



DAfP

Deutsche Akademie

für Photobiologie und

Phototechnologie e.V.

Gesellschaft für technische und medizinische Anwendungen optischer Strahlung

V O R T R A G S M A P P E

DAfP

Deutsche Akademie für Photobiologie und Phototechnologie e. V.

Gesellschaft für technische und medizinische
Anwendung optischer Strahlung

19. Symposium der DAfP

**„Innovative Techniken in der Photobiologie und
Photochemie“**

am 22.05. und 23.05.2014

Parkhotel Ramada
Münchener Straße 25
90478 Nürnberg

Notizen

Inhalt

| | |
|--|-----------|
| Prof. Dr. Christian Wilhelm, Institut für Biologie 1, Universität Leipzig Photobiochemie der Photosynthese | 4 |
| Dr. Peter Richter, Institut für Biologie, Universität Erlangen-Nürnberg Pflanzenpigmente | 5 |
| Dr. rer. nat. Peter Bocionek, JW Holding GmbH, Stuttgart Haut und Strahlung | 6 |
| Dr.-Ing. Rainer Kling, LTI KIT, Karlsruhe Inkohärente Strahlungsquellen LED und Plasmastrahler | 7 |
| Dr.-Ing. Arnold Gillner, Fraunhofer-Institut für Lasertechnik, ILT Aachen Kohärente Laserquellen für Phototechnologien | 8 |
| Prof. Dr.-Ing Wolfgang Heering, LTI KIT, Karlsruhe Spezielle Verfahren der Absorptions- und Emissionsspektroskopie | 9 |
| Prof. Dr. Gunther Seckmeyer, Inst. für Meteorologie und Klimatologie, Uni Hannover Vorteile simultaner Messungen der spektralen Strahldichte im UV | 10 |
| Stephanie Möller, FH Münster Abbau von Medikamentenrückständen im Trinkwasser durch Bestrahlung mit LED | 11 |
| Prof. Dr. Matthias Born, Philips Technologie GmbH, Aachen Mechanisms of Blue Light and Medical Applications | 12 |
| Dr. Dominik Uhlich, Tailorlux GmbH, Münster Optimierung von photochemischen Prozessen durch die Anwendung anorganischer Lumineszenzpigmente | 13 |
| Prof. Dr. Cees Ronda, Philips Research Eindhoven Photochemie in Konsumenten Anwendungen | 14 |
| Dr. Alexander Voronov, LIT UV-electro, Isseroda Photochemischer Abbau von Schadstoffen in der industriellen Abluft | 15 |
| Workshop - Übersichtsvorträge | |
| O. Meyerhoff, Fa. Walz GmbH PAM-Fluoreszenz | 16 |
| Prof. Thomas Jüstel, FH Münster Photochemische Reaktionen | 17 |
| Prof. Dr. Wolfgang Heering, LTI KIT, Karlsruhe Aktinometrie | 18 |
| Anschriften der Autoren | 19 |
| Impressum | 20 |

Photobiochemie der Photosynthese

Prof. Dr. Christian Wilhelm, Institut für Biologie 1, Universität Leipzig

Die Photosynthese ist der wichtigste photochemische Prozess der CO₂ in organischen Kohlenstoff überführen kann. Der Prozess ist von globaler Bedeutung für das Klima, die Sicherung der Biodiversität und für die Ernährung des Menschen. Der Vortrag gibt eine Übersicht über die zellulären Strukturen, ihre biophysikalischen, biochemischen und physiologischen Reaktionen und deren Regulation. Die moderne Photosyntheseforschung erlaubt nunmehr nicht nur energetische Gesamtbilanzen vom Photon bis in die Biomasse, sondern auch Bilanzen von Teilreaktionen, die es nun erlauben die Prozesse zu identifizieren, die sich möglicherweise biotechnologisch verbessern lassen. Obwohl manche Teilreaktionen eine extrem hohe energetische Umwandlungseffizienz haben, ist der Gesamtprozess mit einem Wirkungsgrad von nur wenigen Prozent relativ niedrig. Der Vortrag zeigt, warum dies biologisch sinnvoll ist und eine drastische Steigerung der Effizienz bei der Biomasseherstellung nicht zu erwarten ist. Der Vortrag erläutert die biophysikalischen Grenzen eines biologischen Engineerings.

Die vielseitigen Funktionen von Farbstoffen in der Biologie

Dr. Peter Richter, Lehrstuhl für Zellbiologie, AG Gravitationsbiologie, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen-Nürnberg

Als sichtbares Licht wird die elektromagnetische Strahlung mit einem Wellenlängenbereich von etwa 380 nm – 780 nm bezeichnet. Farbstoffmoleküle wirken wie kleine Antennen und absorbieren bestimmte Wellenlängenbereiche des Lichtes. Der unbeeinflusste Teil des Lichtes bedingt die Farbe des jeweiligen Pigmentes. Farbstoffe haben viele wichtige biologische Funktionen. Photosynthetische Pigmente (vor allem Chlorophylle) dienen der Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie. Carotinoide schützen den photosynthetischen Apparat von Pflanzen vor oxidativen Stress, welcher bei Bestrahlung unweigerlich auftritt. UV-Schutzpigmente, wie z.B. Melanin, mycosporin-ähnliche Aminosäuren oder Scytonemin schützen Organismen vor UV-Strahlung. Als Sehpigmente spielen Farbstoffe eine entscheidende Rolle bei Sehprozessen. Bei Tieren und vielen Algen fungiert der Farbstoff 11-cis-Retinal als Chromophor. Bei Absorption von geeigneten Wellenlängenbereichen isomerisiert es zu all-trans-Retinal. Diese Konformationsänderung löst eine komplizierte Signaltransduktionskette aus, welche im Endeffekt die elektromagnetische Strahlung in einen Sinnesreiz umwandelt. Es gibt etliche weitere Photorezeptoren, wie z.B. Phototropin, Cryptochrom oder blaulichtaktivierte Adenylatzyklen. Die blaulichtaktivierten Adenylatzyklen wurden erstmalig in dem Flagellaten *Euglena gracilis* entdeckt und stellen einen völlig neuen Lichtwahrnehmungsmechanismus da. Bei Blaulichtbestrahlung wandeln die Rezeptormoleküle Adenosintriphosphat (ATP) in zyklisches Adenosinmonophosphat (cAMP) um, ein wichtiges biologisches Signalmolekül. Die weitere Funktion des cAMP in der Signaltransduktionskette ist noch nicht geklärt. Eine weitere wichtige Gruppe von Farbstoffen sind die Phytochrome. Phytochrome werden durch Hellrot (666 nm)- bzw. Dunkelrot (730 nm)-Bestrahlung in eine „aktive“, bzw. „inaktive“ Form überführt. Phytochrome steuern häufig die Keimung von Pflanzensamen und sind für Photomorphosen von Pflanzen verantwortlich. Weiterhin spielen Farbstoffe eine wichtige Rolle als Lockmittel z.B. bei Blütenblättern. Blaue und rote Blütenfarben gehen oft auf Anthocyane zurück, welche in der Vakuole der Pflanzenzellen gespeichert sind, gelbe Blüten erhalten ihre Färbung meist durch Chromoplasten. Chromoplasten sind umgewandelte Chloroplasten (Organellen der Photosynthese in der Pflanzenzelle). Chloroplasten entstanden, als vor etwa 1,5 Milliarden Jahren Blaualgen (Cyanobakterien) von einer „Pflanzen-Vorläuferzelle“ aufgenommen wurden (Endosymbiontentheorie). Auch Mohrrüben erhalten ihre Farbe durch Chromoplasten. Das bedeutet, dass wir beim Verzehr von Mohrrüben große Mengen ehemaliger Blaualgen aufnehmen. (Pflanzliche) Farbstoffe können auch im Bereich der Photodynamischen Therapie eingesetzt werden. Bei aktuellen Studien werden Derivate des Chlorophylls für die photodynamische Vernichtung von Mosquitolarven und Fischparasiten getestet. Die Ergebnisse sind viel versprechend: Mosquitolarven und Fischparasiten (v.a. *Ichthyophthirius multifiliis*) nehmen z.B. Chlorophyllin (ein leicht verändertes Chlorophyllmolekül) auf und werden bei nachfolgender Bestrahlung abgetötet.

Haut und Strahlung

Peter Bocionek, JW Holding GmbH, Stuttgart

Um durch optische Strahlung in der oder über die Haut Wirkungen zu erzielen, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

- (1) Das Vorhandensein eines Chromophors, das die Strahlungsenergie absorbieren kann.
- (2) Die Eindringtiefe der Strahlung in die Haut muss ausreichend sein, um das Chromophor zu erreichen.

Die natürlich vorkommenden Chromophore im Hautgewebe des Menschen sind neben Wasser im Wesentlichen Proteine, Nukleinsäuren und Urocaninsäure, die im ultravioletten Bereich der optischen Strahlung absorbieren, sowie Chromoproteine und Farbstoffe (z.B. Hämoprotein, Cytochrome, Porphyrine, Flavine), deren Absorptionsmaxima vor allem im blauen und im untergeordneten Maße auch im roten sichtbaren Bereich liegen. Das für die natürliche Hautbräunung verantwortliche Melanin absorbiert vom UV bis in den langwelligen sichtbaren Bereich. Im Bereich von etwa 650 bis 1400 nm spricht man vom optischen Fenster der Haut, das einerseits durch die abklingende Absorption der Gewebeschromophoren und andererseits durch die beginnende Absorption des Wassers gebildet wird, in dem die Eindringtiefe Strahlung am höchsten ist.

Die in oder über die Haut erzielten Wirkungen durch die Einwirkung von Strahlung aus dem UV-Bereich betreffen Zellen in der Oberhaut (Epidermis). Akute und chronische Hautschäden haben ihren Ursprung in einer Schädigung der Desoxyribonukleinsäure im Zellkern der Keratinozyten, während die Bildung von freien Radikalen in den Melanozyten die Melaninsynthese einleitet. Die wichtigste biopositive Wirkung der UV-Strahlung ist die Bildung des Prävitamin D, was Auswirkungen auf den gesamten Organismus hat.

Eine nicht zu unterschätzende Wirkung der sichtbaren Strahlung in der Haut ist die Bildung von freien Radikalen, die zu oxidativem Stress im Gewebe führt. Bei der photodynamischen Therapie (PDT) werden hingegen gezielt Photosensibilisatoren eingesetzt, um durch lokale Exposition mit sichtbarer Strahlung die toxische Wirkung von Sauerstoffradikalen selektiv im erkrankten Gewebe zu nutzen.

Ebenfalls zu therapeutischen Zwecken wird der blaue Bereich der sichtbaren Strahlung eingesetzt, insbesondere zur Behandlung der Neugeborenenengelbsucht infolge der Isomerisierung von Bilirubin oder auch zur Linderung von Schmerzen durch die Bildung von Stickstoffmonoxid, einem potenten Wirkstoff zur Gefäßerweiterung.

Der Strahlenbereich des optischen Fensters wird vorzugsweise zur Biostimulation bzw. Photomodulation angewandt, zunächst überwiegend im Rahmen der Low Level Laser Therapie (LLLTT), heute zunehmend unter Verwendung von LED-Strahlenquellen. Hierbei kommt es erster Linie zu einer Verbesserung der Zellaktivität und vermehrte Produktion des Energieträgers ATP.

Die Wirkungen der Infrarot A-Strahlung in der Haut sind thermischer Natur und bewirken insbesondere eine Verstärkung der Durchblutung durch Vasodilatation und somit eine verbesserte Gewebeversorgung. Oberhalb etwa 1400 nm dringt die Strahlung kaum mehr in die Haut ein und löst bekannterweise in Abhängigkeit von der Einwirkdauer und der Bestrahlungsstärke Schmerz aus.

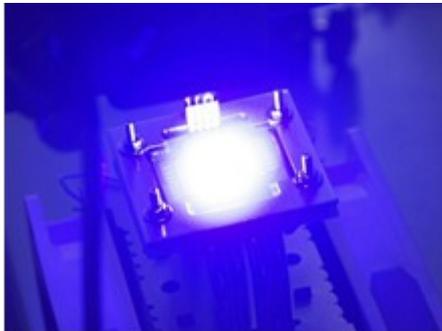
Inkohärente Strahlungsquellen LED und Plasmastrahler

Dr.-Ing. Rainer Kling, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Lichttechnisches Institut

Inkohärente Strahlungsquellen haben unterschiedliche Wellenlängen und so kurze Wellenzüge dass sie räumlich und zeitlich nicht in Phase sind. Typische Vertreter der inkohärenten Quellen sind thermische Strahler, Plasmastrahler und Halbleiterlichtquellen. Dieser Vortrag umfasst die Plasmastrahler wie Niederdruck- und Hochdruckstrahler und Halbleiterlichtquellen wie LED. Es werden Quellen vorgestellt und Neuerungen aufgezeigt.

Die Strahlungsquellen haben sich in den letzten Jahren deutlich weiterentwickelt. Es gibt innovative Lösungen wie quecksilberfreie Niederdrucklampen, miniaturisierte oder laserbetriebene Hochdrucklampen. Dazu kommen LED Chips und Module verschiedener Leistungsklassen bei Emission bei verschiedenen Wellenlängen mit geringen spektralen Halbwertsbreiten oder mit Phosphoren bei größeren Halbwertsbreiten. Welches Potenzial die Plasmastrahler und LED haben wird aufgezeigt und an Beispielen aus der Praxis z.B. bei UV Druckköpfen (Bild) oder Endoskopen verdeutlicht.

Bild: LTI UV Modul bei 398nm ($P_{el} = 186 \text{ W}$)



Kohärente Laserquellen für Phototechnologien

Dr.-Ing. Arnold Gillner, Fraunhofer-Institut für Lasertechnik, ILT Aachen

Kohärente Lichtquellen für die Bearbeitung und Wechselwirkung mit Materie und Molekülen werden überwiegend für die thermische Bearbeitung klassifiziert, bei der zunächst die hohe Intensität der Strahlung, die einfache Steuerbarkeit und die hohe Leistung der Strahlungsquellen im Vordergrund stehen. Bearbeitungsverfahren, wie Schweißen, Schneiden, Abtragen und Bohren profitieren hier von aktuellen Entwicklungen in der Lasertechnik hin zu Single-Mode-Faserlasern im Multi-Kilowatt-Bereich, Hochleistungs-Scheibenlasern und Hochleistungs-Ultrakurzpulslasern im ps- und fs-Bereich. Demgegenüber ist bei vielen Prozessen, wie Lackhärtung, Oberflächenmodifikation und zunehmend auch die generative Fertigung die Energie des Photons ausschlaggebend für die Wirkung mit Materie und Atomen und Molekülen. Entsprechend werden für produktive Prozesse einerseits hohe Leistungen mit angepasster Wellenlänge, vor allem im UV-Bereich gefordert und andererseits kostengünstige Strahlungsquellen benötigt, um fertigungstechnische Prozesse wirtschaftlich zu gestalten. Diese Entwicklungen haben analog zu einer Weiterentwicklung von leistungsstarken Lasern im Ultraviolett-Bereich ebenfalls zu deutlichen Leistungssteigerungen geführt. Für Prozesse in der Elektronikfertigung existieren heute beispielsweise Excimer-Laser mit Ausgangsleistungen über 1 kW mit denen nanoskalige Schichten beeinflusst werden. Für Anwendungen in der Oberflächenmodifikation, bei denen keine hohe Leistung, jedoch eine exakte Wellenlänge im UV und eine schnelle Steuerbarkeit gewünscht werden, lassen sich zunehmend UV-Microchiplaser mit Pulsdauern von 500-600 ps einsetzen. Ein hohes Potential für kohärente UV-Laser hat das stark expandierende Feld der generativen Fertigung, bei der nicht nur die schmelztechnischen Verfahren sich im Markt behaupten, sondern in der Folge auch die photovernetzenden Polymerisierungsverfahren, die aus dem Prototypenstadium in die Serienfertigungstechnik translatieren. Hier besteht nicht nur bei den Strahlungsquellen ein erhöhter Entwicklungsbedarf, sondern auch bei den eingesetzten Verfahren und Werkstoffen.

Spezielle Verfahren der Absorptions- und Emissionsspektroskopie

Wolfgang Heering, Karlsruher Institut für Technologie, Lichttechnisches Institut

Spektroskopische Verfahren messen Wellenlänge, Phase, spektrale Strahldichte und Polarisation optischer Strahlung, um Eigenschaften von Strahlern zu erfassen und Materie mit optischen Mitteln wie Brechung, Absorption, Streuung und Reflexion zu charakterisieren. Strahlung, die von Plasmastrahlungsquellen und Festkörpern (LED, Laserdioden etc.) als Eigenstrahlung emittiert wird oder nach Laseranregung als Fluoreszenzstrahlung erscheint, beinhaltet eine Vielzahl von Informationen, atom- und festkörperphysikalische Größen, Temperaturen sowie Kenngrößen optischer Prozesse. Die Messung der Absorptionseigenschaften von Materie ist nicht nur für das Verständnis des Strahlungstransports sondern auch für die Beschreibung von Reaktionskinetiken sehr hilfreich.

Aus der Vielzahl spektroskopischer Messverfahren wird die spektroskopische Bestimmung von Flammen- und Plasmatemperaturen von W. Heering [1] behandelt. Bei optisch dünnen Plasmen genügt es die Eigenstrahlung, Linien- oder Kontinuumstrahldichten, spektral zu messen, um daraus durch Lösung der Strahlungstransportgleichung Emissionskoeffizienten zu berechnen, die in der Regel exponentiell von der Temperatur abhängen. Mit geeignet gefilterten CCD-Kameras können bei schwacher Wellenlängenabhängigkeit des Emissionskoeffizienten sogar zweidimensionale Temperaturprofile bestimmt werden. Im Fall optisch nicht dünner Plasmen wird eine Kombination aus Transmissions- und Absorptionsmessung notwendig. Bei Temperaturen unterhalb von ca. 2000 K werden aktive spektroskopische Verfahren, Interferometer, LIF, CARS etc., angewendet. Sie werden vorzugsweise mit Lasern durchgeführt. Untersucht wird dabei, in welchem Umfang die Laserstrahlung im betrachteten Gas absorbiert wird, welchen Gangunterschied sie durch das Medium erfährt oder wie sie im heißen Gas gestreut wird.

Erfolgreich werden berührungslose Spektralmessungen auch eingesetzt, um den Umsetzungsgrad radikalisch vernetzender Polymere, vor allem von Acrylatlacken, zu erfassen, und zwar nicht nur an der Oberfläche sondern auch in der Tiefe der Schicht. Die relative Änderung der Absorption einer sensitiven Molekülbande, erzeugt durch Schwingungsübergang einer C=C-Doppelbindung oder eines Liganden einer Kohlenstoffdoppelbindung, beim Übergang vom nassen in den trockenen Zustand ist ein Maß für den Umsetzungsgrad der Kohlenstoffdoppelbindungen. Die ATR-Messung, in der Dissertation von S. Pieke [2] mit einem Diamanten als optisch dichteren Medium (Golden Gate) durchgeführt, informiert über das Absorptionsverhalten des optisch dünneren Medium, hier des Polymers, bis maximal zur Eindringtiefe der total reflektierten Prüfstrahlung (810 cm^{-1}) aus einem FT-IR-Spektrometer. Damit kann der Umsetzungsgrad nur an der Oberfläche des Polymers erfasst werden. Um den lokalen Umsetzungsgrad auch in Abhängigkeit von der Tiefe in der Lackschicht zu erhalten, verwendet S. Pieke die Raman-Spektroskopie mit einem konfokalen Mikroskop zwischen Probe und Polychromator.

Heering, W., Spektroskopische Temperaturmessung. In: Handbuch Technische Temperaturmessung, Kapitel 15, 1202- 1227, edited by F. Bernhard, Springer, Berlin 1998

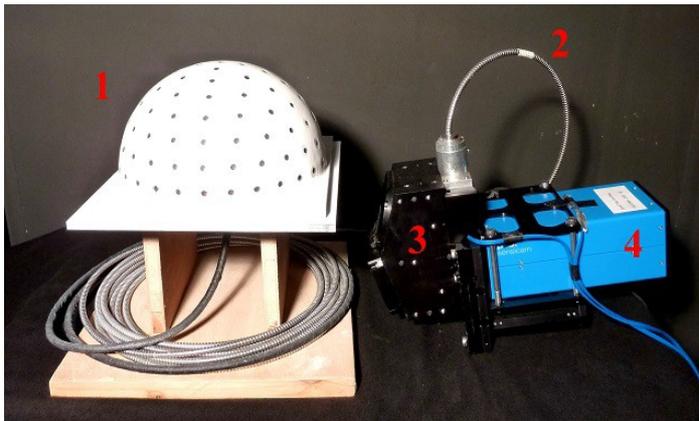
Pieke, S., Experimentelle Untersuchungen zur effizienten Vernetzung von Oberflächen-beschichtungen mit UV-Strahlung, Dissertation, KIT Scientific Publishing 2010

Vorteile simultaner Messungen der spektralen Strahldichte im UV

Prof. Dr. Gunther Seckmeyer, Institut für Meteorologie und Klimatologie,
Universität Hannover

Die spektrale Strahldichte in Abhängigkeit von Einfallswinkel und Azimutwinkel wird für zahlreiche Anwendungen in der Photobiologie, Physik und Medizin benötigt. Ein Beispiel hierfür ist die Berechnung der Vitamin-D wirksamen Einstrahlung auf den Menschen. Dazu haben wir eine neue Methode entwickelt um die Vitamin D3 gewichtete Exposition eines Menschen zu berechnen. Zur Berechnung wird ein 3-dimensionaler Modellmensch mit verschiedener Kleidung, sowie die spektrale Strahldichte verwendet. Ergebnis sind jahreszeit- und bekleidungsabhängige Abschätzungen wie lange die UV-Exposition dauern sollte, um ausreichend Vitamin D bilden zu können. Dabei zeigt sich eine sehr große natürliche Variabilität: im Sommer kann ein ausreichender Vitamin D level sehr schnell, etwa im Minutenbereich aufgebaut werden. Im Winter ist es dagegen praktisch unmöglich genügend Vitamin D auf natürlichem Wege zu erhalten.

Meßtechnisch war es bisher sehr schwierig die spektrale Strahldichte schnell genug erfassen zu können, da dazu nur abtastende Geräte zur Verfügung standen. Deshalb wurde in Hannover ein neuartiges Gerät zur gleichzeitigen Erfassung der spektralen Strahldichte aus mehr als 100 Richtungen entwickelt. Das Gerät ist ein multidimensionales Spektralradiometer (MUDIS), das unten stehend abgebildet ist:



Hauptkomponenten von MUDIS: Hemisphärische Eingangsoptik mit Wetterschutz (1), Faserbündel (2), abbildendes Spektrometer (3), UV-empfindliche CCD camera (4)

Im Vortrag werden erste simultane Messungen vorgestellt, die mit dem Gerät unter verschiedenen meteorologischen Bedingungen durchgeführt wurden.

1. Beringer S., Schilke H., Lohse I., Seckmeyer G.: *Case study showing that the tilt angle of photovoltaic plants is nearly irrelevant*, Solar Energy, 85, pp. 470-476, February 2011
2. Seckmeyer G., Schrempf M., Wiczorek A., Riechelmann S., Graw K., Seckmeyer S., Zankl M.: *A novel method to calculate solar UV exposure relevant to vitamin D production in humans*, Photochemistry & Photobiology, 89: 974-983, 2013
3. Riechelmann S., Schrempf M., Seckmeyer G.: *Simultaneous measurement of spectral sky radiance by a non-scanning multidirectional spectroradiometer (MUDIS)*, Measurement Science and Technology, 24, 125501, <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/24/12/125501>, 2013

Abbau von Medikamentenrückständen im Trinkwasser durch Bestrahlung mit NIR LED

Stephanie Möller, Joana Flottmann, David Enseling, Thomas Jüstel
Fachhochschule Münster, Fachbereich Chemieingenieurwesen,
Arbeitsgruppe "Tailored Optical Materials",

Der Einsatz von elektromagnetischer Strahlung in der Wasseraufbereitung und -reinigung ist lange etabliert. Durch die Bestrahlung mit Wellenlängen unterhalb von 200 nm kann Wasser in Hydroxylradikale gespalten werden, die organische Verbindungen bis zu CO₂ und H₂O oxidieren können (Advanced Oxidation Processes, AOP). Für die Erzeugung derart kurzwelliger Strahlung sind Entladungslampen auf der Basis von Quecksilber und zunehmend auch Xenon-Exzimeren Stand der Technik. Insbesondere leuchtstoffkonvertierte Xe-Entladungslampen bieten die Möglichkeit, durch Auswahl passender Konvertermaterialien maßgeschneiderte Emissionswellenlängen zu erzeugen, die zum einen direkt auf die DNA von Mikroorganismen wirken oder zum anderen in Verbindung mit entsprechenden Katalysatoren den Abbau von organischen Verunreinigungen in Wasser ermöglichen.

Neben Hydroxylradikalen zeichnet sich hochreaktiver Singulett-Sauerstoff ¹O₂ durch seine besondere Oxidationskraft aus. Durch die Bestrahlung von Sauerstoffmolekülen im Grundzustand (³O₂) mit nahinfraroter (1269 nm) oder roter (762 nm) Strahlung von Leuchtdioden kann dieser in den ersten bzw. zweiten angeregten Singulettzustand überführt werden. Diese Übergänge sind zwar quantenmechanisch verboten und somit extrem unwahrscheinlich, was sich in sehr geringen Absorptionsquerschnitten äußert, nichtsdestotrotz können sie bspw. im terrestrischen Sonnenspektrum beobachtet werden. Durch die Kombination von in Wasser gelöstem Sauerstoff und dem Photosensibilisator Protoporphyrin IX unter Zusatz von Fe³⁺ wurde der Abbau von medizinischen Wirkstoffen in wässrigen Lösungen nachgewiesen. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist bisher allerdings nicht geklärt.

Mechanisms of Blue Light in Human Skin and Medical Applications

“M. Born¹, J. Liebmann¹, C. Opländer², C.V. Suschek², C.M. Volkmar²”

¹ Philips Technologie GmbH – Innovative Technologies, Aachen,

² Department of Trauma and Hand Surgery, Medical Faculty, Heine-University Düsseldorf,

The human skin provides an outer barrier against environmental influences, and its proper functioning is essential to keeping the body healthy. The characteristics of intact skin include regulated proliferation and differentiation of skin cells to maintain homeostasis. Sunlight, which reaches and penetrates our skin daily, influences the physiology of the human skin in beneficial as well as harmful ways, as has been extensively shown for UV light.

However, only little is known about the effects of longer wavelengths present in solar irradiation. Despite this lack of information, in recent years various forms of phototherapy have emerged in which hyperproliferative skin diseases such as psoriasis, acne, keratosis, and skin cancer are treated with a broad range of wavelengths (380–440nm). In many cases, still a substantial proportion of UV light is present, which is known to be involved in cancer formation. Therefore, this makes it a hazardous tool to treat skin diseases associated with an increased risk of tumor formation. Thus, it is important to explore selective wavelengths with well-defined energy densities that exert biological effects without harmful side effects. Over the past years, research in this field has made progress by the use of coherent (lasers) and noncoherent light sources (LEDs) with a narrow bandwidth so that biological effects can be associated with respective wavelengths. Although the effects of irradiation on cellular processes have been discussed controversial, the biological relevance is undisputed.

In this presentation we will focus on new research concerning the interaction of human skin and (blue) light. In particular Nitric Oxide is shown to play a key role, e.g. with respect to blood flow enhancement. In addition, blue light is capable to safely inhibit cell proliferation and to induce differentiation. These findings open up new phototherapies for medical applications, such as psoriasis, pain therapy or hemodynamic disorders.

Optimierung von photochemischen Prozessen durch maßgeschneiderte Lumineszenzpigmente

Dr. Dominik Uhlich, CTO Tailorlux GmbH, Münster

Photochemische Prozesse werden durch intensive Forschungsarbeit sowohl von der biologischen als auch technischen Seite immer besser verstanden. So ist es inzwischen möglich, durch künstliche Strahlungsquellen auf Basis von Quecksilberentladungslampen, Excimerlampen oder LEDs photochemische Prozesse gezielt durchzuführen und in gewissen Grenzen zu steuern.

Durch den Einsatz von maßgeschneiderten Leuchtstoffen aus dem Hause Tailorlux lassen sich Strahlungsquellen und damit eine Vielzahl photochemischer Prozesse noch effizienter und zielgenauer beeinflussen. Mittels solcher Lumineszenzpigmente ist es in einem Bereich von 190-1500 nm möglich, Wellenlängen genauer einzustellen, um die gewünschten Reaktionen zu fördern und unerwünschte Nebenreaktionen zu minimieren. So ergeben sich neue Anwendungsfelder in Bereichen der Wasser- und Luftaufbereitung, UV-Härtung, Medizintechnik sowie in der kosmetischen Behandlung.

Photochemie in Konsumenten Anwendungen

Prof. Dr. Cees Ronda, Philips Research Eindhoven

Am Anfang war das Licht, für Philips war dies 1891. Mit der Glühlampe fing für Philips alles an. In den 123 darauf folgenden Jahren ist sehr viel passiert. Nicht nur wurden viele neue Lichtquellen erfunden und vermarktet, es wurden auch zahlreiche neue Anwendungen für Lichtquellen erfunden.

In diesem Vortrag werde ich kurz die "Evolution" von Lichtquellen besprechen ansprechen, um danach ausführlicher über die Anwendung von Photochemie in Konsumenten Anwendungen zu berichten. Ich werde dabei nicht nur Philips Anwendungen beleuchten, sondern viel allgemeiner Entwicklungen auf diesem Gebiet ans Tageslicht bringen.

Themen die ich besprechen werde sind u.a.: Speziallampen für Wasserdesinfektion und die Rolle von UV Leuchtstoffen darin, Desinfektion mit blauem Licht, Photokatalyse und Licht für photodynamische Therapie.

Photochemischer Abbau von Schadstoffen in der industriellen Abluft

A. Voronov, LIT-UV Elektro GmbH

Viele industrielle Prozesse führen zu Luftverschmutzung und Geruchsbildung. Diese Verunreinigungen sind in der Regel flüchtige organische Stoffe (Lösemittel) und anorganische Gase wie Ammoniak oder Schwefelwasserstoff. Die Gesetzgebung reglementiert relativ streng den Schadstoffausstoß. In Zukunft werden diese Normen noch weiter verschärft. Aus diesem Grund werden von vielen Unternehmen neue Konzepte und Verfahren zur Luftreinigung entwickelt.

Der Prozess der Luftreinigung beinhaltet mehrere Schritte wie elektrostatisches Filtern, Waschen, Ozon- und UV-Behandlung, etc. In der Präsentation wird nur einer dieser Schritte betrachtet – die photochemische Luftbehandlung.

Für diese Applikation ist die Quecksilberniederdruckentladung als preiswerte, zuverlässige und effiziente UV-Lichtquelle bestens geeignet. In der Präsentation werden die typischen Parameter einer Hg-Amalgamlampe im Vergleich zu anderen UV-Lichtquellen betrachtet.

Eine auf Quecksilberniederdruckentladung basierende VUV-Amalgamlampe emittiert effektiv zwei Resonanzlinien bei 185 nm und 254 nm, wobei die erste Linie auch für Ozon- und OH-Radikalbildung verantwortlich ist. Die Strahlung wirkt dabei auf die Schadstoffe direkt und indirekt. Die direkte Wirkung resultiert in photochemischen Reaktionen. Die indirekte Wirkung ergibt sich im Oxidationsprozess der Schadstoffe durch Ozon. Die Grenzen dieser Wirkungsmechanismen werden diskutiert.

Anschließend werden industrielle UV-Anlagen vorgestellt, welche bereits im Einsatz sind.

Workshop der DafP

Übersichtsvorträge

Photosynthetic energy conversion measured by PAM

O. Meyerhoff, Fa. Walz

Chlorophyll (Chl) a fluorescence originates in close vicinity to the sites where light energy is transformed into chemically fixed energy. The same excitation states that give rise to fluorescence emission also participate in photochemical energy conversion. These features render Chl fluorescence a unique indicator of photosynthesis. During the past 25 years there has been remarkable progress in Chl fluorescence research. In practical applications, PAM (Pulse Amplitude Modulation) fluorometry in conjunction with the saturating pulse method has been particularly successful.

The presentation should outline some principles of PAM fluorometry and the saturating pulse method and its applications.

Chl a fluorescence can give detailed information on what is going on inside a photosynthetic organism. Its analytical potential has first been recognized by Hans Kautsky and co-workers starting with the discovery of the dark/light induction phenomenon (published by Kautsky and Hirsch 1934).

In principle the technical possibilities for developing Chl fluorometers already existed since the early 1970s when solid-state optoelectronic components, such as LEDs and fast photodiodes, became generally available. The first portable fluorometer for field studies (Schreiber et al., 1975) was already introduced 10 years before the development of the first PAM fluorometer. For understanding the principle of Pulse-Amplitude-Modulation, it is most important to realize the difference between the fluorescence intensity and the fluorescence yield. Depending on the light conditions, fluorescence intensity might vary by several orders of magnitude whereas the fluorescence does not vary by more than a factor of 5-6 and it is the fluorescence yield that carries the information on photosynthesis.

A PAM fluorometer is ideally capable to measure fluorescence yield without changing the state of the sample (non-intrusive) and additionally is not influenced by changing ambient conditions.

Photochemische Reaktionen

Prof. Dr. Thomas Jüstel, Fachhochschule Münster

Die Bedeutung photochemischer Reaktionen für unsere Umwelt lässt sich leicht an Hand der Photosynthese verdeutlichen, welche durch die Wasserspaltung die Energie für sämtliche chemische Prozesse in der Biosphäre zur Verfügung stellt. Zudem gibt es eine Vielzahl von Aufbaureaktionen, wie z.B. der Vitamin D3 Synthese, welche nur photochemisch mit hoher Effizienz möglich sind. In der chemischen Industrie werden in der oft mehrstufigen Synthese von Duft- oder Farbstoffen sowie einigen Pharmazeutika auch photochemische Prozessschritte verwendet. Zudem ist die photooxidativ initiierte Polymerhärtung ein gängiges Verfahren in der Lack- und Halbleiterindustrie. Obwohl also die Photochemie überwiegend in der organischen Chemie eingesetzt wird, ist rezent gezeigt worden, dass auch die Bildung anorganischer Nanopartikel auf photochemischen Wege möglich ist.

Gleichzeitig gewinnen photochemische Abbaureaktionen immer mehr an Interesse in industriellen Prozessen, wie der Luft-, Oberflächen- oder Wasserreinigung. Der chemische Abbau organischer Schadstoffe wird in der Atmosphäre durch die photochemische Bildung von OH-Radikalen oder Ozon induziert. Technisch lässt sich die Bildung dieser reaktiven Spezies durch sogenannte "Advanced Oxidation Processes" erreichen. Dabei wird entweder H_2O_2 oder ein Photokatalysator wie TiO_2 in Kombination mit UV-Strahlung zur Bildung von OH-Radikalen eingesetzt. Der Abbau von problematischen Schadstoffen, wie z.B. den Farbstoffresten aus Produktionsabwässern oder Pharmazeutikarückständen in Trink- oder Oberflächenwasser ist ein Verfahren, dass in einigen geeignet ist, organische Rückstände vollständig zu mineralisieren. Schließlich muss erwähnt werden, dass ultrareines Wasser für Fertigungsprozesse in der Halbleiterindustrie nur durch eine photochemische Reinigungsstufe erhalten werden kann.

In dem angekündigten Beitrag zum Workshop wird die Funktionsweise und die Anwendungstechnik moderner Strahlungsquellen erläutert, die in der Photochemie zum Einsatz kommen. Darüber hinaus wird eine Auswahl photochemischer Abbau- und Aufbaureaktionen vorgestellt. Anschließend werden einige Reaktionen experimentell durchgeführt und die Resultate diskutiert.

Chemische Aktinometrie

Wolfgang Heering, Karlsruher Institut für Technologie, Lichttechnisches Institut

Chemische Aktinometer werden häufig in der Photochemie eingesetzt, um aktinische Strahlungsleistung quantitativ und absolut zu erfassen. Das zur Aktinometrie verwendete System ist ein Gas, Festkörper, eine Flüssigkeit oder eine Kombination, in der bei gewissen Wellenlängen ein lichtinduzierter Prozess mit bekannter Quantenausbeute abläuft. Die meist optisch **gemessene Reaktionsrate** ermöglicht die Berechnung des **Flusses absorbiertes Photonen** in einem photochemischen Reaktor. Chemische Aktinometrie ist eine genaue und kosteneffektive Methode, um bei komplexer Bestrahlungsgeometrie absolut Bestrahlungen (Fluenzen), vor allem im UV, zu messen. Sie ist auch geeignet, um physikalische Radiometer zu kalibrieren.

Die photochemische Umsetzung, d.h. die reversible oder irreversible Erzeugung oder Zerstörung von Molekülen ist direkt bestimmt durch die Anzahl absorbiertes Photonen. Idealerweise sollten die erzeugten Photoprodukte die sie erzeugende Strahlung nicht absorbieren, damit die gebildeten Photoprodukte die Umsetzung nicht einschränken. In der Regel absorbieren die Photoprodukte auf einer anderen Wellenlänge. Einige Aktinometer sind ausgelegt für eine schwache Absorption der aktinischen Strahlung. Dies ist vorteilhaft bei hohen Strahlungsflüssen, wenn große Volumina bestrahlt werden, ohne dass dabei Inhomogenitäten auftreten. Bei starker, u.U. vollständiger Absorption, häufig verknüpft mit einer kleinen Eindringtiefe der aktinischen Strahlung treten besonders bei hohen Photonenflüssen Inhomogenitäten auf, die nicht durch Mischen ausgeräumt werden können.

Gemessen werden bei geeigneten Absorptionswellenlängen der Chromophore die Absorptionsmaße (absorbances), da sie proportional den Konzentrationen noch nicht durch Strahlung abgebauter bzw. neu generierter Chromophore sind. Die so erfassten Chromophor-konzentrationen sind bei bekannter Quantenausbeute ein Maß für die Bestrahlung (Fluenz).

Exemplarisch wird der Abbau von Uridin mit der 222 nm Strahlung einer KrCl-Excimerlampe sowie mit der 254 nm Strahlung einer Hg-Niederdrucklampe dargestellt und beschrieben, wie man aus den Absorptionsmessungen die wirksame Bestrahlung bestimmt. Weitere gebräuchliche aktinometrische Systeme nutzen 4-Chlorbenzoesäure bzw. Kaliumiodid bzw. Kaliumferrioxalat als empfindliche Absorber.

Kuhn, H.J. et al., Chemical Actinometry, Pure Appl.Chem. 76 (2004), 2105-2146

| Name | Anschrift | Telefon Fax E-Mail |
|--------------------------------------|--|--|
| Prof. Dr. Dr. h.c. Donat-P. Häder | Friedrich-Alexander Universität Erlangen Neue Str. 9 91096 Möhrendorf | +49 9131 48730 donat@dphaeder.de |
| Prof. Dr. Christian Wilhelm | Universität Leipzig Institut für Biologie 1 Johannisallee 23 04103 Leipzig | +49 341-9736874 +49 341-9736899 cwilhelm@rz.uni-leipzig.de |
| Dr. Peter Richter | Universität Erlangen-Nürnberg Staudtstr. 5 91058 Erlangen | +49 9131 852 8226 +49 9131 852 8215 prichter@biologie.uni-erlangen.de |
| Dr. rer. nat. Peter Bocionek | JW Holding GmbH Kölner Str. 8 70376 Stuttgart | +49 7146-91527 +49 7146-91527 peter.bocionek@jw-holding.de |
| Dr.-Ing. Rainer Kling | Karlsruher Institut für Technologie KIT Engesserstraße 12 76121 Karlsruhe | +49 721 6084-2537 +49 721 6084-2590 rainer.kling@kit.edu |
| Dr.-Ing. Arnold Gillner | Fraunhofer-Institut für Lasertechnik, ILT Aachen Steinbachstr. 15 52074 Aachen | +49 241 8906-148 +49 241 8906-121 arnold.gilner@ilt.fraunhofer.de |
| Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Heering | Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Engesser Straße 13 76131 Karlsruhe | +49 177-3003111 +49 721-60842590 wolfgang.heering@kit.edu |
| Prof. Dr. Gunther Seckmeyer | Leibnitz Universität Hannover, Institut für Meteorologie Herrenhäuserstr. 2 30974 Wennigsen | +49 511762 4022 seckmeyer@muk.uni-hannover.de |
| Prof. Dr. Thomas Jüstel | Fachhochschule Münster Stegerwaldstr. 39 48565 Steinfurt | +49 2551 962205 tj@fh-muenster.de |
| Stephanie Möller | Fachhochschule Münster Stegerwaldstr. 39 48565 Steinfurt | +49 2551 962566 +49 2551 962844 smoeller@fh-muenster.de |
| Prof. Dr. Matthias Born | Philips Technology Research Laboratories Weisshausstr. 2 520666 Aachen | +49 241 6003 618 +49 241 6003 559 matthias.born@philips.com |
| Dr. Dominik Uhlich | Tailorlux GmbH Fraunhoferstraße 1 48161 Münster | +49 163 2586224 dominik.uhlich@tailorlux.com |
| Prof. Dr. Cees Ronda | Philips Research Innovation, High Tech Campus 4 NL-5656 Eindhoven | +31 631 927509 cees.ronda@philips.com |
| Dr. Alexander Voronov | LIT UV-Elektro GmbH Mittelweg 1 99428 Isseroda | +49 3643 48999-0 +49 3643 48999-20 alex.voronov@lit-uv.de |
| Oliver Meyerhoff | Heinz Walz GmbH Eichenring 6 91090 Effeltrich | +49 9133 776522 +49 9133 5395 omeyerhof@walz.com |



Geschäftsstelle der DafP
c/o TU Ilmenau-FG Lichttechnik
Matthias Menz
Schatzmeister
PF 100565
98684 Ilmenau

Telefon: 03677 693738

Telefax: 03677 693733

E-Mail: matthias.menz@tu-ilmenau.de