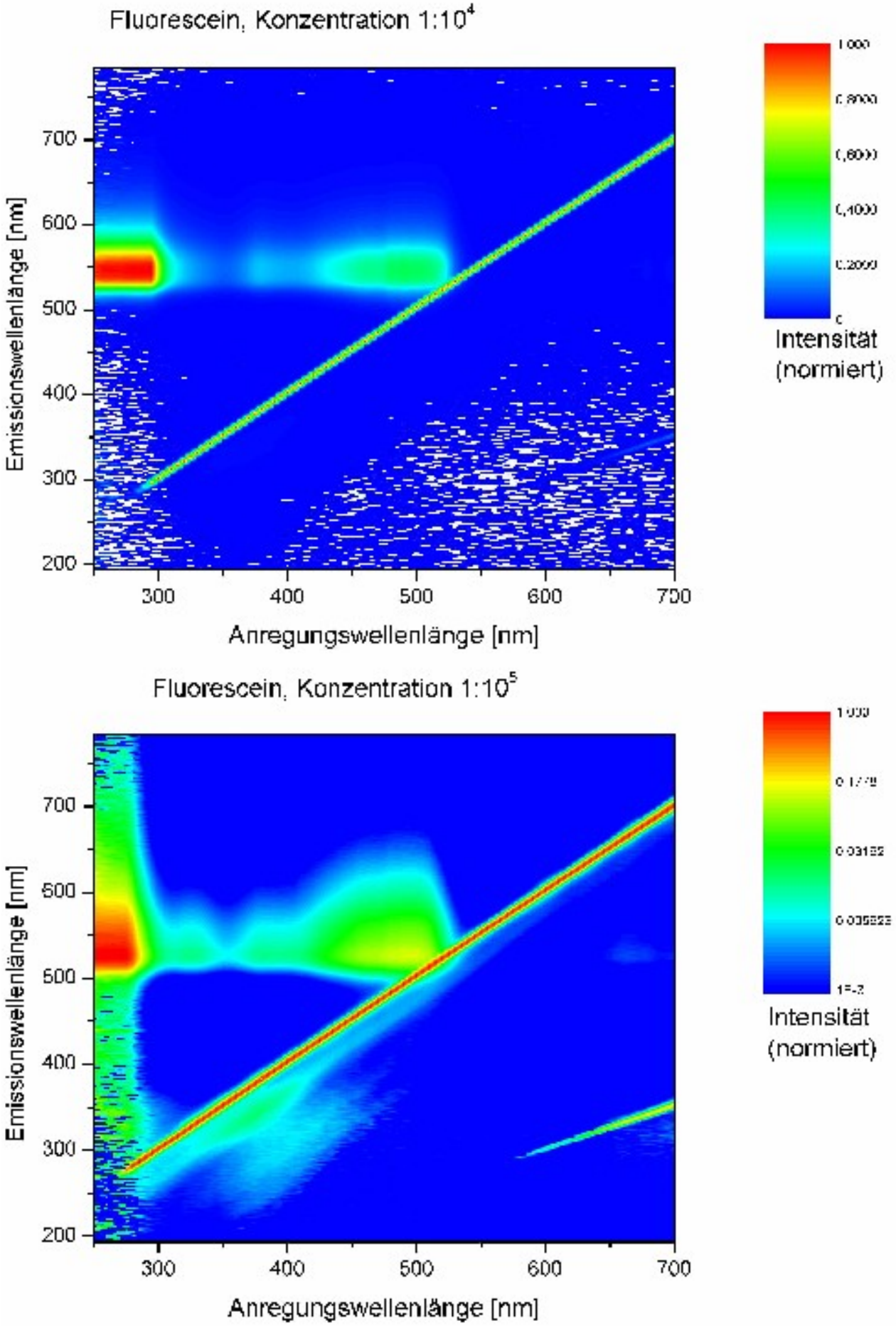
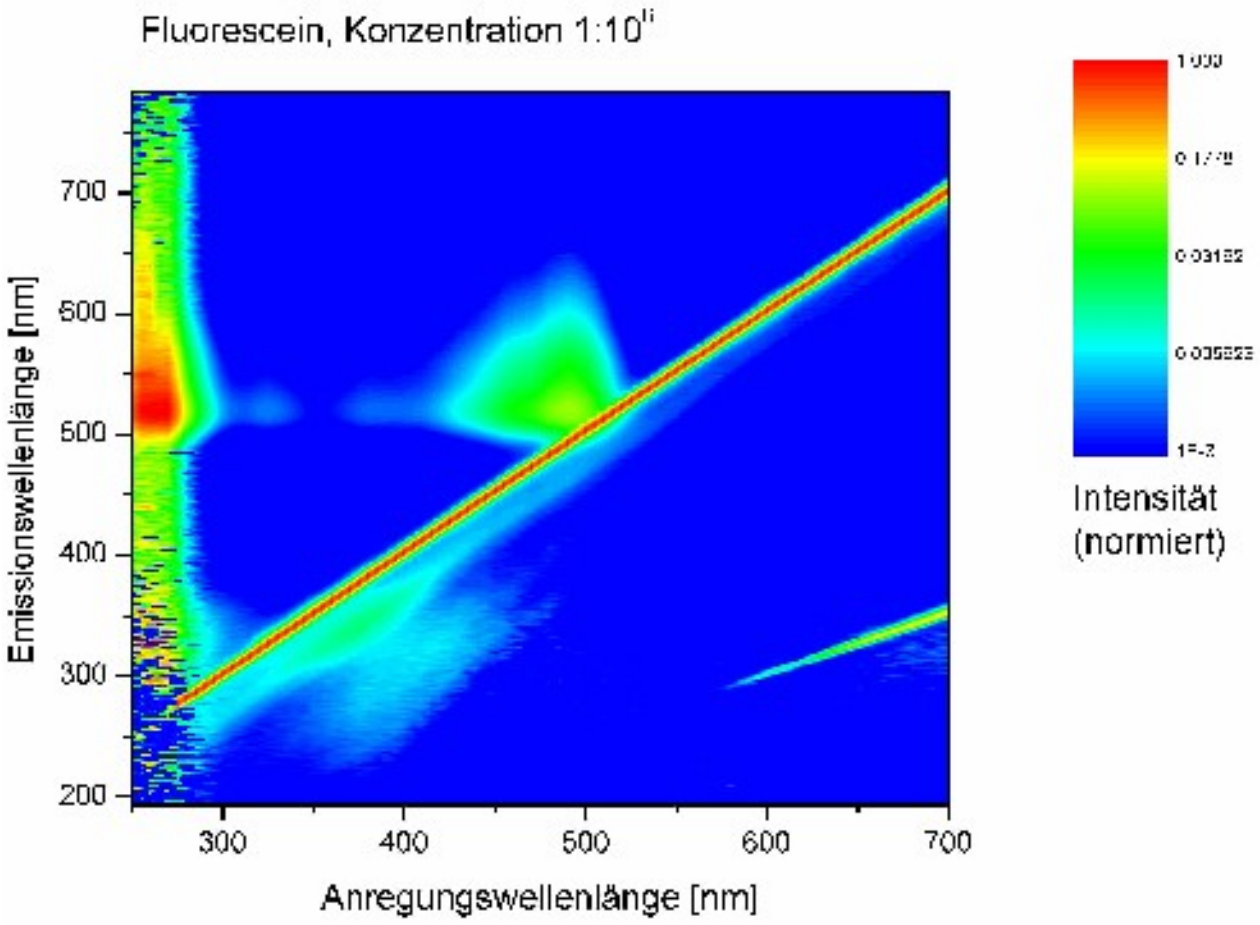



*Abb. 8: Anregungsspektrogramm für Fluorescin in Wasser. Oben eine Konzentration von $10^{-4}$, unten $10^{-5}$.*



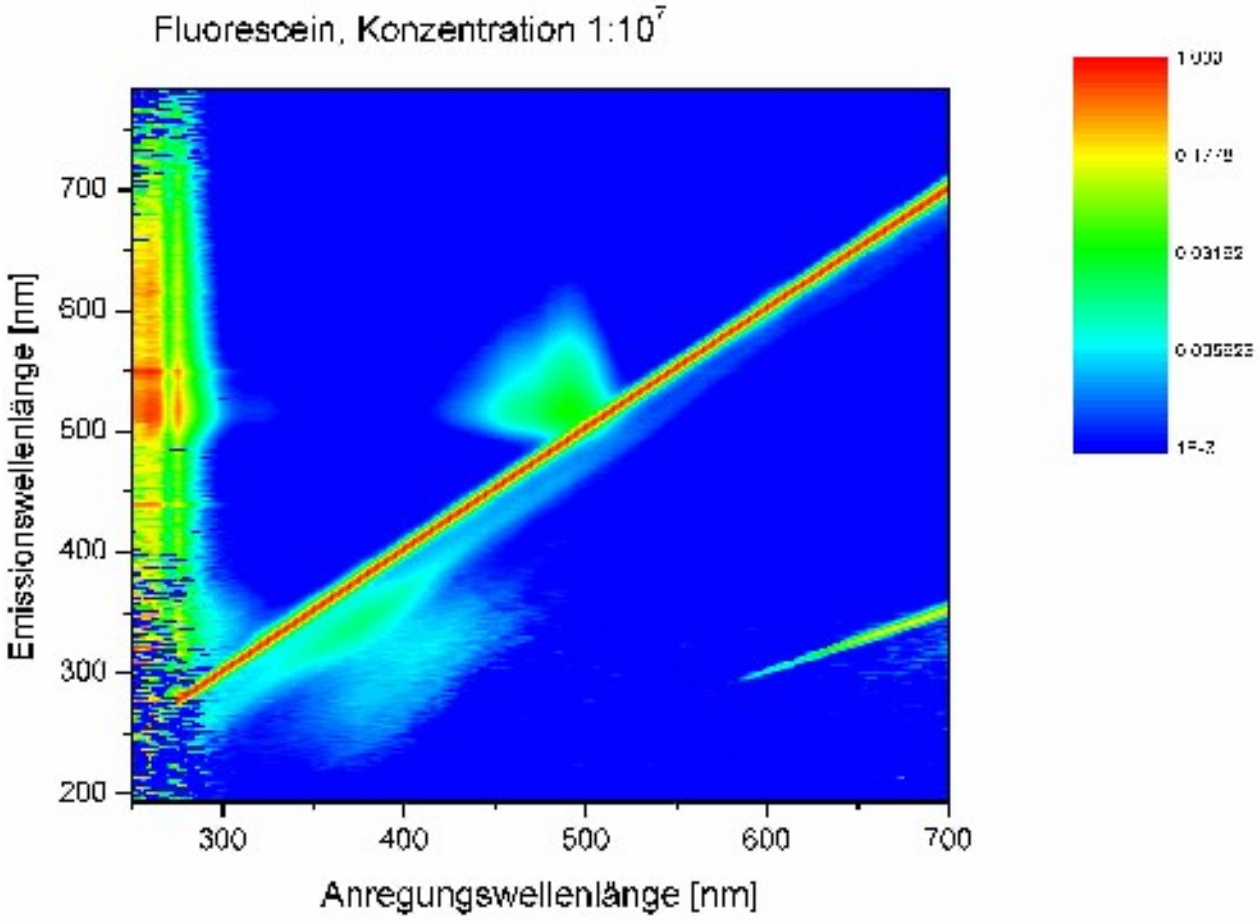




*Abb. 9: Anregungsspektrogramm für Fluorescein in Wasser. Oben eine Konzentration von $10^{-6}$, unten $10^{-7}$.*

Bei der höheren Konzentration erkennt man deutlich eine Eigenart des Fluorescin. Bei zu hohen Konzentrationen wird die Fluoreszenz gestört, es tritt eine starke Eigenabsorption auf und die Lösung leuchtet schwach. Bei stärkerer Verdünnung tritt ein deutliches Leuchten auf und erst bei hoch verdünnter Lösung reduziert sich die Fluoreszenz in der Intensität. Bei der Abbildung 8 (unten, auf Seite 6) erkennt man sehr deutlich die breite Fluoreszenz oberhalb von 500 nm. In Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge, variiert aber auch die spektrale Verteilung. Dies kann möglicherweise genutzt werden, um mit einer Anregung mit mehreren Wellenlängen zu differenzieren bzw. Fluorescin vom Untergrund zu diskriminieren. Bei geringen Konzentrationen wird der optische Arbeitsbereich kleiner. Sehr spezifisch ist der Bereich, der mit 495 nm angeregt wird und in spektral direkter Nachbarschaft auch emittiert. Hier sind aufwendige Filter notwendig, um diesen Arbeitsbereich zu nutzen. Die Spektralanteil bei kürzerer Wellenlänge als der Anregungswellenlänge sind durch Streulicht im Monochromator und im Spektrometer zu erklären. Die scharfe Verteilung bei der jeweils halben Wellenlänge ab 560 nm Anregungswellenlänge ist eine höhere Ordnung des im Monochromator verwendeten Gitters. Bei zukünftigen Messungen wird diese höhere Ordnung durch Kantenfilter zwischen Monochromator und Umlenkspiegel abgetrennt.
Bei einer Anregungswellenlänge von 270 nm ist ein Konzentrationsdiagramm aufgenommen worden, um die Linearität zwischen der Intensität und der Konzentration zu klären. Dieser Zusammenhang hat sich deutlich bestätigt:

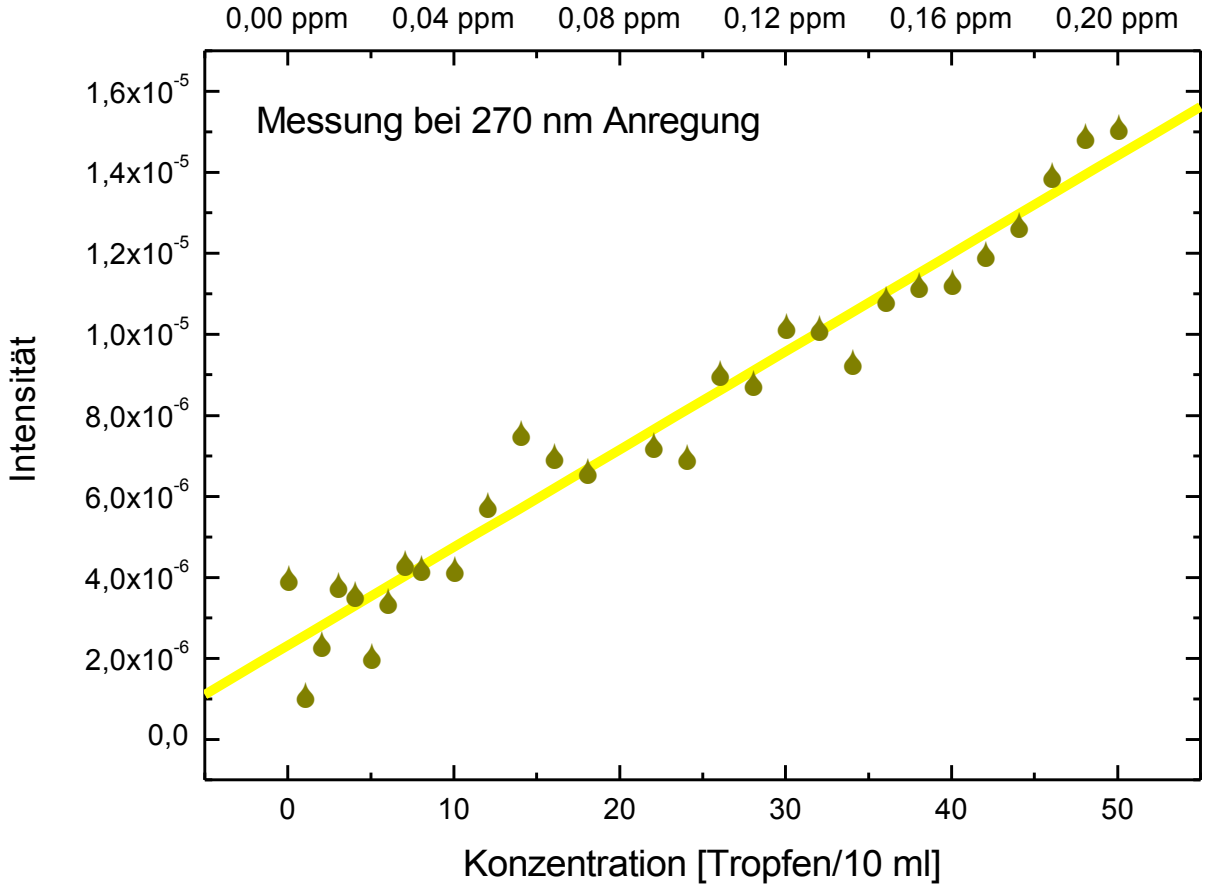



*Abb. 10: Intensität des Fluoreszenzsignales in Abhängigkeit von der Konzentration des Fluorescins in Wasser. Anregung bei 270 nm.*

Die Fluoreszenz bei Anregung mit 495 nm ist deutlich stärker, bei 270 nm gelangt jedoch kein Streulicht durch die Glaswandung, sondern nur Fluoreszenzlicht. Die integrale Messung ist dann sehr einfach und spezifisch auf das Nutzsignal mit einem Fotodetektor möglich.
Um die Qualität dieses optischen Arbeitsfeldes weiter zu validieren, sind Proben mit einer dem Biofilm sehr ähnlichen Polypeptid-Struktur untersucht worden. Als Modellsystem dient hier eine Belegung der Innenwandung mit einem dünnen Film (0,6 bis 1,0 mm) AgarAgar:

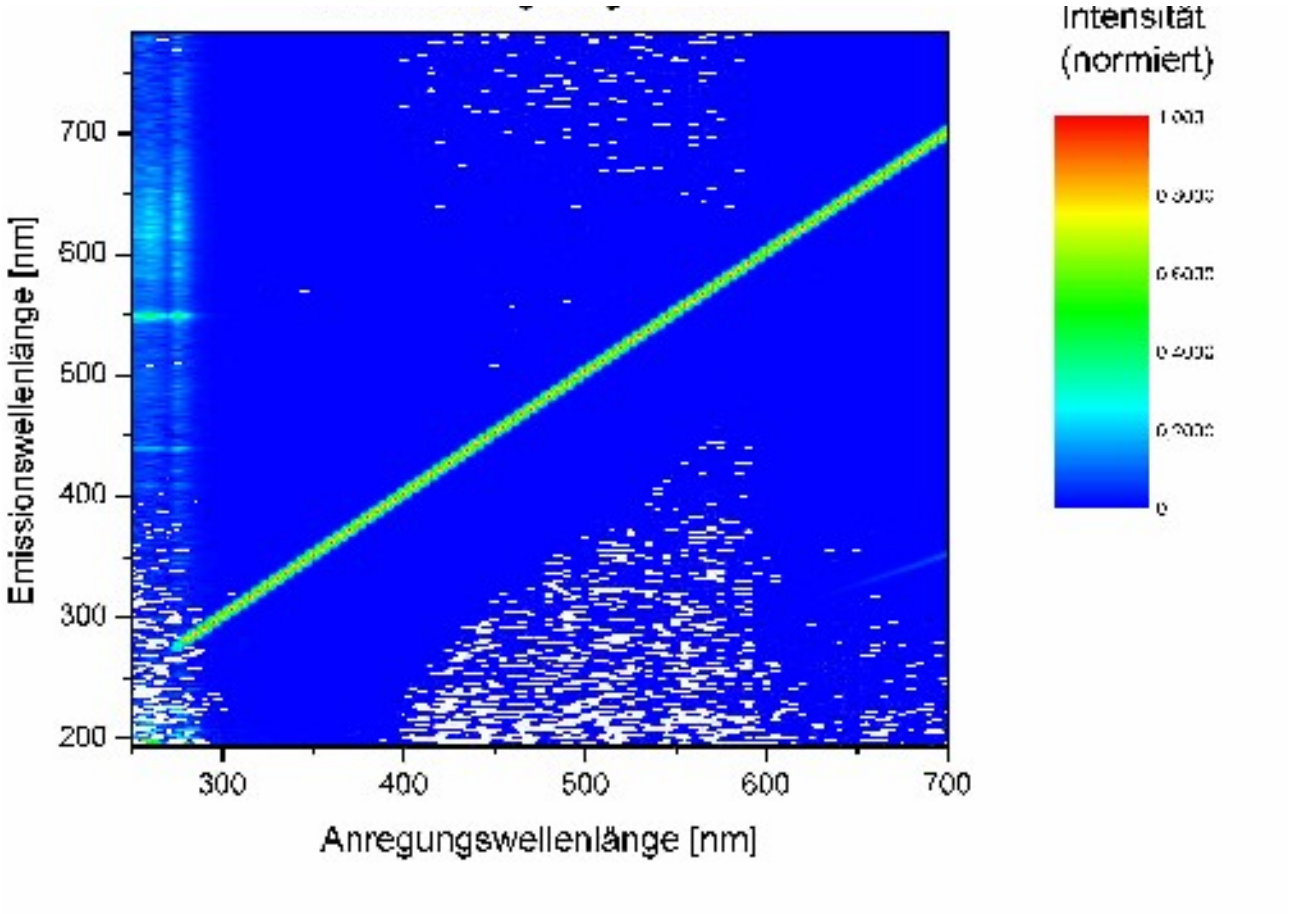
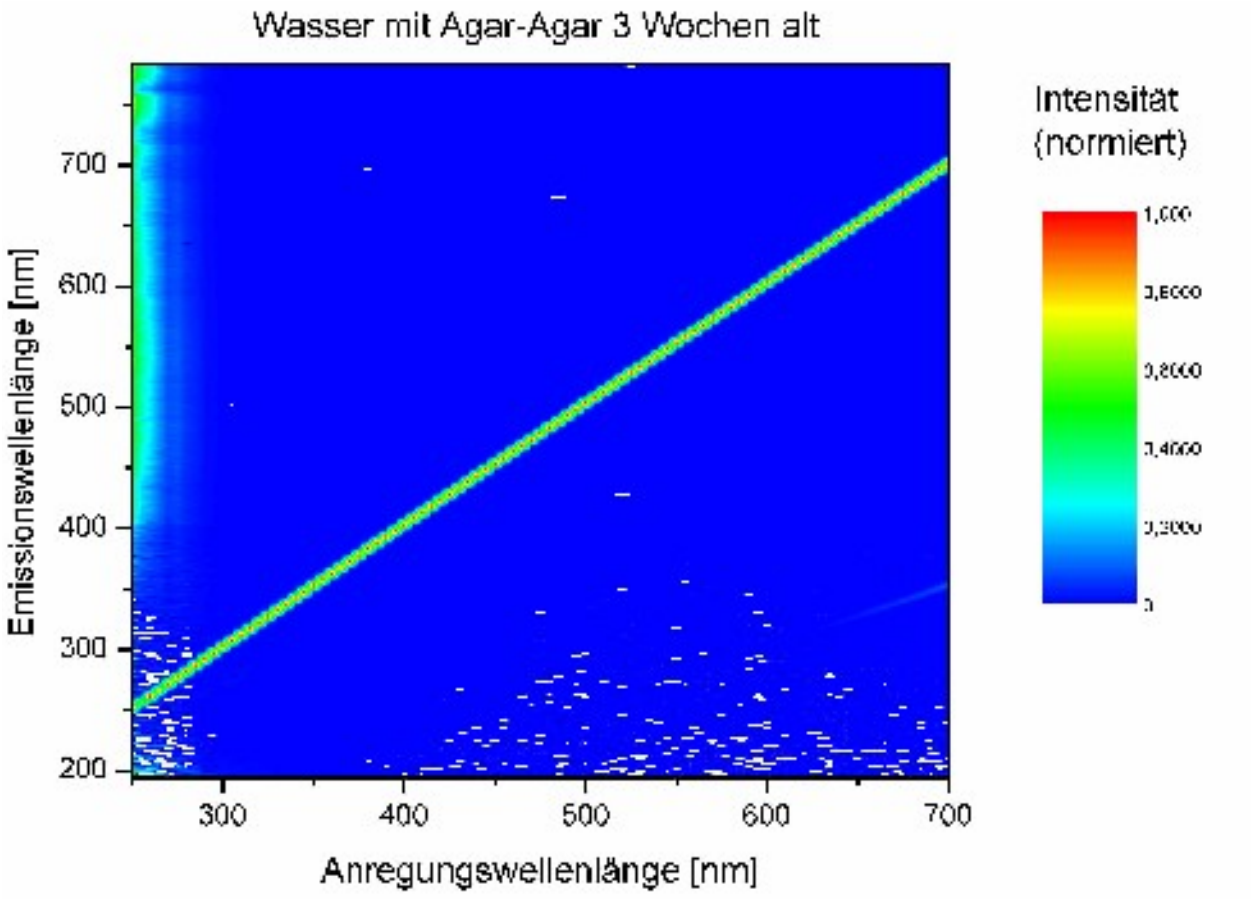



*Abb. 11: Anregungsspektrogramm einer frischen AgarAgar-Probe.*

Auch nach einer deutlichen Alterung von drei Wochen und einer wässrigen Umgebung im Reagenzglas zeigte sich keine Veränderung, d.h. es zeigte sich keine deutlichere Fluoreszenz. Besonders oberhalb von 280 nm findet sich keine Fluoreszenzanregung. Die Linien bei 550 nm und um 620 scheinen spezifisch für diese Substanz zu sein, das breite Leuchten bei Anregung mit 280 nm rührt vom Wasser her und überdeckt die spezifische Fluoreszenz. Bei einer stark gealterten Probe (8 Wochen) zeigt sich kaum noch die für die anfängliche Messung spezifische Charakteristika. Zudem ist hier eine neu programmierte Auswertetechnik zum Einsatz gekommen, mit der der bereits schwache aber immer noch die Normierung dominierende Streulichtpeak eliminiert werden kann. Dadurch kommen Streulichtanteile, die innerhalb des messenden Spektrometers entstehen und unterhalb der Winkelhalbierenden bei kürzeren Wellenlängen als die Anregung liegen, besser zum Vorschein. Diese werden aber nicht weiter beachtet, da sie gerätespezifisch sind.



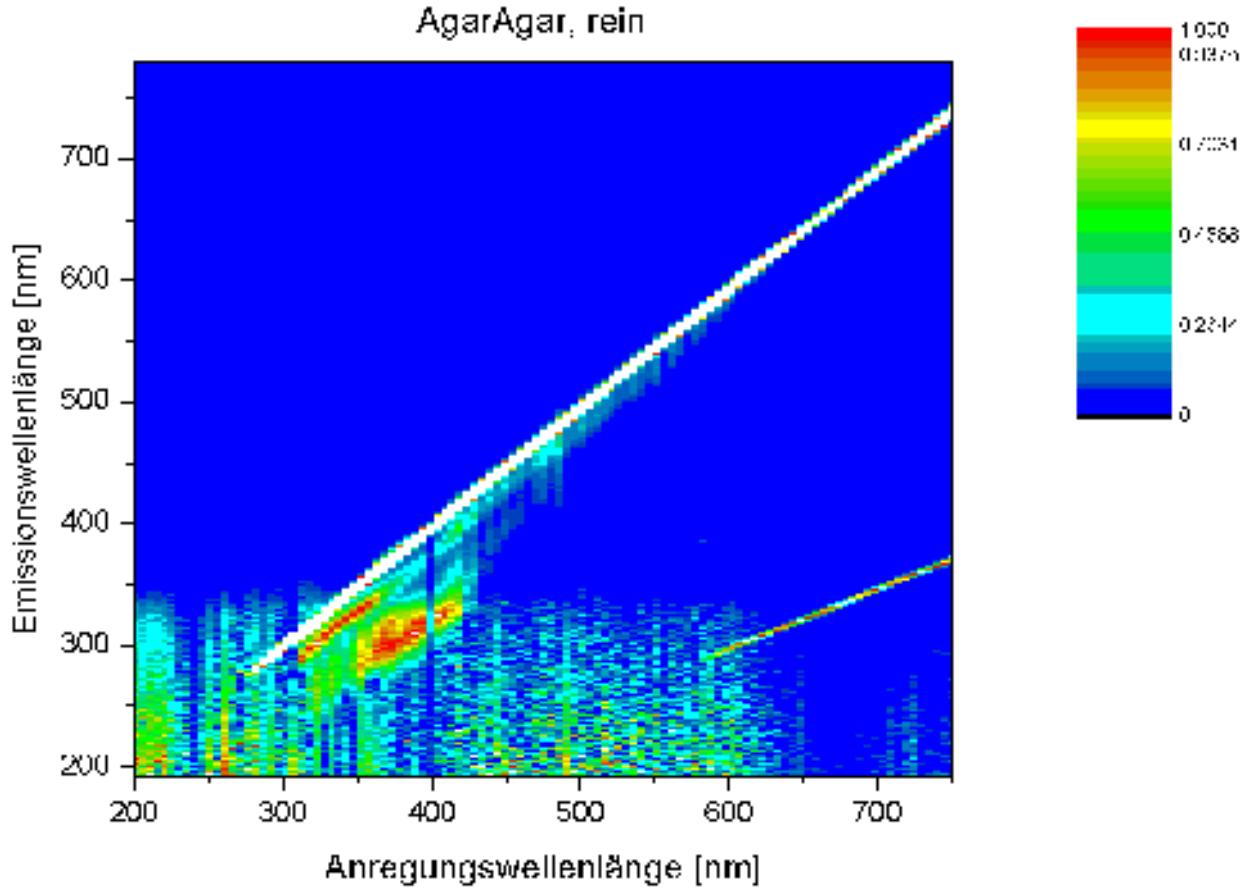




*Abb. 12: Drei Wochen alte mit Wasser (oben) und 8 Wochen alte AgarAgar-Probe ohne Wasser.*

Des Weiteren wurden Polysaccharid-Lösungen als Modellproben untersucht. Hier zeigt sich eine Stärke der Streulichtunterdrückung in der Auswertung ganz deutlich. Eine schwache Fluoreszenz der verwendeten Zucker-Lösung bleibt bei der klassischen Auswertung verborgen.

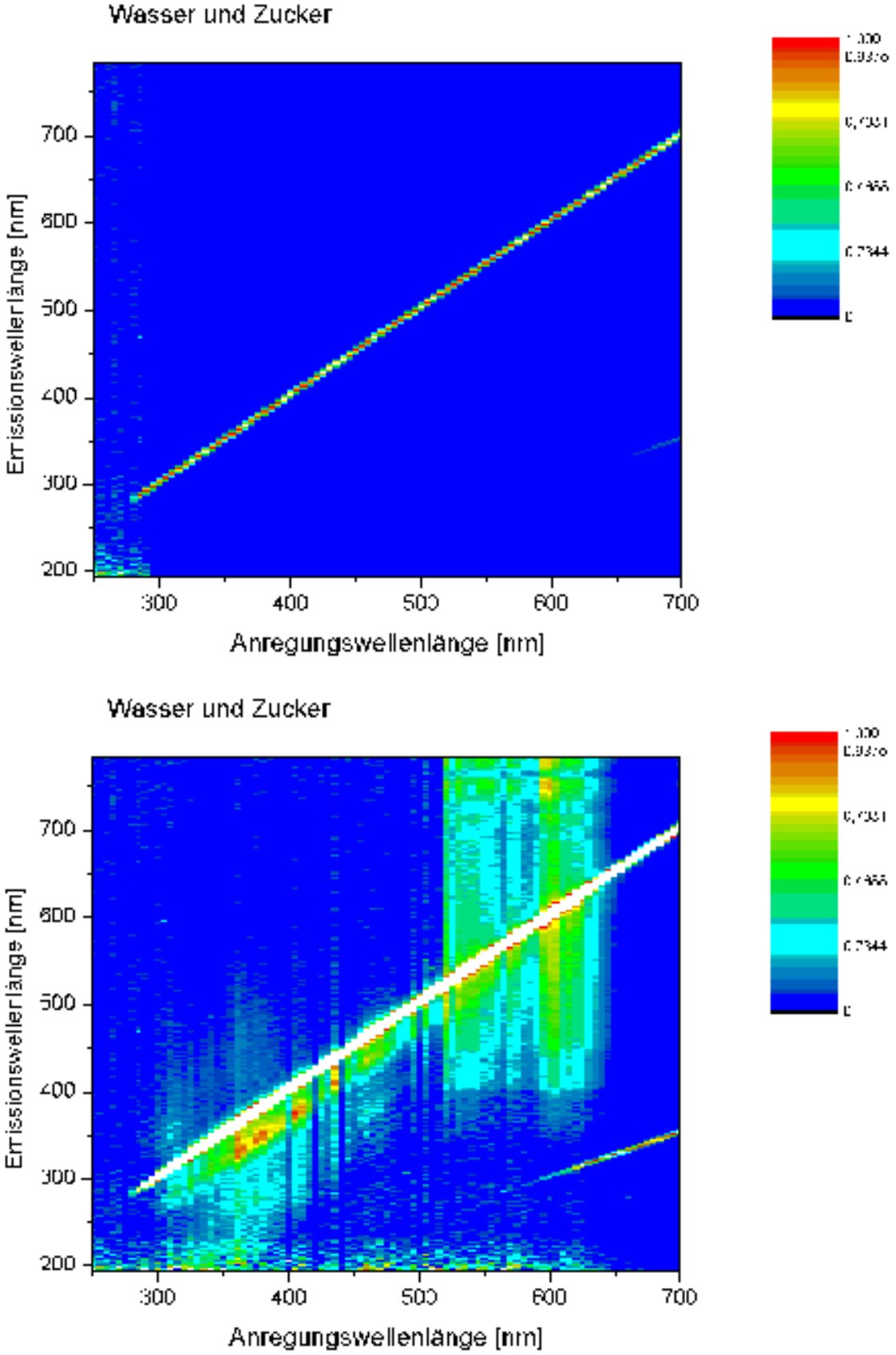



*Abb. 13: Anregungsspektrogramm für eine 1%ige Zuckerlösung in Wasser*

Deutlich erkennt man einen breiten Spektralanteil bei Anregungswellenlängen oberhalb von  520 nm. Durch die homogene Form auch bei höheren Energien als der Anregungswellenlänge kann hier von temporären Fremdlicht ausgegangen werden. Der Spektralverlauf ist der Xenon-Lampe ähnlich.
Wichtiger ist die schwache Fluoreszenz bei Anregung mit 310 nm und einem Leuchten um 350 nm. Die Vermessung von Biofilmproben zeigen einige dieser Eigenschaften der Modellsubstanz-Proben.

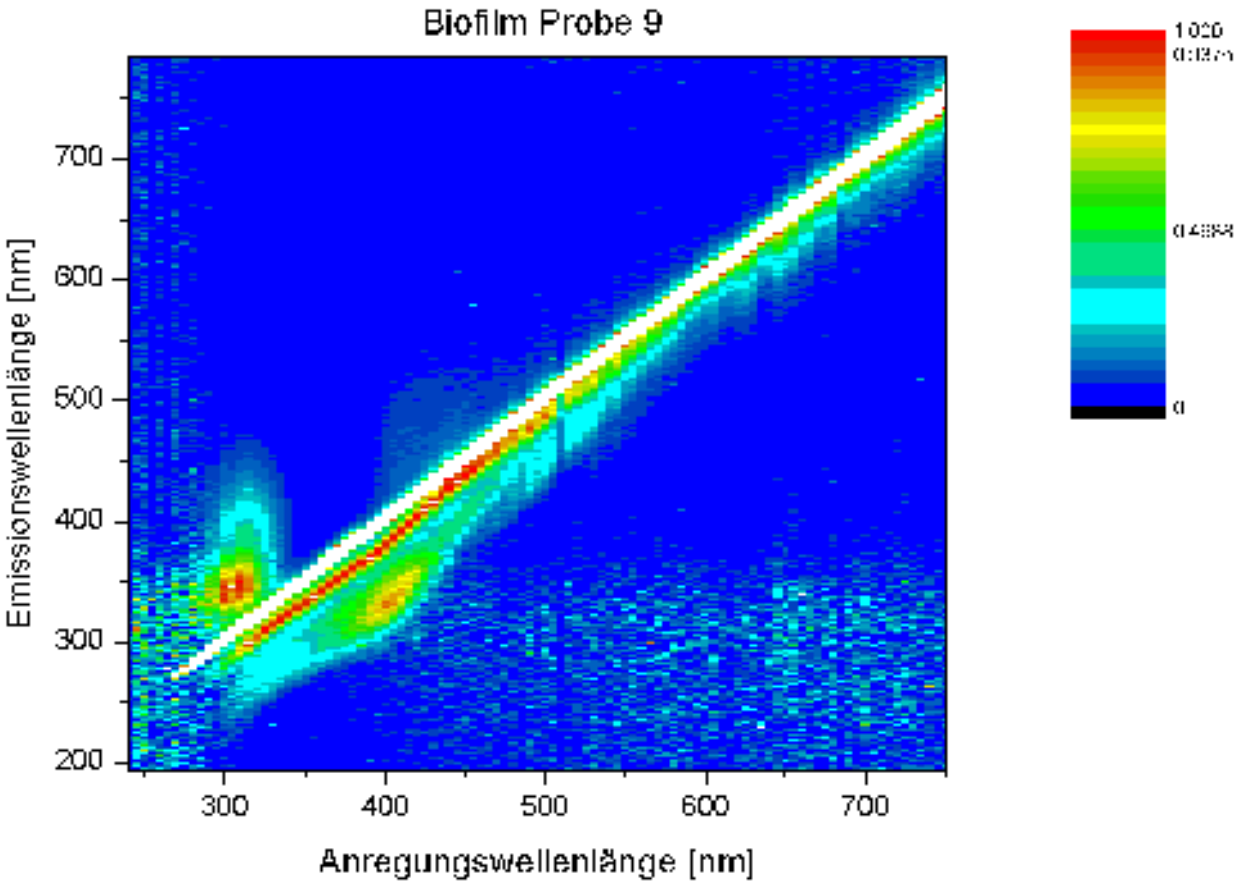



*Abb. 14: Anregungsspektrogramm für die Probe 9 eines im Umlaufverfahren gewachsenen Biofilms.*

Deutlich erkennt man die Fluoreszenz, die auch bei der Zuckerlösung auftrat. Weniger deutlich tritt die sich an die Anregungswellenlänge anschmiegende Fluoreszenz des Fluorescins hervor. Für einen gut funktionierenden Sensor kann sowohl der Arbeitsbereich von Fluorescin als auch eine Kombination mit dem Arbeitsbereich für Zucker gewählt werden. Im UV-Bereich liegen jedoch sehr viel mehr Fluoreszenzen. Der Bereich um 480 nm war bei den Materialproben nicht aktiv.

Wichtig ist auch die Tatsache, das die vom Projektpartner entwickelten Biofiltersubstrate nicht in dem interessanten Spektralbereich fluoreszieren. Die Untersuchungen an insgesamt drei verschiedenen Proben zeigten keine unangenehmen Überraschungen. Lediglich der Bereich der Polysacharide wird tangiert. Abbildung 15 zeigt das Anregungsspektrogramm für Probe 1 eines Biofiltersubstrats.

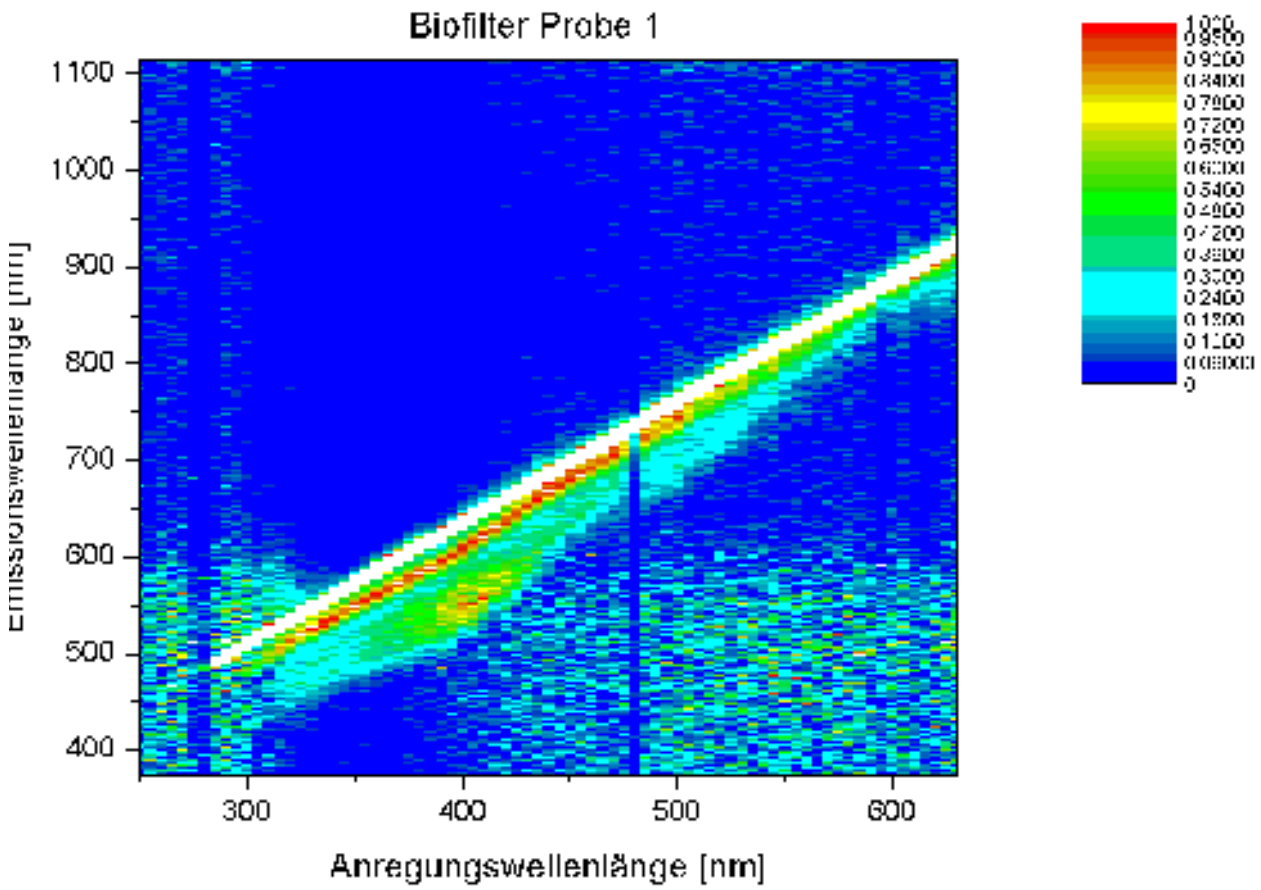



*Abb. 15: Anregungsspektrogramm der Biofilter Probe 1.*

**AP 2: Entwurf, Aufbau und Optimierung des *Sensors*** *(LZ: 03/08 - 10/08)*

Durch Umstrukturierung in der Branche sind während der Untersuchungszeit bisher verlässliche Zulieferer vom Markt verschwunden oder haben ihr Produktspektrum umgestellt. Besonders bei den wissenschaftlich orientierten Unternehmen, die im Bereich UV arbeiten ergaben sich viele Änderungen. Alle (!) als verwendbar getesteten Bauelemente sind abgekündigt worden und werden zum Teil von neuen Anbietern weiter vertrieben. Daher sind zahlreiche Nachuntersuchungen notwendig geworden, die die konkrete Auswahl der Sendedioden verzögert hat. Die nachfolgende Liste zeigt die in der ersten Auswahl untersuchten UVED und LED:

| Wellenlänge [nm] | Flussstrom [mA] | Flussspannung [V] | Leistung [mW] | optische Leistung [mW] | Wirkungsgrad [%] | Firma / Institut |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 243 | 0,5 | 80,0 | 40 | 0,035 | 0,1% | 7 |
| 265 | 20,0 | 10,2 | 204 | 0,85 | 0,4% | 1 |
| 280 | 25,0 | 5,3 | 133 | 1,3 | 1,0% | 2 |
| 315 | 25,0 | 4,9 | 123 | 3,1 | 2,5% | 2 |
| 340 | 20,0 | 5,3 | 106 | 1,5 | 1,4% | 1 |
| 350 | 100,0 | 5,9 | 590 | 15 | 2,5% | 3 |
| 360 | 200,0 | 5,2 | 1.040 | 121 | 11,6% | 3 |
| 385 | 200,0 | 5,2 | 1.040 | 129 | 12,4% | 4 |
| 395 | 200,0 | 4,8 | 960 | 134 | 14,0% | 4 |
| 405 | 350,0 | 3,8 | 1.330 | 183 | 13,8% | 4 |
| 420 | 350,0 | 3,4 | 1.187 | 166 | 14,0% | 5 |
| 455 | 350,0 | 3,2 | 1.120 | 158 | 14,1% | 5 |
| 465 | 350,0 | 3,1 | 1.072 | 200 | 18,6% | 4 |
| 485 | 350,0 | 2,9 | 1.028 | 121 | 11,8% | 5 |
| 505 | 350,0 | 2,8 | 988 | 100 | 10,1% | 5 |
| 515 | 350,0 | 3,0 | 1.050 | 92 | 8,8% | 6 |
| 525 | 350,0 | 2,8 | 980 | 76 | 7,8% | 4 |
| 535 | 350,0 | 2,7 | 932 | 72 | 7,7% | 5 |
| 555 | 350,0 | 3,4 | 1.190 | 180 | 15,1% | 4 |
| 590 | 500,0 | 2,4 | 1.208 | 197 | 16,3% | 4 |
| 625 | 500,0 | 2,3 | 1.140 | 233 | 20,4% | 4 |
| 690 | 500,0 | 2,1 | 1.033 | 173 | 16,8% | 4 |
| 740 | 500,0 | 1,9 | 963 | 119 | 12,4% | 4 |
| 770 | 500,0 | 1,9 | 925 | 98 | 10,6% | 4 |
| 820 | 500,0 | 1,7 | 869 | 105 | 12,1% | 4 |
| 850 | 750,0 | 1,5 | 1.148 | 290 | 25,3% | 4 |
| 880 | 500,0 | 1,6 | 810 | 168 | 20,8% | 4 |
| 905 | 500,0 | 1,6 | 787 | 108 | 13,7% | 4 |
| 920 | 500,0 | 1,5 | 774 | 87 | 11,2% | 4 |

Bei den entscheidenden Wellenlängen 280, 315 und vor allem 495 bis 505 nm trat der Anbieterwechsel auf. Zur Zeit liegen Bauelemente von alternativen Anbietern vor und es wird nach weiteren, zuverlässigeren Bezugsquellen gesucht. Leider sind die durchgeführten Langzeituntersuchungen zur Zuverlässigkeit mit dem Wegfall der ersten Runde hinfällig. Um den Zeitplan nicht zu gefährden, werden mit den neuen Bauelementen sowohl Sensoren als auch Zuverlässigkeitsuntersuchungen parallel aufgebaut. Diese Untersuchungen haben Bauelemente des Herstellers OSA opto light GmbH als geeignet ergeben, da hier durch den Charakter eines Spezial-Anbieters Wunschwellenlängen bezogen werden können. Im Wechselspiel mit den verwendeten Filtern innerhalb des Sensors sind die Bauelemente „OCL 440 485 nm" als die am besten geeigneten identifiziert worden. Die Filter sowohl für die Sendediode als auch der Empfangsdiode sind als dielektrische Schichten ausgelegt. Zur optimalen Wirkung und spektral überlappungsfreien Trennung zwischen Sende- und Fluoreszenzlicht muss sichergestellt sein, dass die Filter genau senkrecht durchstrahlt werden. Die nebenstehende Skizze verdeutlicht den Gesamtaufbau des Sensorkopfes in seiner Version 1 im Querschnitt. Auf der einen grünen Leiterplatte sitzt die OCL Sendediode, auf der anderen eine Photodiode als Empfänger. Das Licht wird in das Glasprisma eingekoppelt, an der langen Seite des Prismas wird das Material mit den Biofilmen vorbeigeführt. Das Fluoreszenzlicht wird dann durch die Photodiode aufgenommen. Dieser einfache Aufbau hatte aufgrund der spektralen Nähe zwischen Anregungs- und Detektionswellenlänge keine ausreichende Selektivität. Für den Sensor in der zweiten Version ist eine passenden Abbildung berechnet und Speziallinsen zugekauft worden. Es kommen asphärische Linsen mit kurzer Brennweite zum Einsatz, um den Strahlengang gut zu parallelisieren. Bevor das Licht in das Glasprisma eingekoppelt wird, passiert es einen Kantenfilter. Das zurückgestreute Fluoreszenzlicht passiert einen entsprechend komplementären Filter.

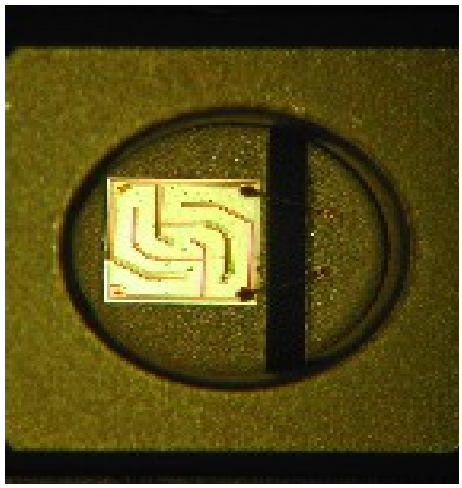


*Abb. 17: UVED, $\lambda$ = 360 nm*

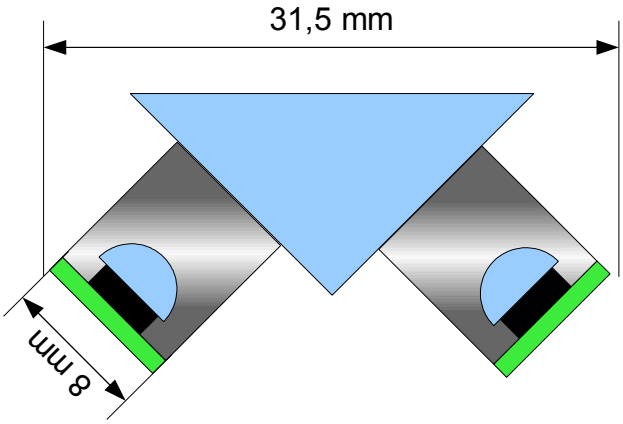



*Abb. 16: Querschnittszeichnung des Sensors (Version 1)*

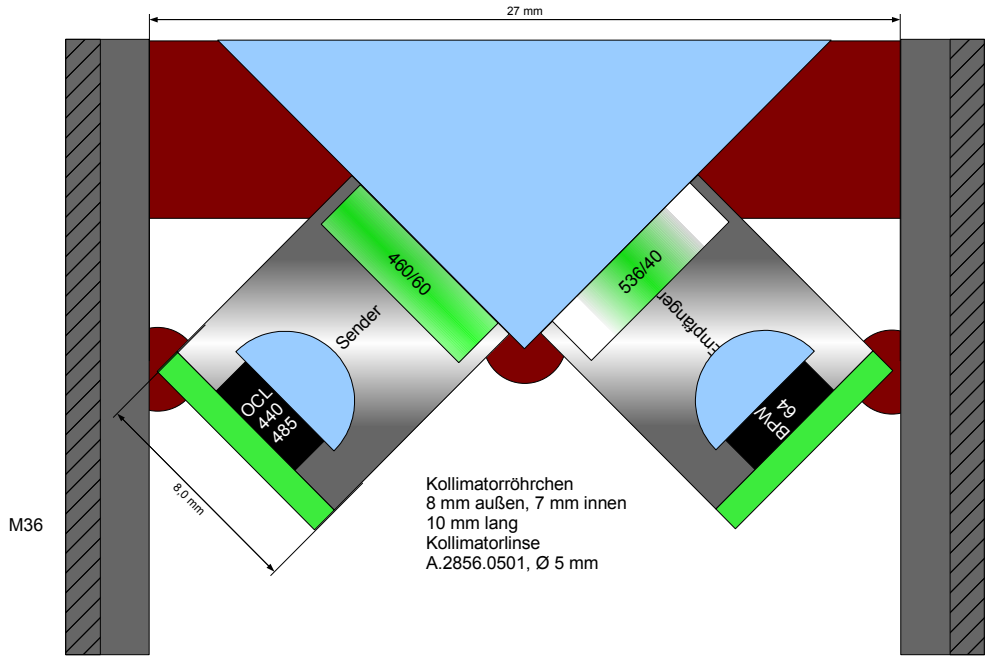



*Abb. 18: Querschnittszeichnung des Sensors (Variante 3)*

Die beiden verwendeten Filter ergeben sich aus den Anregungsspektren für Fluoreszien. Angeregt wird mit Wellenlängen bis 500 nm, detektiert wird die Fluoreszenz oberhalb von 505 nm. Um einen technisch sicheren Sensor aufzubauen, wird dieser Abstand etwas vergrößert, damit kein Übersprechen auftritt. Die Filterkurven sind in Abb. 19 in logarithmischer Skalierung gezeigt. Man

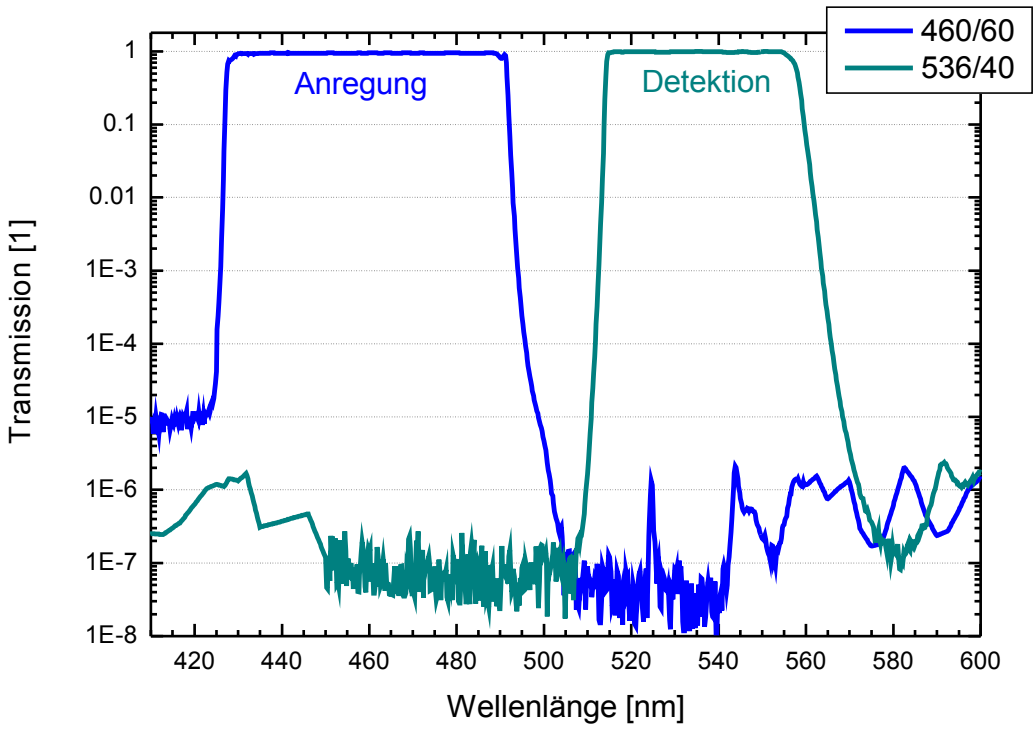



*Abb. 19: Transmissionskurven der beiden dielektrischen Filter in logarithmischer Darstellung.*

erkennt die Überschneidung in den Transmissionen bei 505 nm. Der Kontrast liegt bei 1:10.000.000 und damit ausreichend niedrig für eine erfolgreiche Detektion der Fluoreszenz. Weitere elektrische und mechanische Randbedingungen führten zu zahlreichen Überarbeitungen. Hier einige Stichpunkte, die jeweils eine neue Version bedingten:

- Thermische Belastung der Anregungs-LED,
- elektromagnetische Störungen der Umgebung,
- Reflexion innerhalb der Abstandsröhrchen,
- Dimensionierung der Außenhülle des Sensors,
- Verstärkung innerhalb der Photodiode,
- optischer Überlapp im Detektionsgebiet,
- rauscharme Operationsverstärker mit ausreichender Bandbreite,
- umschaltbare Verstärkung für eine Anpassung der Empfindlichkeit,
- Umgebungslichtunterdrückung.

Die endgültige Testversion 6 zeigt eine Empfindlichkeit im Bereich einiger pW Strahlungsleistung und ist damit empfindlicher, als die im OUT e.V. zur Verfügung stehenden Radiospektrometer. Nachfolgend die Querschnittszeichnung dieser Version. Die nächste Seite zeigt einige Fotos vom konkreten Aufbau.

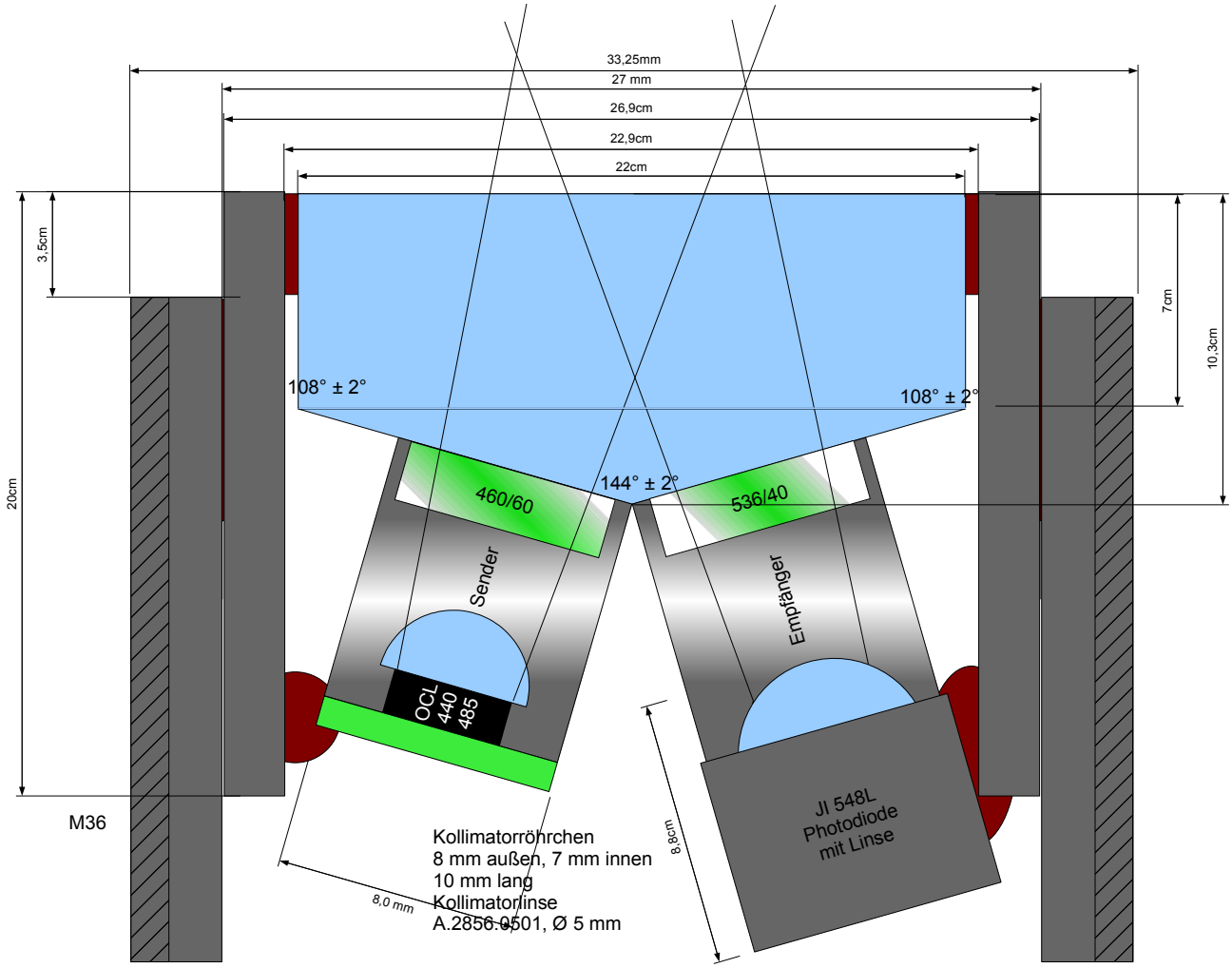



*Abb. 20: Querschnittszeichnung des optischen Sensors*

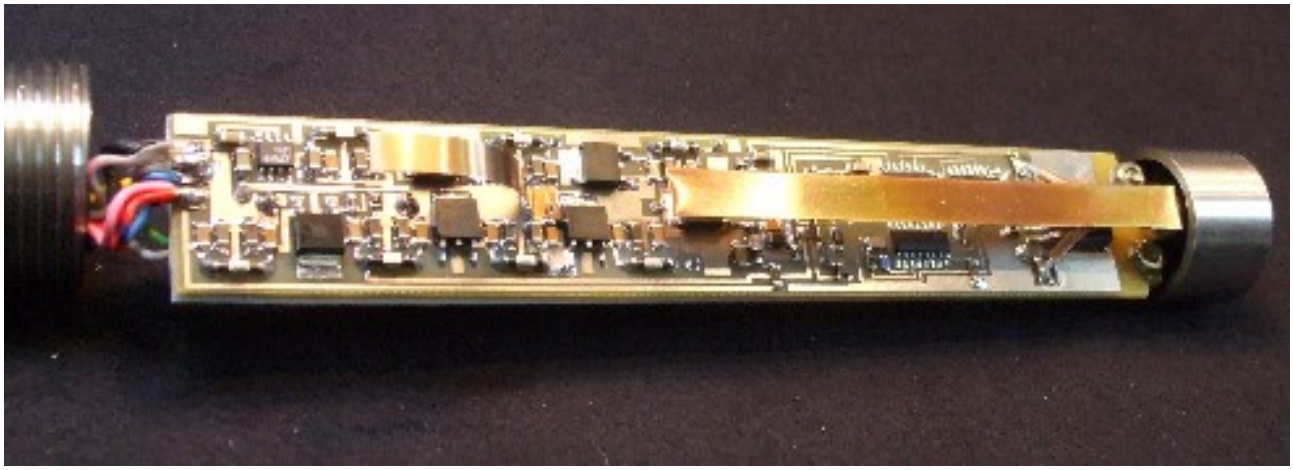


*Abb. 21: Elektronik mit der Sender-Einheit oben. Man erkennt die Metallfahne zur Entwärmung der LED.*

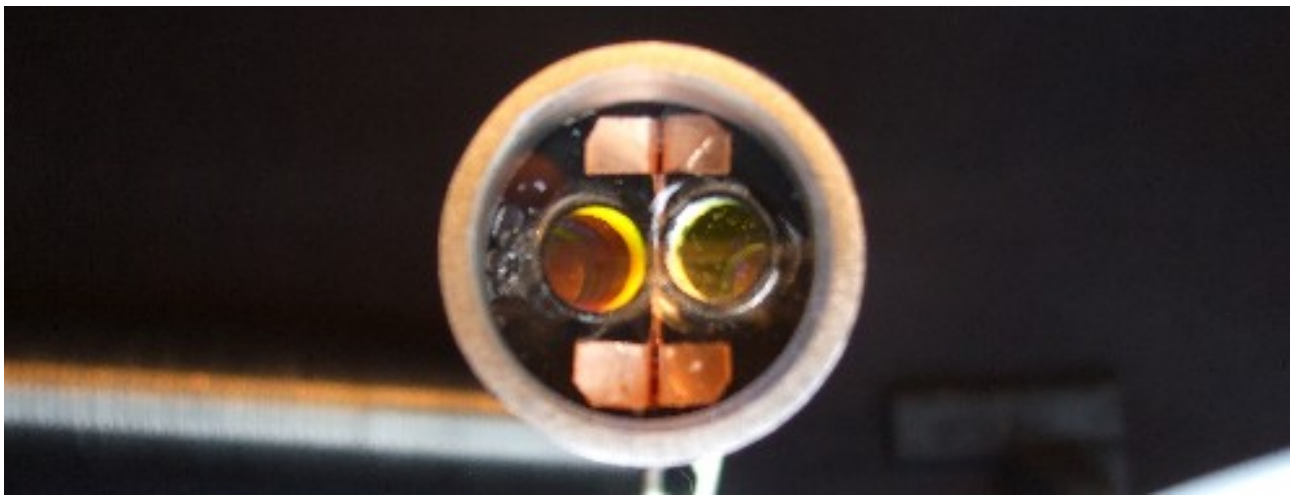


*Abb. 22: Frontansicht des Sensors mit Blick durch das Prisma auf die Sendediode hinter dem Filter (rechts) und dem Empfänger-Filter (links).*

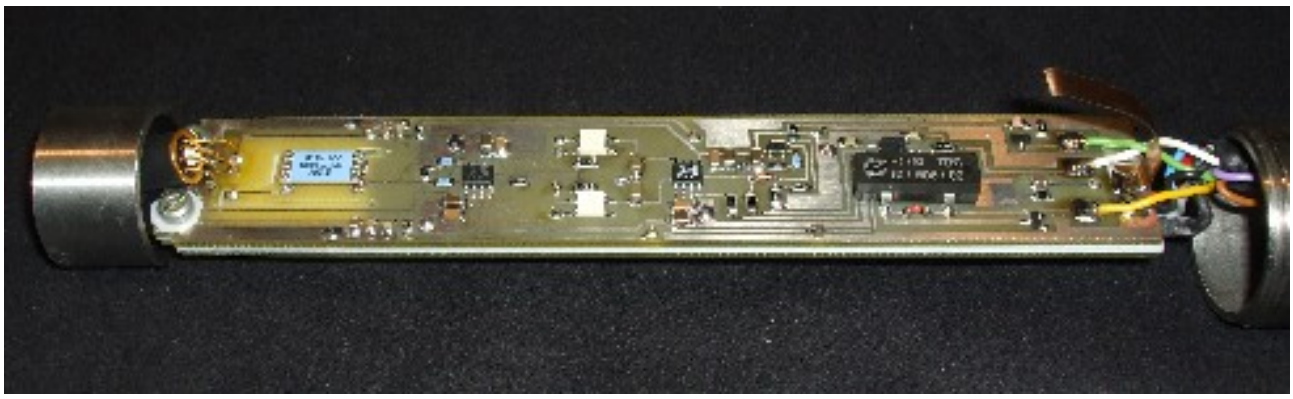


*Abb. 23: Elektronik mit der Empfänger-Einheit oben. Nach rechts gehen die Anschlussleitungen durch das Außenrohr weg.*

Ein direkt auf den Sensor gegebenes optisches Signal von einer sehr stark abgeschwächten LED liegt für das empfindlichste Radio-Spektrometer OL770 NIR-VIS des OUT e.V. an der Nachweisgrenze (siehe Abb. 24 auf Seite 19), der Empfänger des BioSensors gerät bei diesem Signal in Sättigung mit einem

Ausgangssignal von über 10 V bei einer Verstärkung 1:1. Absolut liegt die Nachweisgrenze des Sensors durch Umschaltung auf den Modus 1:10 und einem angenommenen Signal mit Faktor zwei über dem Untergrund (SNR = 2) um den Faktor 100 über der Nachweisgrenze der Radiospektrometer!

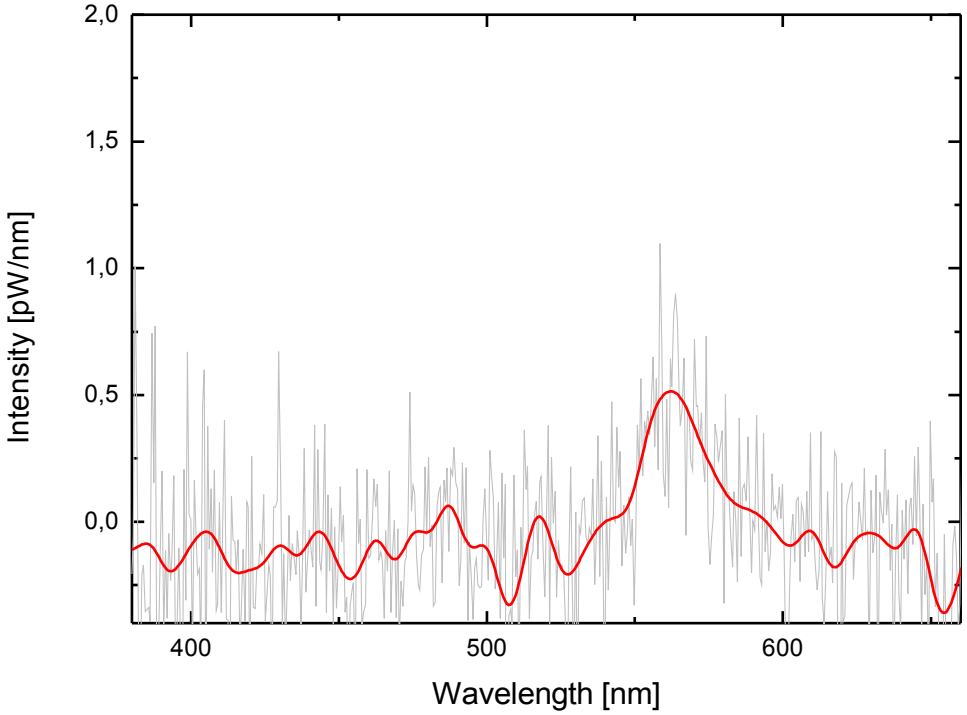



*Abb. 24: Spektrum einer sehr stark abgeschwächten Test-LED für den Empfänger-Zweig*

Ob sich damit biologische Aktivitäten sicher messen lassen, wird dann im Arbeitspaket 4 untersucht. Durch Verbesserung des optischen Konzepts kann die Empfindlichkeit noch um einen weiteren Faktor 100 gesteigert werden, die Elektronik ist entsprechend empfindlich ausgelegt. Diese hohen Verstärkungsbereiche können zur Zeit noch nicht genutzt werden, da der Untergrund durch Streulicht innerhalb des Sensors erzeugt wird. Hier ist eine Reduktion nur durch eine Umstellung des optischen Konzepts mit Spezialoptik, kantenpolierten und schwarz lackierten Interferenzfiltern und konsequenten Lichtfallen an den Ein- und Ausgängen möglich. An dieser Problematik wird auch nach Projektende weiter intensiv gearbeitet.

**AP 3:** ***Energieautarkie und Funkübertragung*** *(LZ: 07/08 - 02/09)*

Die Ansteuerung ist prinzipiell aufgebaut und funktioniert. Da die abschließende Wahl eines Bauelementes noch aussteht, ist weder der Pulsstrom noch die Flussspannung mit den technisch relevanten Streubreiten bekannt. Das Design der Elektronik ist unabhängig von diesen Parametern, so dass innerhalb weniger Tage nach Festlegung der Quelle die Ansteuerung fertig ist. Die Verstärkung des empfangenen Signals ist zunächst mit nicht energiesensibler Elektronik aufgebaut und getestet worden. Als Empfangsdiode kam zunächst eine breitbandig empfindliche BPW34 mit 7 mm² sensibler Fläche zum Einsatz. Da das Fluoreszenz-Wellenlängenfenster im Sichtbaren festgelegt werden konnte, entfiel die Umstellung auf eine im UV-Bereich verbesserte Photodiode von EPIGAP (JenOptik). Parallel wurde der Energiebedarf der funktionierenden Elektronik reduziert. Hier konnte die Leistungsaufnahme der Sendeelektronik auf wenige Milliwatt reduziert werden. Bei der Empfangsschaltung liegt der Bedarf noch bei 1,5 Milliwatt. Hier wurde durch eine neue Generation von Operationsverstärkern eine weitere Reduzierung um den Faktor zwei bis vier, möglicherweise sogar noch bis zu einem Faktor 10 erwartet. Dies hat sich nicht erfüllt, da die notwendigen, rauscharmen Verstärker zusätzliche Energie beanspruchten.

*Abb. 25: SMD-Schaltung der Sendeelektronik vom OUT e.V.*

Für die Übertragung der Signale auf dem Funkweg kommen Minimodule der Firma ScatterWeb (rechts) zum Einsatz, die bei einer Leistungsaufnahme von 2 mW Reichweiten bis 15 m zeigen. Die Übertragungsrate beträgt in der einfachsten Variante 19,6 kbaud (19.600 Byte pro Sekunde). Damit können neben einer 64-bit Kennung für jeden Sensor mit 14 Bit Auflösung zweimal der Messwert übertragen werden. Zusätzlich stehen 8 Bit für potentielle Fehlermeldungen zur Verfügung. Insgesamt werden für jeden Messwert genau 100 Bit übertragen. Bei einer Synchronisierung der Übertragung können somit bis zu 10.000 Sender sich einen Kanal teilen, da mehr als ein Messwert pro Sekunde und Sensor nicht benötigt wird. Bei 100 Sensoren kann sogar auf die Synchronisierung verzichtet werden, da bei einem Überlapp der Übertragung schlicht nochmal gesendet wird. Die mechanischen Abmaße des reinen Funkmoduls ohne Anschlussperipherie liegt mit 4 × 6 mm² in einem Bereich, der gut in einen kompakten Sensor integriert werden kann.

Durch die technisch großen Herausforderungen der sensiblen und untergrundfreien Verstärkung bei dem Sensor wurde während der Projektlaufzeit auf eine Integration der Funkübertragung verzichtet und die Messsignale über eine Kabelverbindung an ein Digitalmultimeter und eine 10V-Schnittstelle weiter gegeben. Sollte sich der Energiebedarf des Sensors durch neue integrierte Verstärker-Bausteine, effizientere LED und empfindlichere Photodetektoren reduzieren lassen, kann die Eigenschaft der Energieautarkie nachgerüstet werden.

***AP 4: Zuordnung zwischen Parameter und Biofilm*** *(LZ: 11/08 - 10/09)*

Ohne funktionierenden Sensor ist die Zuordnung zwischen Messwert des Sensors und quantifiziertem Biofilm noch nicht möglich. Dieses wird im Rahmen des bestehenden Zeitplans nachgeholt und auch nach Projektende weiter validiert. Die ausführliche Qualifizierung wird nach Absprache mit den Projektpartnern an den weniger relevanten Punkten reduziert, um die Weiterarbeit nicht zu verzögern.
Mit Ansteigen der biologischen Aktivität durch den einsetzenden Frühling und damit höheren Umgebungstemperaturen ist zum Zeitpunkt des Projektabschlusses eine Zuordnung zwischen Messwerten des Sensors und einer biologischen Aktivität möglich. Der Sensor arbeitet seit kurzem in einem statischen Tank und liefert Signale, die in einen Zusammenhang mit der Wirksamkeit des Biofilm gestellt wird.

*Abb. 26: Optischer Sensor in einem statischen Tank beim Projektpartner BioSal*

Das Untergrundsignal des Sensors liegt bei vergleichsweise hohen 0,9 V. Deutlich wird, dass selbst bei der zum Zeitpunkt der Aufnahme geringen Aktivität (Umgebungstemperatur < 5°C) ein positives Signal zu messen ist. Der Sensor liefert bei Labormessungen einen linearen Zusammenhang zwischen dem Aus-

gangssignal und der vor dem Sensor eingestellten Konzentration der biologischen Markersubstanz Fluoreszin, wie aus Abb. 27 auf Seite 22 zu erkennen ist.

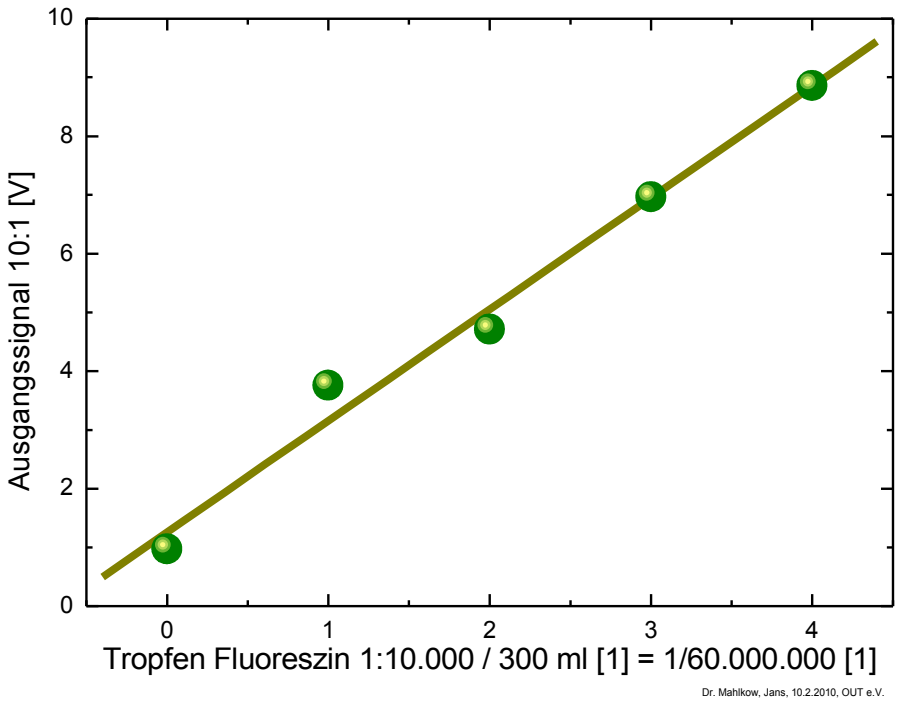



*Abb. 27: Ausgangssignal des Sensors von einer definierten Konzentration an Fluoreszin als Referenzsubstanz*

### *AP 5: Sensornetzwerk für Testreaktor (LZ: 06/09 - 01/10)*

Ohne funktionierenden Sensor ist die Zuordnung zwischen Messwert des Sensors und quantifiziertem Biofilm noch nicht möglich. Dieses wird im Rahmen des bestehenden Zeitplans nachgeholt. Die ausführliche Qualifizierung wird nach Absprache mit den Projektpartnern an den weniger relevanten Punkten reduziert, um die Weiterarbeit der Partner nicht zu verzögern.
Der vorhandene Sensor ist beim Projektpartner BioSal in einen statischen Tank eingebaut und getestet worden. Durch die sehr stabile Ausführung des Sensors kann er an verschiedenen Positionen des Reaktors montiert und verschieden tief in das aktive Material eingeschraubt und stabil in Position gehalten werden. Damit wird es möglich, mit dem einen vorhandenen Sensor Profile innerhalb eines Reaktors zu vermessen, ohne über ein Sensornetzwerk zu verfügen. Daher kann der Arbeitspunkt durch die massive Ausführung des Sensors dennoch als erfüllt anerkannt werden. Erste Ergebnisse von dem Projektpartner BioSal werden in dessen Abschlussbericht aufgeführt und erläutert.

***AP 6: Langlebigkeit von Sensoren*** *(LZ: 03/09 - 01/10)*

Bei den vielfachen Revisionen des optischen Sensors ist zunehmend auch auf die Verwendung von langlebigen Komponenten geachtet worden, da sich bei den notwendigen Empfindlichkeiten Drift in den mechanischen und elektronischen Eigenschaften negativ auswirken. Der fertige Sensor in Version 6 ist einem Stressprogramm nach einem industriellen Standard für die Voralterung von elektronischen Geräten und Modulen unterzogen worden. Dies beinhaltet eine Temperaturwechselbelastung zwischen -40 und 85°C über 40 Zyklen innerhalb weniger Tage. Dieser Test war auch notwendig, um die Langzeitstabilität im Messverstärker zu erreichen und den notwendigen Abgleich der Schaltung vornehmen zu können.
Die Sendediode ist mit normalem Betriebsstrom über 1000 Stunden spektral und in ihrer Intensität vermessen worden. Diese Degradationskurven zeigen keine Ungewöhnlichkeiten und lassen bei dem jetzt optimierten thermischen Management an der Diode eine Lebensdauer von einigen 10.000 Stunden erwarten.

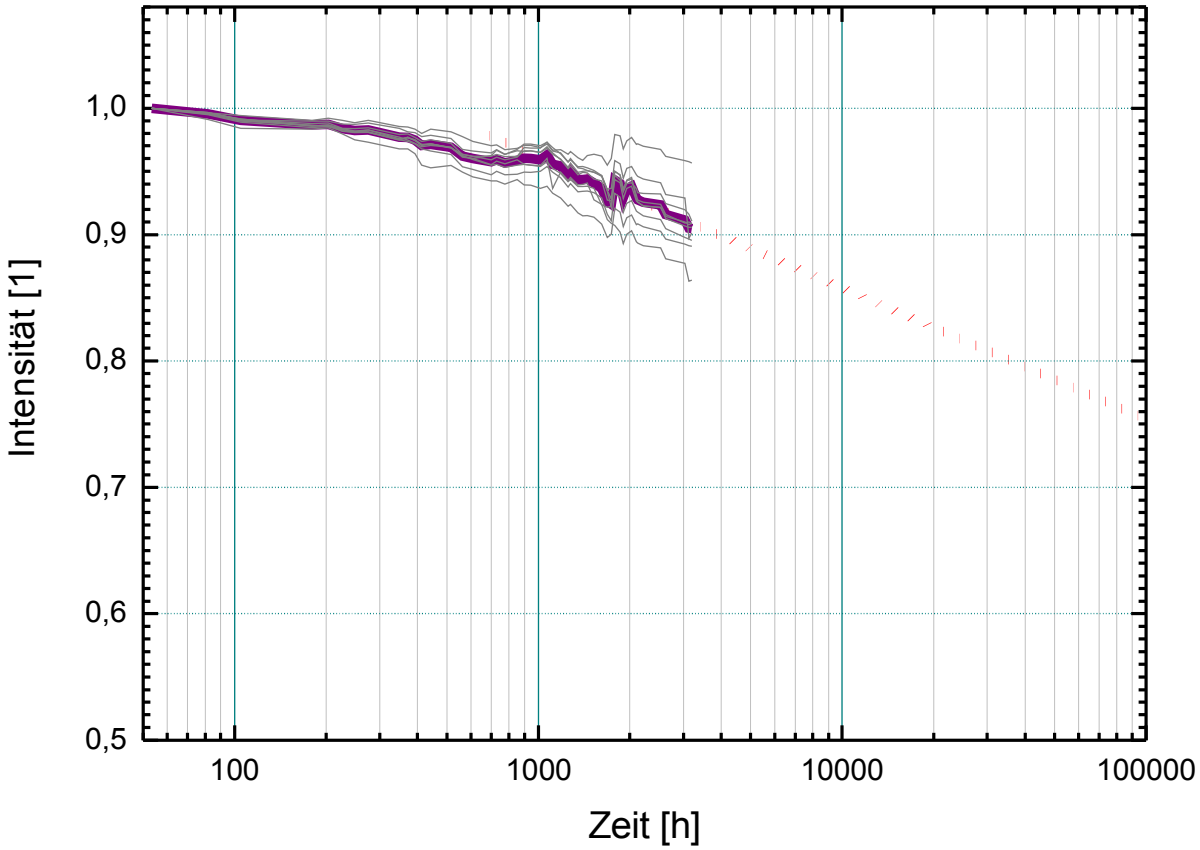



*Abb. 28: Degradationskurve von 10 LED "OCL 440 485", gemessen über einen Zeitraum von 3500 Stunden.*

Die Zeit ist logarithmisch aufgetragen und die Intensität auf die Zeit bis 100.000 Stunden extrapoliert. Es ist zu erwarten, dass die eingesetzten LED auch in 20 Jahren noch mindestens 75 % ihrer anfänglichen Intensität aufweisen. 100.000 Stunden entsprechen 11 Jahren. Im Sensor hat die LED ein Tastverhältnis von $t_{an} : t_{aus} = 1 : 1$. Somit entsprechen 11 Jahren Dauerbetrieb 22 Jahren Sensordauerbetrieb.

### *AP 7: Dokumentation und Abschlussbericht (LZ: 02/10 - 02/10)*

Für die Aufnahme der Fluoreszenz-Messungen sind Arbeitsanweisungen entstanden, um die Spektren präzise miteinander vergleichbar messen zu können. Der Ablauf und die Zeitsteuerung sind dokumentiert. Bei der Auswertung der Spektrenschar sind kleine Routinen programmiert worden, deren Wirkungsweise ebenso dokumentiert sind.
Alle Aspekte der Konstruktion am Sensor und den Messaufbauten sind in technischen Zeichnungen und Konstruktionsskizzen hinterlegt, so dass hier eine nahtlose Weiterarbeit für die Partner möglich ist. Neben den in diesem Bericht dargestellten Punkten wurde die Gesamtdokumentation des Projektes bezüglich aller Datenblätter und Lieferscheine komplettiert.
Schließlich ist dieser Bericht erstellt worden, der alle wesentlichen Aspekte enthält und die wissenschaftlichen und technischen Hauptziele erläutern soll.

## 3. Bewertung der Ergebnisse

Folgende relevante Ergebnisse wurden u. a. erreicht:

- Charakterisierung aller optisch relevanten Materialien zur Vermeidung von Störeffekten.
- Charakterisierung von Fluoreszien als Modellfluoreszenz-Material auch in kleinen Konzentrationen.
- Charakterisierung von Biofilmproben der Projektpartner.
- Identifizieren eines Sensor-Detektor-Wellenlängenfensters für die Detektion der Fluoreszenz ungestört vom Biofilmträger und von anderen optischen Komponenten.
- Aufbau eines optischen Sensor, der biologische Aktivität erfassen kann.
- Nachweis der Linearität des Sensors über fast eine Größenordnung.
- Vorbereitung auf eine energetische Autarkie.
- Vorbereitung auf eine Funkanbindung des Sensors.
- Nachweis der Langzeitstabilität aller relevanten Komponenten.

Alle geplanten Meilensteine sind im Prinzip erreicht worden:

1. Identifizierung Wellenlängenfensters für Biofilmsubstanzen (T: 06/08).
2. Energieautarkie für mindestens 100 h bei Funkübertragung (T: 02/09).
3. Zuordnung zwischen Messsignal und einem Bioindikator (T: 10/09).
4. Sensor mit extrapolierter Lebensdauer von mindestens 10.000 Stunden (T: 12/09).

Zusammenfassend wird eingeschätzt, dass das Projekt in Übereinstimmung mit dem Arbeitsplan entsprechend dem Antrag vom 19.10.2007 und dem Zuwendungsbescheid vom 23. Januar 2008 sowie dem Änderungsbescheid vom 05.01.2010 durchgeführt und erfolgreich abgeschlossen wurde. Die wissenschaftlich-technischen Zielstellungen wurden erreicht.

## 4. Erläuterung wie und wann die Ergebnisse der FuE-Kooperation verwertet werden sollen

Die Nutzung von Teilergebnissen erfolgte bereits während der Laufzeit des Projektes. Vom OUT e.V. werden die Ergebnisse jederzeit genutzt, um die eigene Forschungsarbeit zu erweitern. Dabei wird das Ziel verfolgt, das Kompetenzspektrum des OUT e.V. auf das Gebiet optoelektronischer Sensoren auszudehnen. Damit wird der OUT e.V. zukünftig in der Lage sein, weitere FuE-Arbeiten auf diesem Gebiet mit und ohne Kooperationspartner durchzuführen, die Ergebnisse einer Reihe von potenziellen Anwendern – vorrangig KMU – zur Nutzung anzubieten und entsprechende Auftragsforschung durchzuführen.
Insbesondere ist es dem OUT e.V. jederzeit möglich, an Verbundprojekten, Kooperationsverbünden und Netzwerken auf dem Gebiet der optoelektronischen Sensorik teilzunehmen bzw. diese zu initiieren, zu koordinieren und zu begleiten.
Die Verwertung der FuE-Ergebnisse eröffnet dem OUT e.V. darüber hinaus die Möglichkeit, das Technologiefeld „LED-Technologie“ in effektiver Weise mit anderen Kernkompetenzen zu verbinden und diese gezielt weiter auszubauen.
Durch Erarbeitung von Preisvorschlägen für die aus dem Projekt resultierenden Dienstleistungen und Aufnahme der Ergebnisse in das Leistungsangebot des

OUT e.V. sind die Voraussetzungen geschaffen worden, sowohl den wirtschaftlichen Geschäftsbetrieb als auch den Bereich der Auftragsforschung des OUT e.V. auszudehnen.
Dadurch können zusätzliche finanzielle Mittel akquiriert werden, die entsprechend dem satzungsgemäßen Zweck des OUT e.V. verwendet werden und insbesondere dazu dienen, notwendige Eigenmittel zur Durchführung von Förderprojekten bereitzustellen sowie die gerätetechnische Ausrüstung des OUT e.V. zu verbessern.

## 5. Einschätzung der Marktaussichten der Ergebnisse und der erwarteten Auswirkungen auf die Unternehmensentwicklung

Die Einschätzung der Marktsituation hat sich während der Laufzeit des Projektes nicht wesentlich verändert, sie entspricht daher den Darlegungen im Anhang zu Anlage 4 im Antrag des OUT e.V. vom 19.10.2007. Lediglich der Markt für LED selbst ist im Jahr 2009 beschleunigt expandiert und umstrukturiert worden. Relevant ist dies für die Sendedioden, bei denen um so mehr auf Spezialanbieter zurückgegriffen werden muss. Dies hat keine Auswirkung auf den für die Ergebnisse angestrebten Markt der optischen Sensorik und Abgasreinigung.
Die erwarteten Auswirkungen auf die Entwicklung des OUT e.V. bestehen vorrangig im weiteren Ausbau der Fachbereiche „LED-Entwicklung“ und „Sensorik“, in der Sicherung und Schaffung von Arbeitsplätzen sowie in der weiteren Erhöhung der Umsatzerlöse in diesen Fachbereichen des OUT e.V.. Dadurch wird die Wettbewerbsfähigkeit des OUT e.V. auf dem nationalen Forschungsmarkt weiter erhöht.

## 6. Form der gemeinsamen zukünftigen Verwertung

Die zukünftige gemeinsame Verwertung erfolgt u. a. gemäß Punkt 9 „Regelung der gemeinsamen Nutzung der Ergebnisse und der gemeinsamen Vermarktung“ des Kooperationsvertrages zwischen den Kooperationspartnern vom 02.12.2009 und beinhaltet im wesentlichen neben der produktbezogenen Vermarktung durch die gewerblichen Partner die technologiebezogene Vermarktung durch den OUT e.V. (u. a. durch Lizenzvergabe).
Dabei erhält der OUT e.V. von den gewerblichen Partnern eine Vergütung in Höhe von 2 % (BioSal GmbH) und 3 % (GERCID GmbH) der Umsatzerlöse, die durch Verkauf von Filterbettreaktoren durch die BioSal GmbH und Trägermaterialien durch die GERCID GmbH entstehen.
Dienstleistungen oder weiterführende Aufträge, die zur Anwendung der vom OUT e.V. erbrachten FuE-Ergebnisse durch die BioSal GmbH notwendig sind, werden mindestens bis zum Jahre 2014 vom OUT e.V. realisiert.
Alle Kooperationspartner haben uneingeschränkt das Recht, ihre Ergebnisse zu vermarkten. Insbesondere kann der OUT e.V. auf der Basis der von ihm erbrachten FuE-Leistungen Auftragsforschungen durchführen.
Zu den Ergebnissen des Vorhabens wird eine gemeinsame Öffentlichkeitsarbeit betrieben. Der OUT e.V. hat das Recht auf Veröffentlichung und Verbreitung der Forschungsergebnisse und auf diskriminierungsfreie Ausübung dieses Rechtes. Die Partner werden gemeinsam an Tagungen und Messen bzw. Ausstellungen teilnehmen.

## 7. Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Konzepts zur Erfolgskontrolle, insbesondere für die Produktions- und Markteinführung der Entwicklungsergebnisse mit Darstellung der zu erwartenden wirtschaftlichen Ergebnisse

Die Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern erfolgte auf Grundlage der Kooperationsvereinbarung, die von allen Partnern am 20.02.2008 unterzeichnet wurde, sowie der aktualisierten Kooperationsvereinbarung, die von allen Partnern am 02.12.2009 unterzeichnet wurde.
Die Zusammenarbeit war erfolgsorientiert und effektiv, insbesondere wurden regelmäßige gemeinsame Arbeitsberatungen der Projektteams sowie quartalsweise Beratungen der Projektleiter der Partner durchgeführt; auf denen der Projektfortschritt und Probleme diskutiert wurden.
Weiterführende FuE-Arbeiten in der BioSal GmbH und der GERCID GmbH werden vom OUT e.V. forschungsseitig begleitet.
Die Partner haben außerdem beschlossen, sobald sich neue Anwendungen mit dieser Technologie abzeichnen, ein neues gemeinsames FuE-Kooperationsprojekt in die Planung aufzunehmen.
Die FuE-Ergebnisse des OUT e.V. werden potentiellen Nutzern angeboten und sind Grundlage zur Einwerbung von Forschungsaufträgen; insbesondere betrifft das diejenigen Unternehmen, die im Rahmen der vom OUT e.V. getragenen Netzwerke („Optoelektronik in der Biotechnologie“ / „Sicherheitsmonitoring“ / „Tunnelsicherheit“ / „Sicherheit in unterirdischen Verkehrsanlagen“) zusammenarbeiten. Es werden entsprechende mittlere jährliche Einnahmen in Höhe von ca. 25 bis 30 T€ erwartet.

Folgende weitere Maßnahmen sind geplant:

*Verfolgung der wissenschaftlich-technischen Entwicklung*

Auf Grund der interdisziplinären Ausrichtung des OUT e.V. und der zahlreichen Kontakte zu KMU, Universitäten und weiteren wissenschaftlichen Einrichtungen besitzt der OUT e.V. die Möglichkeit, Trends im Forschungs- und Entwicklungsbereich zu verfolgen. Die entsprechenden Analysen werden den gewerblichen Partnern aufbereitet zur Verfügung gestellt.

*Artikel in Fachzeitschriften / Auftreten auf Tagungen*

Eine Veröffentlichung in einer Fachzeitschrift ist geplant. Darüber hinaus ist die Darstellung der FuE-Ergebnisse im Forschungsbericht 2008/2009 des OUT e.V., der in Kürze erscheinen wird, vorgesehen.

*Betreuung von Kundenprojekten und Ingenieurbüros*

Bei potentiellen Anwendern kann das im OUT e.V. angesammelte Wissen für entsprechende Vorhaben genutzt werden.

*Sonstige Präsentationen*

Gezielte Information von Technologie- und Gründerzentren sowie von Innovations- und Technologieparks über die FuE-Ergebnisse und die Möglichkeit der Nutzung.

Präsentation der FuE-Ergebnisse im Rahmen des Verbandes innovativer Unternehmen (VIU e.V.) sowie von Optec-Berlin-Brandenburg e.V. (OpTecBB).