

# www.process.de PROCESS

MAGAZIN FÜR CHEMIE- UND PHARMATECHNIK

Anlagen und  
Verfahren  
Sicherheit und  
Umwelt  
Markt und  
Management

9

September 2001  
8. Jahrgang  
Vogel Life Science  
Medien



## Radar-Füllstandmessung im Reaktionsbehälter 32

CAD/Engineering

## Effiziente Tools für den Anlagenplaner 84

Trends bei Chemieschläuchen

## Gesucht: Der Sorglos-Schlauch 124

Marktübersicht

## Software für die Prozesssimulation 99



Interview Seite 34  
Edmund H. Schlummer, Standortleiter bei ABB Automation Products: „Aus Rationalisierungsgründen geht derzeit viel Know-how in den Prozessindustrien verloren.“



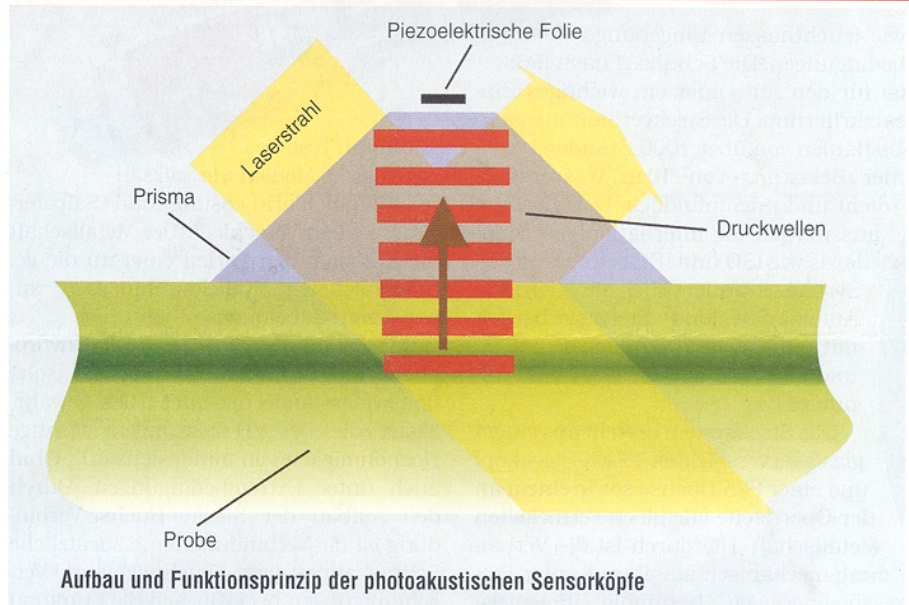
Mit großem Sonderteil zur Interkama 2001

# Den biologischen Rasen wach

## Photoakustische Spektroskopie an Biofilmen

Biofilme können sich an fast allen Grenzflächen des Wassers ausbilden, sowohl in der Natur, als auch in technischen Anwendungen. Um die Vorgänge in Biofilmen besser zu verstehen, mussten und müssen neue analytische Methoden entwickelt werden. Ein interessanter Ansatz ist die Photoakustische Spektroskopie. Mit deren Hilfe lassen sich Biofilme zerstörungsfrei und tiefenaufgelöst untersuchen.

DIPL.-CHEM. THOMAS SCHMID



Aufbau und Funktionsprinzip der photoakustischen Sensorköpfe

Unter einem Biofilm versteht man die Ansiedlung von Mikroorganismen an den Grenzflächen des Wassers. Diese Definition umfasst sowohl Flocken, wie etwa an den Grenzflächen Wasser-Luft oder Wasser-Öl, als auch an festen Oberflächen in Form von in Filmen haftenden Zellen. Die Organismen sind in ein Gel aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) eingebettet. Diese werden von den Mikroorganismen selbst gebildet und verleihen dem Biofilm seine Stabilität und seine dreidimensionale Struktur. Durch die EPS werden die Mikroorganismen vor kurzfristigen Änderungen der äußeren Bedingungen geschützt. Auch eine Anreicherung von Nährstoffen im Gel ist möglich. Auf diese Weise können die Stoffwechselaktivitäten auch bei Abwesenheit von Nährstoffen noch über Tage aufrecht erhalten werden.

### Biofilme in Natur und Technik

Biofilme sind in der Natur weit verbreitet, man denke nur an die Mikroorganismen im Boden oder in Gewässern. Nach Schätzungen entfällt nur weniger als ein Prozent des mikrobiellen Lebens auf der Erde auf vereinzelt in Wasser suspendierte Mikroorganismen. Den überwiegenden Anteil machen Biofilme aus. Sie können alle Grenzflächen des Wassers besiedeln, die mikrobielles Wachstum erlauben. Allein der Temperaturbereich von  $-5\text{ °C}$  bis

$120\text{ °C}$  (dem Lebensraum hyperthermophiler Organismen an heißen Quellen am Meeresboden) zeigt, dass diese Bedingungen durchaus extrem sein können.

Biofilme bewirken die Selbstreinigung von Böden und Gewässern, sie werden darüber hinaus technisch in Kläranlagen zur Entfernung organischer Verunreinigungen eingesetzt. Hierbei werden unterschiedliche Reaktorformen genutzt, die jeweils an festen Oberflächen haftende Biofilme enthalten. Eine solche Nutzung von immobilisierten Mikroorganismen zur Abwasserreinigung nahm bereits im 19. Jahrhundert ihren Anfang, aber erst heute beginnt man die zugrundeliegenden Prozesse mit geeigneten Analysemethoden aufzuklären. Auch im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung werden auf Filtern immobilisierte Biofilme („biologischer Rasen“) zur Entfernung abbaubarer Stoffe eingesetzt.

Eine wichtige Bedeutung kommt jedoch auch unerwünscht in technischen Prozessen, beispielsweise in Rohrleitungen oder an Filtern auftretenden Biofilmen zu. Die Biofilmbildung wird in diesem Zusammenhang auch als „Biofouling“ bezeichnet. Ein Beispiel sind Membranfilter (Ultra- und Nanofiltration), die zunehmend zur Aufreinigung verunreinigten Rohwassers verwendet werden. Das dabei auftretende unerwünschte Biofilmwachstum vermindert die Durchsatzleistung, erhöht damit die Energiekosten und setzt die Qualität des Filtrats herab. Biofilmwachstum an Wärmetauschern bewirkt eine Ver-

langsamung des Wärmetransports und erhöht darüber hinaus den Energieverbrauch durch erhöhten Reibungswiderstand. Die in Deutschland daraus erwachsenen ökonomischen Verluste werden auf 0,5 bis 1 Milliarde Euro geschätzt.

Zudem beeinflussen Biofilme lokal die physikalischen und chemischen Bedingungen an Phasengrenzflächen. Dies kann zu einer beschleunigten Korrosion von Metalloberflächen führen. Man schätzt, dass bis zu 20% aller Korrosionsschäden auf mikrobiell beeinflusste Korrosion (MIC) zurückzuführen sind. Neben der Produktion von Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) können ein Verbrauch von Sauerstoff oder Wasserstoff sowie die Bindung von Metallionen im Biofilm zu einer Veränderung des elektrochemischen Potentials und damit zu Korrosion führen.

### Photoakustische Spektroskopie

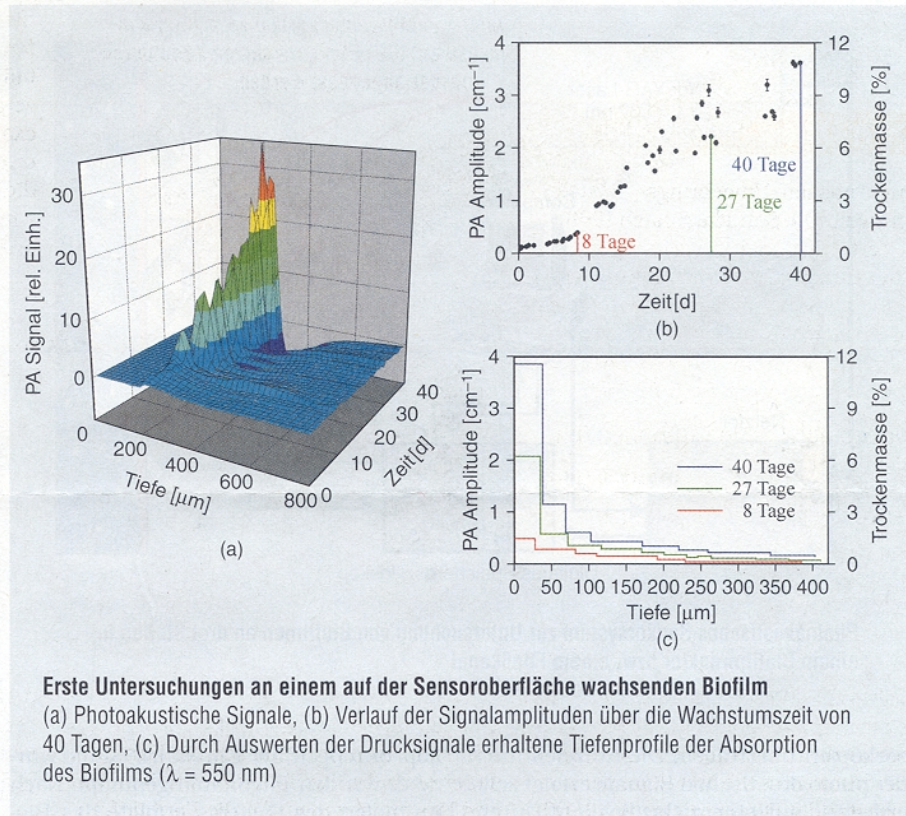
Die klassischen Methoden der Mikrobiologie sind zur Untersuchung von Biofilmen wenig geeignet. Ein Problem besteht in der zerstörungsfreien Untersuchung der Biofilme in ihrer nativen Struktur. Zur Analyse von Biofilmen mussten und müssen daher neue Methoden entwickelt werden. In diesem Zusammenhang kamen insbesondere die konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM), sowie die ATR-FTIR- und die NMR-Spektroskopie zum Einsatz. Die photoakustische Spektroskopie (PAS) ist eine neue Methode zur tiefenaufgelösten Untersuchung von Bio-

Der Autor ist Mitarbeiter des Instituts für Wasserchemie an der TU München.

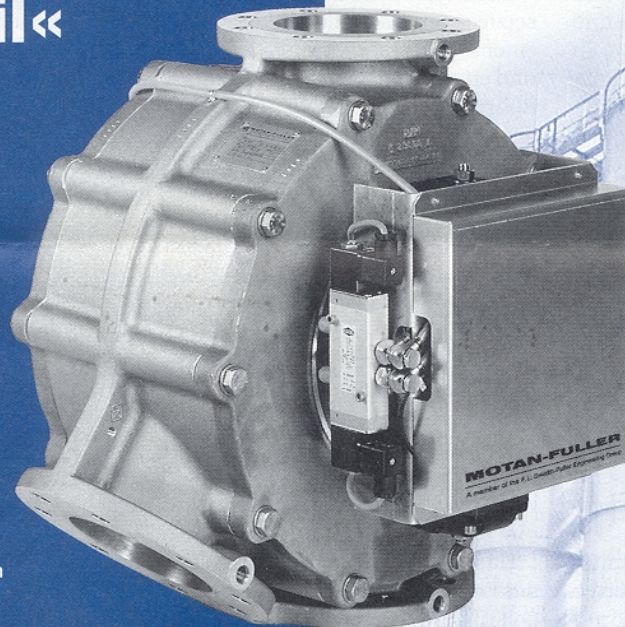
# sen hören

filmen und stellt eine Form der Absorptionsspektroskopie dar. Nach Wechselwirkung der Probe mit elektromagnetischer Strahlung erfolgt die Detektion des Signals jedoch nicht auf optischem Wege (z.B. Detektion transmittierter oder reflektierter Strahlung). Die Methode basiert vielmehr auf einer Umwandlung der absorbierten Energie in Wärme, die zu einer Volumenexpansion der Probe führt. Die dabei entstehende Druckwelle stellt eine akustische Welle dar, welche mit Mikrofonen oder piezoelektrischen Schallwandlern detektiert wird.

Im Fall der Biofilm-Analytik bestehen die photoakustischen Sensorköpfe aus einem Prisma, welches den Kontakt zwischen der Probe (Biofilm) und dem Piezodetektor herstellt. Die Sensorgeometrie erlaubt den Einbau von Sensorköpfen in die Wand von Biofilmreaktoren oder in den Boden von Fließkanälen. Die Laserpulse werden hierbei faseroptisch zu den Sen-



## »Perfekt bis ins Detail«



### Rohrweiche ZWR

- Druckdicht bis 6 bar, druckstoßfest bis 10 bar
- Verschleißfestes Dichtsystem
- Dichtungen in Silicon, PTFE und Metall lieferbar
- Produktberührte Teile Edelstahl
- Kompakte, formstabile Bauweise
- Baugrößen DN 50 bis DN 300
- Hochtemperaturausführung bis 200° C

## MOTAN-FULLER

A member of the F. L. Smidth-Fuller Engineering Group

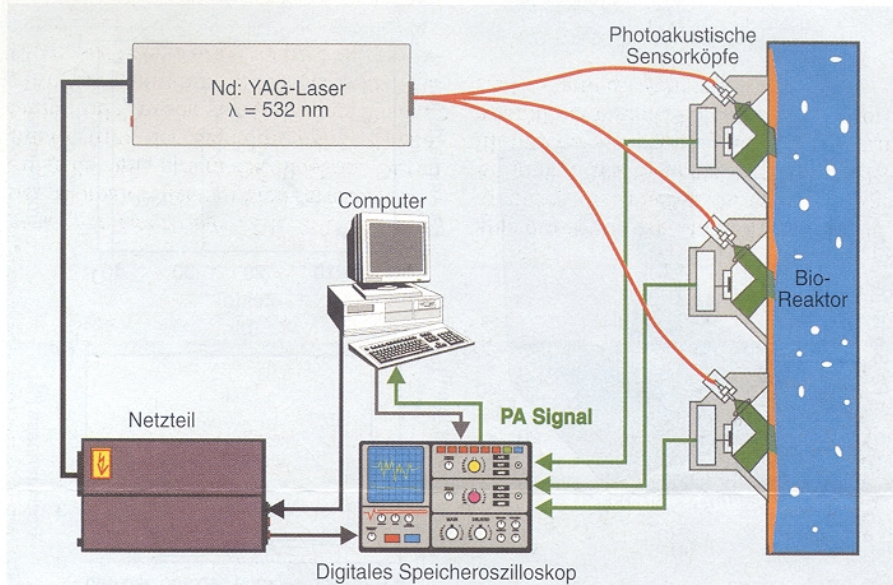


Halle 9  
Stand 9 E 23



MOTAN-FULLER  
 Verfahrenstechnik GmbH  
 Postfach 1310 · D-88242 Weingarten  
 Tel. (07 51) 5 05-01 · Fax (07 51) 505-101  
 e-mail: info@motan-fuller.com  
 www.motan-fuller.com

▲ Weitere Informationen über Kennziffer **74**



Photoakustisches Sensorsystem zur Untersuchung von Biofilmen an drei Stellen in einem Biofilmreaktor bzw. einem Fließkanal

Bilder: Inst. f. Wasserchemie, TU München

sorköpfen übertragen. Die Aufzeichnung der photoakustischen Signale erfolgt zeitaufgelöst mit einem Oszilloskop. Durch Auswertung der Signalintensität (Signalamplitude) lassen sich Zunahme (Wachstum) und Abnahme (Flockenabriss) der Biomasse zerstörungsfrei und online verfolgen. Ein Vorteil von PAS gegenüber anderen absorptionsspektroskopischen Techniken ist die Tiefenauflösung. Aus der Zeitdifferenz zwischen Laserpuls und Schalldetektion lässt sich berechnen, in welcher Tiefe innerhalb der Probe das Absorptionsereignis stattgefunden hat. Hierzu muss die Schallgeschwindigkeit in der Probe bekannt sein. Diese liegt bei Wasser und in Biofilmen, die zu etwa 90% aus Wasser bestehen, bei 1,5 km/s. Aus dem Verlauf des zeitaufgelöst aufgezeichneten Signals lassen sich damit Aussagen über die Schichtdicke des Biofilms ableiten.

Ein zur Auswertung der Signale entwickelter Inversionsalgorithmus erlaubt den Rückschluss von der gemessenen Druckverteilung auf die Verteilung der absorbierten Energie in der Probe. Auf diese Weise konnten Tiefenprofile der Absorption eines auf der Sensoroberfläche wachsenden Biofilms erhalten werden. Die Verteilung der absorbierten Energie stimmt hierbei in guter Näherung mit der Verteilung der Biomasse überein. Die in Bild auf Seite 81 zusammengefassten Messungen wurden an einem Fließkanal mit einem eingebauten photoakustischen Sensor-

kopf durchgeführt. Ein Nährmedium wurde durch den Fließkanal gepumpt. Nach Animpfen des Systems erfolgte das Biofilmwachstum primär durch Zellteilung, weshalb erst nach 40 Tagen ein stationärer Zustand erreicht wurde.

### Untersuchungen an Biofilmen

Der für aktuelle Untersuchungen eingesetzte experimentelle Aufbau besteht aus einem photoakustischen Sensorsystem und einer Biofilm-Rohrreaktoranlage. Der Rohrreaktor hat ein Volumen von 18 Litern, welches mit einer Kreiselpumpe im Kreislauf durchmischert werden kann. Ein zweiter Kreislauf wird mit einer Schlauchpumpe betrieben, mit deren Hilfe der Inhalt des Rohrreaktors – bestehend aus einem Mikroorganismengemisch und dem Nährmedium – durch einen Fließkanal gepumpt werden kann. Auf diese Weise werden an den Oberflächen des Fließkanals bereits innerhalb weniger Stunden Biofilme erzeugt, welche mit drei eingebauten photoakustischen Sensorköpfen untersucht werden können. Dem Rohrreaktor wird Druckluft zugeführt, um aerobe Bedingungen im System zu erzielen.

Haben sich Biofilme ausgebildet, wird der Fließkanal vom Rohrreaktor abgekoppelt und mit Nährmedium aus einem Vorratsgefäß versorgt. Bleibt das detektierte photoakustische Signal über Stunden konstant, wird einer der Versuchsparameter verändert (z.B. pH-Wert-Änderung durch Säurezugabe). Mit Hilfe der photoakustischen Messungen kann im Anschluss eine Änderung der Biomasseverteilung tiefenaufgelöst verfolgt werden.

Mit dem beschriebenen Verfahren lassen sich die Auswirkungen unterschiedlichster Prozessparameter auf den Biofilm untersuchen. Eine Änderung der Versuchsbedingungen kann hierbei durch gelöste Stoffe verursacht werden, welche Wechselwirkungen zwischen den EPS beeinflussen (z.B. Beeinflussung elektrostatischer Wechselwirkungen durch Änderung von pH-Wert oder Ionenstärke). Auch der Einfluss von Partikeln, welche an dem Biofilm adsorbieren können, lässt sich untersuchen. Die Auswirkungen unterschiedlicher Strömungsbedingungen zeigen sich bereits durch die Messung an drei Stellen im Fließkanal.

Die beschriebenen Untersuchungen wurden durch photoakustische Messungen bei jeweils einer Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich (Farbstofflaser bei 550 nm Wellenlänge bzw. Nd:YAG-Laser bei 532 nm) durchgeführt. In Zukunft soll jedoch auch ein optischer parametrischer Oszillator (OPO) als Strahlungsquelle eingesetzt werden. Mittels eines solchen OPO können Laserpulse vom Bereich des sichtbaren Lichts bis in den NIR-Bereich erzeugt werden. Durch Aufzeichnung photoakustischer Absorptionsspektren ließen sich dadurch neben dem Summenparameter „Biomasse“ auch Aussagen über einzelne Stoffklassen im Biofilm gewinnen.

Fazit: Photoakustische Spektroskopie bietet vielfältige Möglichkeiten, Biofilme zerstörungsfrei und nichtinvasiv zu untersuchen. Ein Vorteil ist die Tiefenauflösung des Systems, welche im Falle wässriger Proben (Schallgeschwindigkeit 1,5 km/s) bei etwa 10 µm liegt. Mit Messungen im sichtbaren Spektralbereich lassen sich Zu- und Abnahme der Biomasse verfolgen, wobei auch Aussagen über die Schichtdicke zugänglich sind. Werden in Zukunft photoakustische Messungen bei mehreren Wellenlängen durchgeführt, so ließen sich dadurch einzelne Stoffklassen bestimmen und aus den Signalen Informationen über die entsprechenden Konzentrationsgradienten erhalten.

Weitere Informationen zu diesem Beitrag erhalten Sie über die Kennziffer **317**

### Literatur

- [1] H.-C. Flemming, Biofilme – das Leben am Rande der Wasserphase, Nachrichten aus der Chemie 48 (2000) 442-447.
- [2] C. Kopp, R. Niessner, Optoacoustic Sensor Head for Depth Profiling, Applied Physics B 68 (1999) 719-725.
- [3] C. Kopp, R. Niessner, Depth-Resolved Determination of the Absorption Coefficient by Optoacoustic Spectroscopy within a Hydrogel, Analytical Chemistry 71 (1999) 4663-4668.
- [4] T. Schmid, L. Kazarian, U. Panne, R. Niessner, Depth-resolved Analysis of Biofilms by Photoacoustic Spectroscopy, Analytical Sciences (Special Issue), 2001, 17, 574-577.

[www.process.de](http://www.process.de)

● Mehr zu Photoakustischer Spektroskopie