

In-situ Ethylen-Konzentrationsmesssysteme für die Qualitätsüberwachung in der Fruchtlogistik

A. Sklorz¹⁾, A. B. Alamin Dow²⁾, D. Mrugala²⁾, R. Jedermann²⁾, W. Benecke^{2,3)}, W. Lang^{2,3)}

¹⁾Friedrich-Wilhelm-Bessel-Institut Forschungsgesellschaft mbH (FWBI)

²⁾Institut für Mikrosensoren, -aktoren und -systeme (IMSAS)

³⁾Microsystems Center Bremen (MCB)

Kurzfassung

Die messtechnische Qualitätsüberwachung von Nahrungsmitteln während ihres Transports gewinnt aufgrund von strenger werdenden gesetzlichen Vorgaben und steigenden Verbraucheransprüchen immer mehr an Bedeutung. Um eine Qualitätsüberwachung technisch zu realisieren, müssen unterschiedliche Umweltparameter während der beförderung im Transportcontainer erfasst und analysiert werden. Zu den bekanntesten Messgrößen gehören hierbei Temperatur und Feuchte. Die Qualität von Lebensmitteln wird jedoch auch durch diverse andere Parameter beeinflusst.

So spielt in der Fruchtlogistik das Gas Ethylen eine herausragende Rolle. Ethylen wird einerseits als Stoffwechselprodukt von Obst an die Umgebung abgegeben und wirkt andererseits als Reifebeschleuniger, der ein vorzeitiges Verderben des Obstes hervorrufen kann. Da eine direkte Korrelation zwischen dem Reifegrad vom Obst und der vom Obst abgegebenen Ethylenkonzentration besteht, kann die Kenntnis über den Ethylengehalt in der Transportumgebung genutzt werden, um eine Aussage über das Reifestadium und damit über die Qualität der Früchte zu treffen. Damit dies über alle Reifestadien hinweg verwirklicht werden kann, werden Messsysteme benötigt, die Ethylenkonzentrationen im zwei- bis dreistelligen ppb⁴⁾-Bereich detektieren können. Daneben müssen diese Systeme leicht, mobil und kostengünstig sein. Kommerzielle Systeme, die diese Aufgabe erfüllen könnten, sind derzeit nicht verfügbar. Das FWBI hat sich deshalb das Ziel gesetzt, die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen für die Realisierung eines entsprechenden Messsystems zu erforschen und zu

¹⁾ Dipl.-Ing. Adam Sklorz
Friedrich-Wilhelm-Bessel-Institut Forschungsgesellschaft mbH
Postfach 10 63 64, 28063 Bremen
Tel.: +49-421-218-7423
Fax.: +49-421-218-4774
Email: asklorz@imsas.uni-bremen.de

⁴⁾ Parts per Billion; entspricht $1 \cdot 10^{-9}$

entwickeln. Das Forschungsvorhaben ist auf Antrag der Deutschen Forschungsvereinigung für Meß-, Regelungs- und Systemtechnik e.V. (DFMRS) vom Bundesminister für Wirtschaft und Technologie im Programm „Industrielle Gemeinschaftsforschung“ unter AIF-Vorhabensnummer 15436 N bewilligt worden. Als Basis der Untersuchungen werden kommerziell verfügbare, resistive Gassensoren oder Infrarot-Gassensoren verwendet. Da diese Sensoren die geforderten Spezifikationen hinsichtlich Sensitivität und Selektivität nicht erfüllen, werden miniaturisierte, mikrosystemtechnisch gefertigte Gaschromatographiesäulen und Gasanreicherungs-einheiten entwickelt und eingesetzt, um die erforderlichen Eigenschaften zu erreichen. Im Folgenden wird ein Einblick in die Bedeutung von Ethylen in der Fruchtlogistik gegeben. Es wird das Konzept des geplanten Ethylensensorsystems vorgestellt. Dabei wird auf die an die Anwendung gestellten Anforderungen, die Lösungsansätze sowie die mit der Entwicklung verbundenen Herausforderungen eingegangen.

1 Einleitung

In der heutigen Zeit fordern Konsumenten einen uneingeschränkten Zugang zu allen Obst- und Gemüsesorten. Es wird erwartet, dass das angebotene Obst und Gemüse frisch sowie qualitativ hochwertig ist und dabei bezahlbar bleibt. Um die Hersteller zur Erfüllung der Kundenwünsche zu bewegen und einen besseren Schutz der Verbraucher vor minderwertigen Nahrungsmitteln zu gewährleisten, werden die vom Gesetzgeber erlassenen Vorgaben bezüglich Rückverfolgung und Qualitätssicherung von der Produktion, über den Transport, bis hin zum Endverbraucher von Nahrungsmitteln zunehmend strenger. So schreibt beispielsweise die EU Richtlinie 178/2002 [EC04] neue Qualitätsstandards für die Lebensmittellogistik vor. Die Forderung der Gesetzgeber gegenüber der Logistikbranche ist sinnvoll, da zwar während der Nahrungsmittelproduktion in der Regel eine ausreichende Qualitätsüberwachung vorhanden ist, aber eine unmittelbare Qualitätskontrolle während der Nahrungsmitteltransporte zum Kunden hin so gut wie nicht stattfindet. Die technisch bedingte Messung von Umweltparametern während des Transports, wie z. B. die für die Regelung der Temperatur in Kühlcontainern notwendige Temperaturerfassung, ist für eine Qualitätsüberwachung von Nahrungsmitteln nicht ausreichend. Dies liegt zum einen daran, dass die Temperaturen in einem beladenen Container an unterschiedlichen Messpositionen stark voneinander abweichen können [Jed07]. Zum anderen müssen die Messdaten mit dem Verhalten der Qualität der aktuell geladenen Ware in Verbindung gebracht, ausgewertet und an eine Person oder einen Computer weitergeleitet werden. Ebenfalls ist in vielen Fällen die alleinige Verwendung der Temperatur zur Bestimmung der Warenqualität nicht ausreichend. Vielmehr müssen mehrere Umgebungsparameter herange-

zogen werden, um eine Aussage über die momentane Qualität der Ware sowie über deren zukünftige Veränderung machen zu können. Um die gesetzlichen Vorgaben und die Kundenwünsche zu erfüllen, werden derzeit vermehrt Anstrengungen bei der Entwicklung von Technologien zur autonomen Überwachung diverser Umweltparameter in Containern und Trailern unternommen, wobei die Überwachung von Temperatur und Feuchte im Mittelpunkt stehen. Ziel ist es, Hardware zu entwickeln, die eine Online-Überwachung der Qualität von Nahrungsmitteln während des Transports ermöglicht.

Die Fruchtlogistik stellt besondere Anforderungen an die Entwicklung solcher Systeme. Zwar beeinflussen Temperatur und Feuchte transportierte Früchte, jedoch genügt die Kenntnis über diese Parameter nicht aus, um eine Aussage über den Reifezustand und damit über die Qualität der Ware machen zu können. Es werden vielmehr Informationen über die Konzentration von Ethylen in der Umgebung der transportierten Früchte benötigt [Jed06]. Ethylen ist ein Gas, das von vielen Obstsorten, neben Kohlenstoffdioxid, während ihres Reifevorgangs abgegeben wird. Die Ethylenabgabe findet auch nach der Ernte statt. Dabei ist die Menge des abgegebenen Ethylens vom Reifezustand des Obstes abhängig. Ein typischer Verlauf der durch Obst abgegebenen Ethylenmenge als Funktion der Zeit ist in Bild 1 qualitativ dargestellt [Bia53].

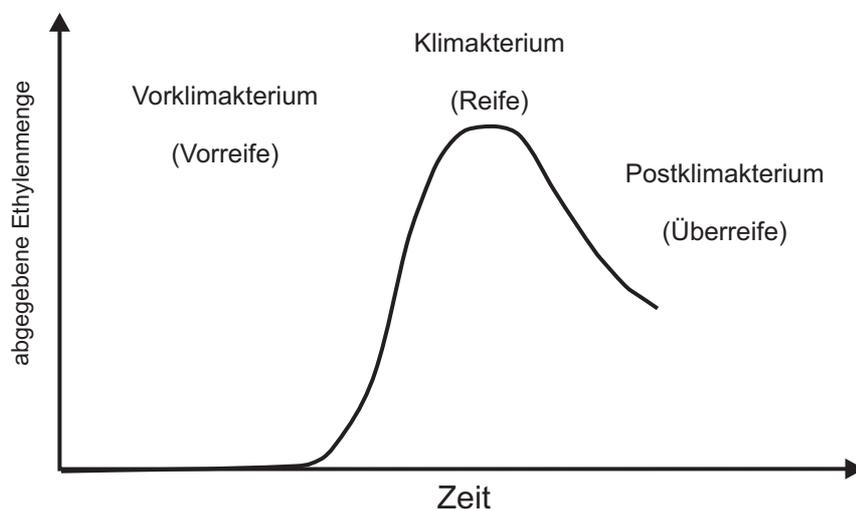


Bild 1: Beispiel für den qualitativen Verlauf der während des Reifeprozesses von Obst abgegebenen Ethylenmenge in Abhängigkeit der Zeit (Größenordnung abgegebene Ethylenmenge: $\mu\text{l}/(\text{kg} \cdot \text{h})$; Größenordnung Zeit: Tage).

Anhand des Verlaufs des Graphen kann der Reifeprozess von Obst grob in drei Stadien unterteilt werden. Im so genannten Vorklimakterium befindet sich das Obst im Stadium der Vorreife. Hier werden sehr geringe Mengen von Ethylen an die Umgebung

abgegeben. Kurz vor dem Zustand der Reife steigt die Ethylenproduktion rapide an, bis im Zustand der Reife die Menge des an die Umgebung abgegebenen Ethylens ein Maximum erreicht. Dem Zustand der Reife folgt das Postklimakterium bzw. die Überreife. Hier nimmt die Menge des produzierten Ethylens mit der Zeit ab. Wird die von Obst abgegebene Ethylenmenge gemessen und ist die Ausgangsreife der Früchte bekannt, so kann aufgrund des beschriebenen Verhaltens der aktuelle Reifegrad der Früchte errechnet bzw. die zukünftige zeitliche Entwicklung des Reifegrads abgeschätzt werden.

Eine weitere Notwendigkeit für die Messung der Ethylenkonzentration während des Fruchttransports geht aus der Eigenschaft des Ethylen hervor, bei Kontakt mit Obst als Reifebeschleuniger zu wirken. Befindet sich Obst im Vorklimakterium, leitet die Begasung mit Ethylen die Reifephase ein [Abe92]. Dieses um 1930 entdeckte Phänomen führte zur Einführung der so genannten Reifekammern in der seebasierten Fruchtlogistik, die bis in die heutige Zeit verwendet werden. Um zu verhindern, dass Obst während des Seetransports verdirbt, wird das Obst im unreifen Zustand abgeerntet und z. B. von Südamerika nach Europa auf dem Seeweg transportiert. Am Zielpunkt angekommen muss das Obst, noch im Zustand der Vorreife, in Reifekammern mit Ethylen begast werden. Dadurch wird der eigentliche Reifeprozess der Früchte initiiert und das Obst kann im reifen Zustand verkauft werden. Gibt Obst jedoch bereits während des Transports bestimmte Mengen von Ethylen an die Umgebung ab, weil z. B. einige Früchte im Container reifer sind als andere, kann es dazu kommen, dass schon während des Transports der Reifeprozess eingeleitet wird und das Obst noch mehr Ethylen abgibt. Dadurch kann eine Kettenreaktion ausgelöst werden, die dazu führt, dass die Ladung eines Containers beim Erreichen des Zielortes verdorben und damit unverkäuflich ist. So entstehen alleine bei Obstproduzenten, die Ihre Waren auf dem Seeweg transportieren, Warenverluste von mehreren 10 % Prozent. Hinzu kommen Kosten für die Entsorgung der verdorbenen Waren, Versicherungskosten und evtl. Rechtskosten für die am Transport beteiligten Parteien. Um diese Verluste zu minimieren bzw. eine Qualitätsänderung des Obstes frühzeitig zu erkennen, werden von der Fruchtlogistikbranche mobile Messsysteme benötigt, die Ethylenkonzentrationen in der Transportumgebung autonom ermitteln können. Zudem müssen die Systeme besondere Spezifikationen erfüllen, die im einzelnen nachfolgend erläutert werden.

2 Anforderungen

Die ausschlaggebenden Eigenschaften, die ein Ethylen-Konzentrationsmesssystem für die Fruchtlogistik besitzen muss, sind eine hohe Sensitivität sowie eine hohe Selektivität. Damit das System für die Überwachung sämtlicher Obstsorten verwendet wer-

den kann, muss es auch geringe Mengen Ethylen in einem Gasgemisch detektieren können, und zwar unabhängig von der Gegenwart anderer Gase. Bei der Bestimmung der notwendigen Messauflösung wird von den in Tabelle 1 exemplarisch aufgeführten Ethylen-Emissionsraten einiger Obstsorten ausgegangen. Dabei ergibt sich die erforderliche Messgenauigkeit aus der Beschaffenheit der Transportumgebung.

Tabelle 1: Ethylen-Emissionsraten einiger Obstsorten [Wil05]

Obstsorte	Ethylenemissionsrate / $\mu\text{l}(\text{kg}^{-1}\text{h}^{-1})$
Preiselbeere	0
Orange	0,01 - 0,1
Wassermelone	0,1 - 1,0
Banane	1,0 - 10
Aprikose	10 - 100
Apfel	> 100

In der Regel findet der Transport von Obst in Standard ISO-Containern statt. Beim Transport in einem 20-Fuß Container liegt ein freies Containervolumen von ca. 33 m^3 vor. Unter der Annahme, dass der Container zu 80 % mit Obst beladen ist, ergibt sich ein verbleibendes freies Volumen von ca. 7 m^3 bei einer Zuladung von 19 Tonnen. Aus dieser Betrachtung und den in Tabelle 1 aufgeführten Ethylen-Emissionsraten folgen die sich im Container ergebenden Konzentrationsgradienten in Tabelle 2.

Tabelle 2: Zeitliche Änderung der Ethylenkonzentration im beladenen 20 Fuß ISO-Container für verschiedene Obstsorten sowie benötigte Messauflösung bei vier Messungen pro Stunde (Betrachtung ohne Luftaustausch).

Obstsorte	zeitliche Ethylenkonzentrationsänderung / $\text{ppb}\cdot\text{h}^{-1}$	Benötigte Auflösung / ppb
Preiselbeere	0	-
Orange	27 - 270	6
Wassermelone	270 - 2700	67
Banane	$2700 - 27 \cdot 10^3$	675
Aprikose	$27 \cdot 10^3 - 270 \cdot 10^3$	6750
Apfel	$> 270 \cdot 10^3$	675000

Da die Änderung der Ethylenproduktion durch Obst eher statisch als dynamisch erfolgt, ist eine kontinuierliche Messung nicht notwendig. Vielmehr sind einige wenige Messungen pro Stunde ausreichend. Bei der Annahme von vier Messungen pro Stunde ergeben sich die in Tabelle 2 aufgeführten notwendigen Messauflösungen. Bei geringerer Zuladung bzw. größerem freiem Containervolumen steigt die notwendige Messgenauigkeit entsprechend. Daraus geht hervor, dass ein Ethylenkonzentrationsmesssystem für die Logistik eine Messgenauigkeit im zweistelligen ppb-Bereich benötigt, um für die Reifeüberwachung eines breiten Spektrums von Obst eingesetzt werden zu können.

Eine weiteres Kennzeichen des Systems muss eine geringe Baugröße sein. Mobile Systeme für die Logistikbranche dürfen aus wirtschaftlichen Gründen kein unnötiges Stauvolumen einnehmen. Aus diesem Grund ist für den Systementwurf eine Architektur ausschlaggebend, die auf dem Einsatz miniaturisierter Bauelemente basiert.

Ebenso wie die Baugröße ist für das System die Fähigkeit entscheidend, autonom betrieben werden zu können, d. h. dass die Probennahme, die Konzentrationsmessung, die Messauswertung sowie die Weiterleitung der Messdaten ohne Eingriff von speziell geschultem Personal stattfinden muss. Um dies zu gewährleisten, müssen auch Maßnahmen wie Selbsttest und Selbstkalibrierung implementiert werden. Ausschlaggebend für die Akzeptanz in der Logistikbranche ist jedoch letztendlich der Systempreis. Es ist zu erwarten, dass Preise im Bereich von 1000 Euro angenommen werden, vor allem wenn es sich um Mehrwegsysteme handelt.

3 Herkömmliche Messverfahren

Traditionelle Messverfahren zur Bestimmung der Ethylenkonzentration in Gasgemischen sind die photoakustische Infrarotspektroskopie, die Flammenionisationsmethode sowie die Chemiluminiszenzmethode. Messgeräte, die auf der photoakustischen Infrarotspektroskopie basieren, bestehen aus einer periodisch gepulsten Infrarotquelle, die eine Messkammer mit Infrarotlicht bestrahlt (Bild 2). Handelt es sich um eine

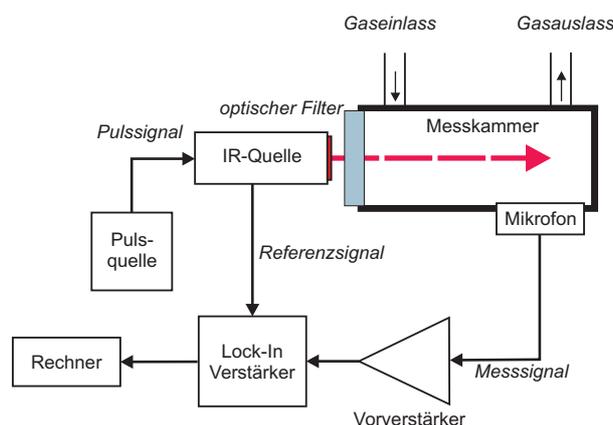


Bild 2: Schematische Prinzipdarstellung der Photoakustischen Spektroskopie

breitbandige IR-Quelle, so wird das Licht zuvor durch ein Spektralfilter geleitet, so dass nur Licht einer bestimmten Wellenlänge in die Kammer gelangt. Für die Detektion von Ethylen wird Infrarotstrahlung im Bereich von $10 \mu\text{m}$ benötigt. Ethylen besitzt in diesem Wellenlängenbereich seine Hauptabsorptionsbande für Infrarotstrahlung.

Während eines Messvorgangs wird ein Gasgemisch in die Messkammer geleitet. Befindet sich Ethylen im Gasgemisch, so absorbieren die Ethylenmoleküle die Infrarotstrahlen. Dabei hängt die Menge der absorbierten Strahlung nach dem Lambert-Beer-Gesetz von der Menge des vorhandenen Ethylens und damit von seiner Konzentration im Gasgemisch ab. Aufgrund des Pulsbetriebs der IR-Quelle und der Absorption in der Kammer kommt es innerhalb der Kammer zu periodischen Temperatur- und damit zu Druckschwankungen. Diese Druckschwankungen werden mit Hilfe eines in der Messkammer integrierten Mikrofons gemessen. Das Messsignal wird mittels eines Lock-In-Verstärkers aufbereitet und an einen Rechner weitergeleitet, der die in der Kammer vorhandene Ethylenkonzentration aus den ermittelten Daten berechnet. Wegen der verwendeten gasspezifischen Wellenlängen der IR-Strahlung erfolgen die Messungen selektiv. Die Messauflösung, die das Verfahren erreicht, liegt im ppt⁵⁾-Bereich [Bij96].

Ein Flammenionisationsdetektor besteht aus einer Verbrennungskammer, in der zwei Elektroden angeordnet sind, zwischen denen sich eine Wasserstoffflamme befindet. Werden Kohlenwasserstoffe in die Kammer geleitet, verbrennen diese in der Wasserstoffflamme, wodurch es zur Bildung von Ionen kommt. Die Ionen werden mittels der

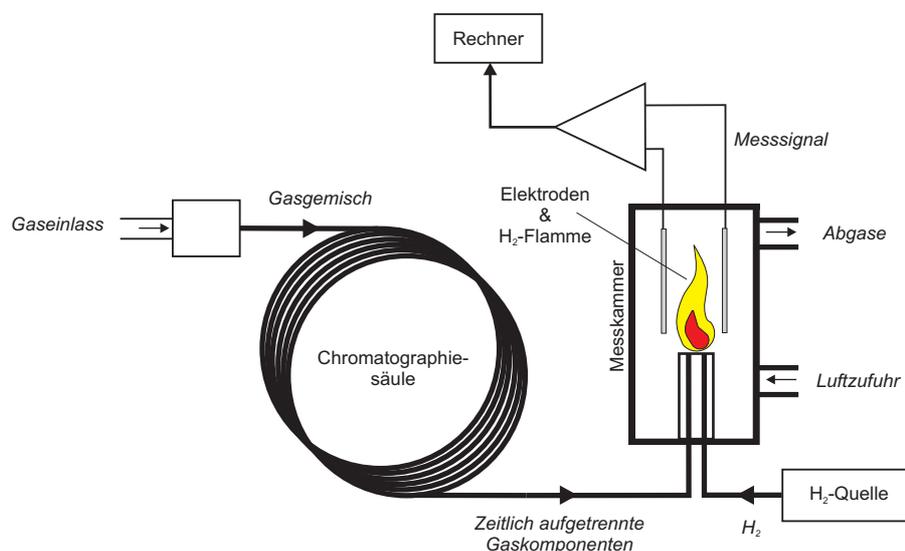


Bild 3: Schematische Prinzipdarstellung der Flammenionisationsdetektion

Elektroden detektiert, wobei der entstehende Ionenstrom proportional zur Konzentration der Kohlenstoffanteile in der Probe ist. Ein Flammenionisationsdetektor kann jedoch nicht allein für selektive Konzentrationsmessungen von Ethylen verwendet werden, da in der Messkammer alle Kohlenwasserstoffgase in einem Gasgemisch zur

⁵⁾ Parts per Trillion; entspricht $1 \cdot 10^{-12}$

gleichen Zeit verbrannt werden und somit ein eindeutiges Messsignal nicht gewonnen werden kann. Vielmehr werden Flammenionisationsdetektoren zusammen mit Gaschromatographiesäulen in Gaschromatographen eingesetzt. In Bild 3 ist der wesentliche Teil eines solchen Systems dargestellt. Das zu analysierende Gasgemisch bzw. das Gemisch mit dem Zielgas wird durch eine Chromatographiesäule geleitet, die mit einem speziellen Material, der stationären Phase, gefüllt ist. Die Bestandteile des Gasgemisches werden von der stationären Phase unterschiedlich stark gebunden, so dass die einzelnen Bestandteile unterschiedlich lange brauchen, um die Säule durchlaufen. Hinter der Säule befindet sich der Flammenionisationsdetektor. Aufgrund der zeitlichen Auftrennung des Gasgemisches werden seine Bestandteile nacheinander in die Ionisationskammer geleitet, so dass ein Detektorausschlag eindeutig einer Gaskomponente zugeordnet werden kann, wobei Messauflösungen um 0,1 ppm erzielt werden [Sim07].

Eine weitere Methode, die zur Messung der Konzentration von Ethylen in einem Gasgemisch verwendet wird, ist die Chemoluminiszenzmethode. Diese Methode basiert auf einer Reaktion zwischen Ethylen und Ozon, die abläuft, wenn beide Komponenten in Kontakt kommen. Bei dieser Reaktion wird Licht mit einer Wellenlänge um 435 nm abgegeben. Der prinzipielle Aufbau eines Messgeräts, das sich dieses Phänomen zu nutze macht, ist in Bild 4 dargestellt. In eine Mischkammer werden Ozon und das auf die enthaltene Ethylenkonzentration hin zu untersuchende Gasgemisch geleitet. An der Messkammer grenzt ein Spektralfilter und ein Photovervielfacher [Hod73]. Befindet sich Ethylen im Gasgemisch, reagiert das Ethylen mit dem Ozon. Das durch die

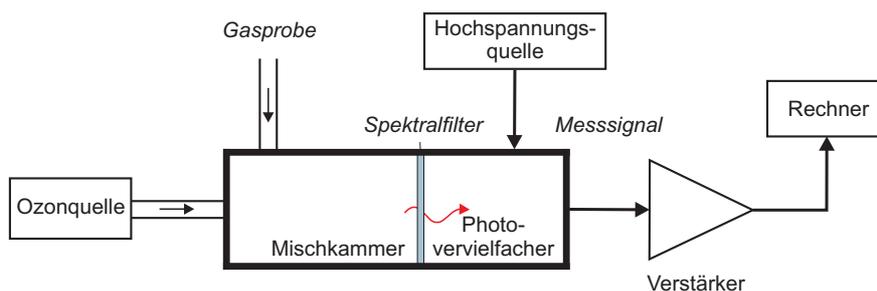


Bild 4: Schematische Prinzipdarstellung eines Chemoluminiszenzdetektors

Reaktion entstehende Licht gelangt durch den Spektralfilter in den Photovervielfacher, in dem das Lichtsignal verstärkt, in ein elektrisches Signal gewandelt und anschließend an einen Computer weitergeleitet wird. Der Rechner ermittelt die im Gasgemisch vorhandene Ethylenkonzentration. Durch den Einsatz des Spektralfilters, das nur Licht um 435 nm durchlässt, ist eine selektive Messung der Ethylenkonzentration gewährleistet.

Ethylen-Konzentrationsmessgeräte, die auf der Chemoluminiszenzmethode basieren, erreichen Messauflösungen im oberen ppb-Bereich [Hod73].

Die drei vorgestellten Verfahren zur Messung von Ethylenkonzentrationen eignen sich nicht für die Anwendung in miniaturisierten Messsystemen, insbesondere nicht in Messsystemen die mobil, autonom und robust sein sollen. Die photoakustische Spektroskopie ist zwar ein sehr sensitives Messprinzip, jedoch werden für die Realisierung hoher Messgenauigkeiten optische Weglängen im Meterbereich benötigt, was wiederum einer Miniaturisierung der Systeme im Wege steht bzw. eine Systemminiaturisierung auf Kosten der Messgenauigkeit geht. Um die gewünschten Messgenauigkeiten zu erreichen, muss die verwendete Infrarotquelle außerdem mit Frequenzen im kHz-Bereich gepulst werden, damit am Mikrofon hohe Signal-Rausch-Verhältnisse zu erreichen. Diese Frequenzen können jedoch aufgrund der thermischen Trägheit vorhandener Quellen nicht durch direktes Ein- und Ausschalten der Quellen erreicht werden. Vielmehr müssen mechanische Modulatoren, wie z. B. schnell rotierende Scheiben mit Bohrungen für den Strahldurchlass verwendet werden.

Die Flammenionisationsmethode ist für die Bestimmung von Konzentrationen im ppb-Bereich geeignet, auch wurden bereits Flammenionisationsdetektoren in miniaturisierte Form entwickelt [Zim02], jedoch ist ihr Einsatz in mobilen Systemen nicht denkbar. Der Hauptgrund dafür liegt in der Wasserstoffquelle, die ein Flammenionisationsdetektor für die Erzeugung seiner Flamme benötigt. Dieser Wasserstoff muss mittels Gasdruckflaschen dem Detektor zur Verfügung gestellt werden, was einen erheblichen Platzbedarf und zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen erfordert.

Eine ähnliche Situation liegt beim Chemoluminiszenzverfahren vor, bei dem ebenfalls eine zusätzliche Gasquelle benötigt wird. Die Versorgung der Messkammer mit Ozon kann jedoch nicht mittels Gasdruckflaschen sichergestellt werden, da Ozon für eine Lagerung zu instabil ist. Es muss vielmehr vor Ort mittels eines mit Hochspannung betriebenen Ozongenerators und getrocknet Umgebungsluft oder reinem Sauerstoff generiert werden. Die Integration dieses Prozesses in ein mobiles System bzw. seine Miniaturisierung ist vom Aufwand her nicht zu rechtfertigen, so dass das Chemoluminiszenzverfahren für den Einsatz in der geplanten Anwendung, ebenso wie die Photoakustische Spektroskopie und die Flammenionisationsdetektion, nicht in Frage kommt.

4 Alternatives Systemkonzept

Aufgrund der konstruktiven Beschränkungen, die mit der praktischen Umsetzung traditioneller Messverfahren für die Konzentrationsbestimmung von Ethylen in Umgebungsluft einhergehen, wird derzeit ein Labormuster entwickelt, das Messverfahren verwen-

det, deren Realisierung sich mit dem Einsatz miniaturisierter Bauelemente begnügt. Ziel ist ein System, das Messgenauigkeiten gegenüber Ethylen im ppb-Bereich aufweist und dabei kostengünstig, klein und robust ist. Ein schematischer Aufbau des sich in der Entwicklung befindlichen Messsystems ist in Bild 5 zu sehen.

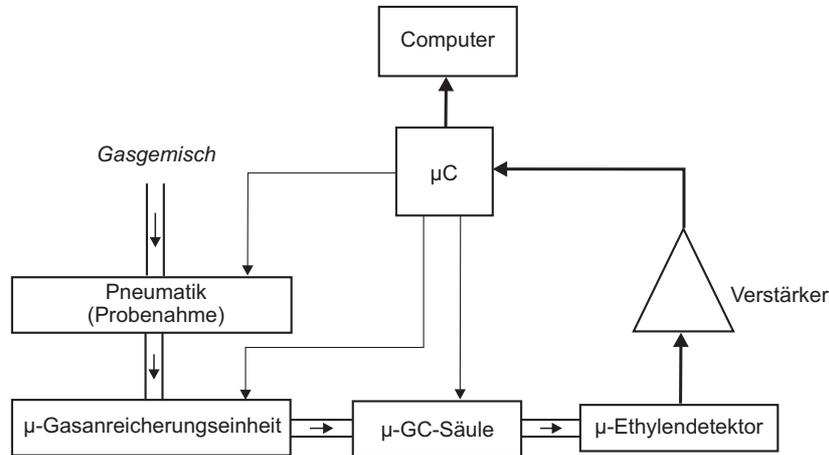


Bild 5: Schematische Prinzipdarstellung des Konzepts

Es besteht aus einer Gasanreicherungseinheit, einer Gaschromatographiesäule und einem Ethylen-detektor. Diese Komponenten werden, wie auch die pneumatischen Bauelemente zur Probennahme, mittels mikrosystemtechnischen Fertigungsmethoden realisiert. Zudem enthält das System die benötigte Mess- und Steuerelektronik. Um eine kostenintensive Neuentwicklung von Sensoren zu vermeiden, erfolgt die Ethylen-detektion mittels kommerziell verfügbaren Metalloxid-Gassensoren bzw. mittels Gassensoren, die mit Hilfe kommerziell verfügbarer Bauteile entwickelt wurden, wie z.B. Infrarot-Gassensoren. Da diese Sensoren eine geringe bzw. eine für die Erfüllung der gestellten Anforderungen nicht ausreichende Sensitivität besitzen und zumindest Metalloxid-Gassensoren Querempfindlichkeiten gegenüber diversen Gasen aufweisen, werden miniaturisierte Gaschromatographiesäulen zur Selektivitätssteigerung und miniaturisierte Gasanreicherungseinheiten zur Verbesserung der Sensitivität eingesetzt.

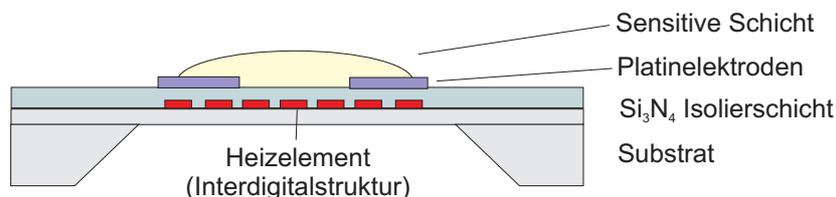


Bild 6: Schematische Prinzipdarstellung eines Metalloxid-Gassensors im Querschnitt

Resistive Dünnschicht-Metalloxid-Gassensoren bestehen aus einer auf einem Trägersubstrat aufgetragenen Metalloxidschicht, unter der sich ein Heizelement befindet. Der

Heizer wird mittels einer Isolierschicht wie z. B. Siliziumnitrid (Si_3N_4) von der sensitiven Schicht elektrisch getrennt. Ein schematischer Querschnitt durch einen Dünnschicht-Metalloxid-Gassensor ist in Bild 6 dargestellt. Heizer und sensitive Schicht sind mit jeweils zwei Elektroden ausgestattet, um eine elektrische Kontaktierung zu gewährleisten. Unterhalb des Heizers wird üblicherweise eine Kavität im Substrat erzeugt, um Wärmeverluste vom Heizer zum Substrat hin zu minimieren. Als Metalloxide werden im kommerziellen Bereich meistens Materialien wie Zinnoxid (SnO_2) oder Zinkoxid (ZnO) eingesetzt, die je nach gewünschten Eigenschaften durch Dotierung zusätzlich bearbeitet werden können. Während des Betriebs wird der Heizer und damit auch die sensitive Schicht durch Anlegen einer elektrischen Spannung auf eine Temperatur oberhalb von 400 °C erhitzt. Befindet sich ein Gasgemisch in der Nähe der sensitiven Schicht, werden die Moleküle der unterschiedlichen Komponenten aus dem Gemisch von der sensitiven Schicht adsorbiert. Je nach Beschaffenheit der Moleküle werden diese oxidiert oder reduziert, wobei temporäre Störstellen auf dem Metalloxid entstehen. Hierdurch ändert die sensitive Schicht ihre Leitfähigkeit, welche an ihren Elektroden gemessen werden kann. Die Leitwertänderung ist dabei ein Maß für die vorhandene Gaskonzentration.

Metalloxid-Gassensoren zur Detektion von Ethylen sind zwar kommerziell nicht verfügbar, jedoch wurde in Giberti et al. gezeigt, dass mittels SnO_2 -Gassensoren Ethylen detektiert werden kann [Gib04]. Die Reaktion von Ethylen auf der SnO_2 -Oberfläche wurde hierbei als eine einfache Oxidation des Ethylens zu Ethylenoxid angenommen:



Eine messtechnische Bestimmung der ablaufenden Reaktionen wurde nicht durchgeführt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die auf der SnO_2 -Oberfläche ablaufenden Reaktionen wesentlich komplexer sind, als in Gleichung (1) beschrieben. Insbesondere ist der in [Gib04] gewählte Ansatz lediglich für die Ethylenreaktion auf Silberoberflächen für geringe Ethylen-Partialdrücke unterhalb von 4 Pa und Temperaturen um 30 °C gültig [Kha97]. Zudem stellen sich bereits untersuchte Reaktionen anderer Kohlenwasserstoffe auf SnO_2 -Oberflächen bei Temperaturen oberhalb von 400 °C als wesentlich komplexer dar [Bal96], so dass in diese Richtung weitere Erkenntnisse gesammelt werden müssen.

Um die Sensitivität von kommerziell verfügbaren Metalloxid-Gassensoren gegenüber Ethylen zu untersuchen, wurden im laufenden Forschungsvorhaben drei Sensoren vermessen, die für die Detektion anderer Kohlenwasserstoffe entwickelt wurden. Dabei wurden die Sensoren AS-MLK von Applied Sensor [Apl06], TGS 2611 von Figaro

[Fig00] sowie GGS 3473T von Umweltsensortechnik [Ust04] als ethylensensitiv identifiziert. Bei der Untersuchung des Verhaltens der Sensoren gegenüber dem Einfluss von Ethylen wurden die Sensoren gezielt mit einem Gasgemisch aus synthetischer Luft und Ethylen beaufschlagt, wobei der Ethylenanteil variiert wurde. Einige Messergebnisse aus diesen Versuchen sind in Bild 7 dargestellt.

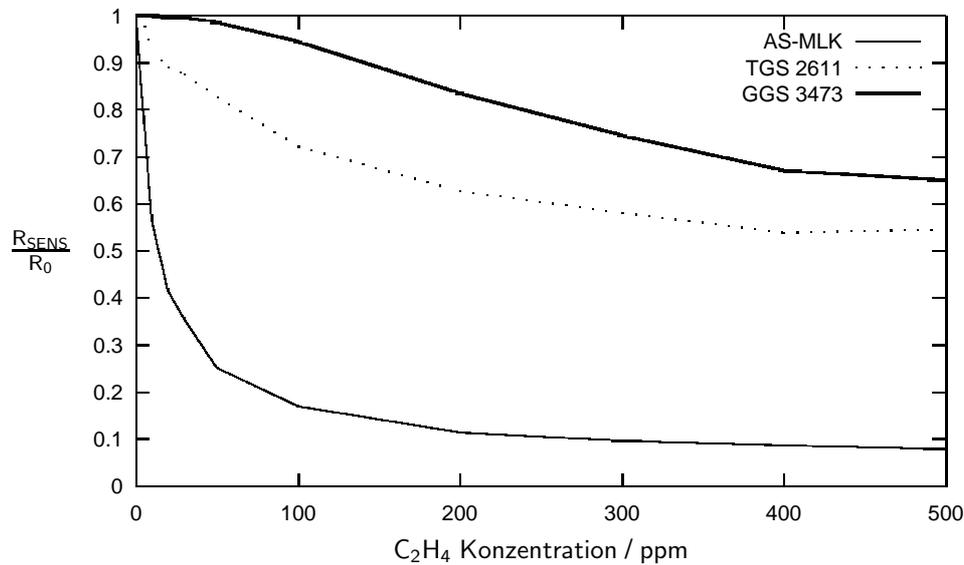


Bild 7: Normierte Sensorantwort R_{SENS}/R_0 in Abhängigkeit der Ethylenkonzentration der Sensoren AS-MLK, TGS 2611 und GGS 3473T bei Konzentrationen im ppm-Bereich und einer relativen Feuchte von 10 %

In der Abbildung ist das Verhältnis zwischen dem Sensorauschlag R_{SENS} bei Ethylenpräsenz und der Sensor-Nullauschlag R_0 in Abhängigkeit der Ethylenkonzentration aufgetragen. Die Messungen wurden bei einer relativen Feuchte von 10 % durchgeführt. Für den Konzentrationsbereich bis 100 ppm weist der AS-MLK die größte Empfindlichkeit auf, gefolgt vom TGS 2611. Der Sensor GGS 3473T reagiert auf Ethylen in diesen Konzentrationsbereich nicht nennenswert. Für den Konzentrationsbereich von 100 ppm bis ca. 400 ppm weist der GGS 3473T die höchste Empfindlichkeit auf, während der AS-MLK und der TGS 2611 annähernd im Sättigungsausgang sind.

Aufgrund ihrer Sensitivität gegenüber verschiedenen anderen Gasen können die drei identifizierten Sensoren nicht ohne zusätzliche Maßnahmen zur Konzentrationsmessung von Ethylen in einem Gasgemisch verwendet werden, da eine Änderung der Leitfähigkeit der sensitiven Schicht dem Zielgas nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Um selektive Messungen der Konzentration eines Gases zu ermöglichen, ist der Einsatz einer Gaschromatographiesäule notwendig. Gaschromatographiesäulen sind Kapillare mit Durchmessern im bis 0,5 mm und Längen bis zu 100 m. Es wird zwischen gepackten Säulen und Kapillarsäulen unterschieden. Gepackte Säulen sind mit der so genannten stationären Phase befüllt, während bei Kapillarsäulen die Innenwände mit

der stationären Phase beschichtet sind.

Eine Gaschromatographiesäule wird im Gaspfad eines Konzentrationssystemes einem nichtselektiven Gasdetektor vorgeschaltet. Das Gasgemisch, das an einem Ende der Säule eingeleitet wird, erfährt aufgrund unterschiedlicher Verbleibdauern der verschiedenen Gasmoleküle an der stationären Phase eine zeitliche Aufgetrennung in seine Bestandteile. Diese verlassen die Säule am anderen Ende zu unterschiedlichen Zeitpunkten, so dass die Reaktion des Detektors einer bestimmten Gaskomponente zugeordnet werden kann. Ausschlaggebend für die Verbleibdauer der einzelnen Moleküle in der Säule sind in erster Linie die verwendete stationäre Phase, die Temperatur bzw. das Temperaturprofil, mit dem die Säule betrieben wird, der verwendete Gasfluss sowie die Geometrien der Säule.

Herkömmliche Gaschromatographiesäulen, die in der Laboranalytik verwendet werden, sind aufgrund ihrer Baugröße für die Realisierung kleiner Messsysteme nicht geeignet. Aus diesem Grund muss auf innovative Systeme zurückgegriffen werden, wie z. B. auf miniaturisierte Gaschromatographiesäulen auf Silizium-Pyrex-Basis [Stu05]. Dabei wird auf ein Silizium-Substrat ein Pyrexwafer gebondet, in den durch trocken-

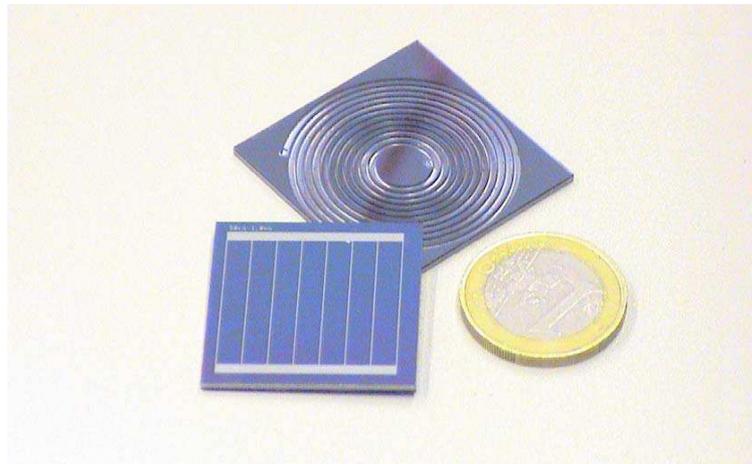


Bild 8: Miniaturisierte Gaschromatographiesäulen auf Pyrex-Siliziumbasis mit Platinheizer

chemische Ätzprozesse spiralförmige Kapillaren eingebracht werden. Anschließend werden die Kanäle mit einem zweiten Pyrex-Wafer gedeckelt. Auf der Rückseite der Anordnung wird eine Platinheizer-Kammstruktur aufgebracht, die das Heizen der Säulenkanäle ermöglicht. Nach dem Vereinzeln der Bauteile stehen je nach Design Gaschromatographiesäulen mit einer Kantenlänge von 2,4 cm x 2,4 cm bis 3,5 cm x 3,5 cm zur Verfügung (Bild 8). Da es sich bei den Systemen um gepackte Säulen handelt, müssen sie nach ihrer Herstellung mit der stationären Phase befüllt werden. Die Auswahl der jeweiligen stationären Phase hängt von den in der Probe vorhandenen Gase

und zu detektierenden Zielgasen ab. Im Falle der Fruchtlgistik ist davon auszugehen, dass in der Transportumgebung einerseits Kohlenstoffdioxid (CO_2), Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), Methan (CH_4) und Ethylen (C_2H_4) auftreten [Abe92]. Durch eventuelle Abgase, die in Transportcontainer gelangen könnten, ist es möglich, dass zusätzlich die Gase Kohlenstoffmonoxid (CO), Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoff- und Schwefeldioxid (NO_2 und SO_2) sowie noch nicht identifizierte Gase auftreten. Die bekannten, kommerziell verfügbaren stationären Phasen, die für eine Trennung von Ethylen aus diesen Gasgemischen geeignet sind, sind HayeSep-Q, -D, -DB, Carbosieve S-II, Carboxen-1000 und Carbosieve G vom Hersteller Supelco [Sig99], die bereits in herkömmlichen Chromatographiesäulen zum Einsatz kommen.

Soll im Gesamtsystem auf die Verwendung von miniaturisierten Gaschromatographiesäulen verzichtet werden, so müssen die resistiven Metalloxid-Gassensoren durch andere, wesentlich selektivere Sensoren ersetzt werden. Hier bietet sich der Einsatz von Detektoren an, die auf der selektiven Infrarotspektroskopie beruhen. Dieses Messverfahren weist Ähnlichkeiten mit der photoakustischen Spektroskopie auf: Ein abgeschlossenes Volumen, in dem sich ein Gasgemisch befindet, wird mit breitbandigem Infrarotlicht bestrahlt. Nach dem Beer-Lambert-Gesetz wird die Infrarotstrahlung, je nachdem welche Gase im Gasgemisch enthalten sind, bei unterschiedlichen gasspezifischen Wellenlängen abgeschwächt. Mit Hilfe von Infrarotdetektoren, die mit optischen Filtern ausgestattet sind, kann die Abschwächung der Strahlung bei einer bestimmten Wellenlänge und damit die in der Kammer vorhandene Konzentration des entsprechenden Gases ermittelt werden.

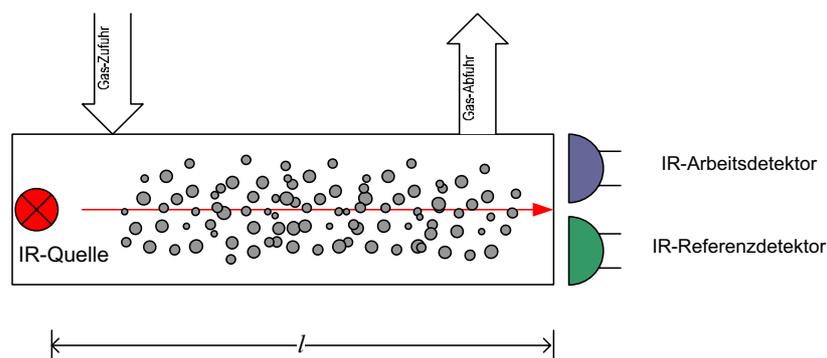


Bild 9: Prinzipieller Aufbau eines auf der selektiven IR-Spektroskopie basierenden Konzentrationsmesssystems

Applikationen, die auf der selektive Infrarotspektroskopie basieren, verwenden im Gegensatz zu photoakustischen Gaskonzentrationsmessgeräten einfache Infrarotdetektoren, wie Thermoelemente oder pyroelektrische Detektoren. Mit diesen Bauelementen sind um mehrere Größenordnungen geringere Messauflösungen erzielbar, jedoch

ermöglichen diese Komponenten die Realisierung erheblich robusterer und preisgünstigerer Systeme. Beispielhaft für einen auf der selektiven IR-Spektroskopie basierenden Messsystems ist die schematische Abbildung in Bild 9. Der dargestellte Aufbau besteht aus einer IR-Quelle, einer Analysekammer sowie aus zwei Thermodetektoren, die mit optischen Bandpassfiltern ausgestattet sind. Der Referenzdetektor besitzt einen optischen Filter, der Strahlung in einem Bereich des IR-Spektrums passieren lässt, bei dem keine Absorption der IR-Strahlung durch Gase stattfindet. Dadurch kann eine alterungsbedingte Drift der IR-Quelle erkannt und bei der Auswertung der Messergebnisse berücksichtigt werden. Der Arbeitsdetektor wird mit einem Filter ausgestattet, der IR-Strahlung im Bereich des Hauptabsorptionsbandes des Zielgases durchlässt. Während des Messbetriebs wird die IR-Quelle mittels einem Rechtecksignals mit Frequenzen unterhalb von zehn Hertz moduliert. Eine direkte elektrische Modulation mit höheren Frequenzen ist aufgrund der thermischen Trägheit der IR-Quellen nicht möglich.

Kommerzielle Messgeräte, die auf der selektiven IR-Spektroskopie basieren, werden heutzutage hauptsächlich für die Detektion von CO₂ verwendet. Ethylenmessgeräte, die das beschriebene Prinzip verwenden, sind nur vereinzelt verfügbar [Dra05], da bei der Entwicklung solcher Systeme zwei Herausforderungen gelöst werden müssen, zumindest wenn die Geräte bei kompakter Bauweise Ethylen im oberen ppm-Bereich detektieren sollen:

1. Ethylen besitzt sein Hauptabsorptionsband bei ca. 10 µm. Herkömmliche Infrarotglühlampen eignen sich nicht für Einsatz in Messsystemen zur Ethylen-detektion, da sie so gut wie keine Leistung für Wellenlängen oberhalb von 5 µm abstrahlen. Dies liegt daran, dass oberhalb von 5 µm annähernd die gesamte Strahlenleistung vom Glaskolben der Glühlampe absorbiert wird. Es ist deshalb der Einsatz spezieller miniaturisierter IR-Breitbandstrahler notwendig.
2. IR-Breitbandstrahler arbeiten mit Temperaturen um 500 °C. Ihre abgegebene spektrale Leistungsdichte wird näherungsweise durch die Planck'sche Strahlungsgleichung beschrieben. Demnach liegt das Maximum der abgegebenen spektralen Leistung für die besagte Temperatur bei 4 µm, was zwar für die Detektion von CO₂ vom Vorteil, für die Detektion von Ethylen aber nachteilig ist, da bei 10 µm eine um den Faktor fünf [Mru07] geringere Leistung und damit ein geringeres Signal-Rausch-Verhältnis an den Detektoren auftritt. Eine Verschiebung des Maximums der spektralen Leistungsdichte auf 10 µm ist nur durch eine Absenkung der Temperatur der Quelle in den Bereich der Raumtemperatur möglich. Die Detektoren könnten in diesem Fall jedoch das thermische Nutzsignal nicht vom

thermischen Hintergrundrauschen unterscheiden. Um trotz der ungünstigen Lage des Maximums der spektralen Strahlungsleistung von IR-Breitbandstrahlern hohe Messgenauigkeiten bei der Ethylen-detektion zu erreichen, muss die zur Verfügung stehende Strahlenleistung so verlustfrei wie möglich zum Arbeitsdetektor gelangen.

Hiervon ausgehend wurde ein erstes Labormuster entwickelt, das sich der beschriebenen Herausforderungen annimmt. Dabei kommt eine 15 cm lange Aluminium-Analysekammer zum Einsatz (Bild 10).

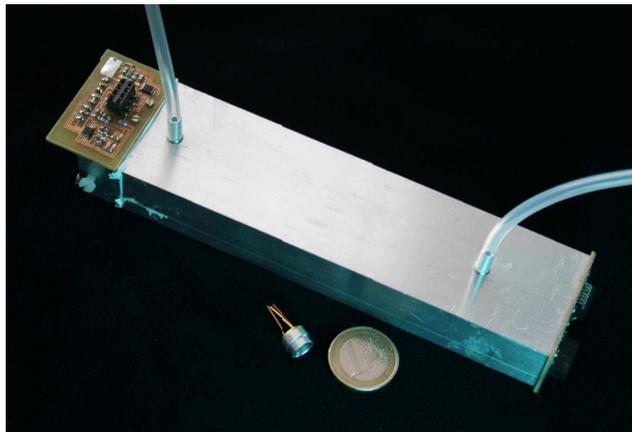


Bild 10: Erstes auf der selektiven Infrarotspektroskopie basierendes Labormuster zur Ethylen-detektion

Die innere Geometrie der Kammer wurde so ausgelegt, dass die Absorptionsverluste der Strahlung an den Wänden reduziert werden. Zudem wurden Infrarotlinsen eingesetzt, um eine zusätzliche Bündelung der Strahlen auf die Detektoren zu erreichen [Mru07].

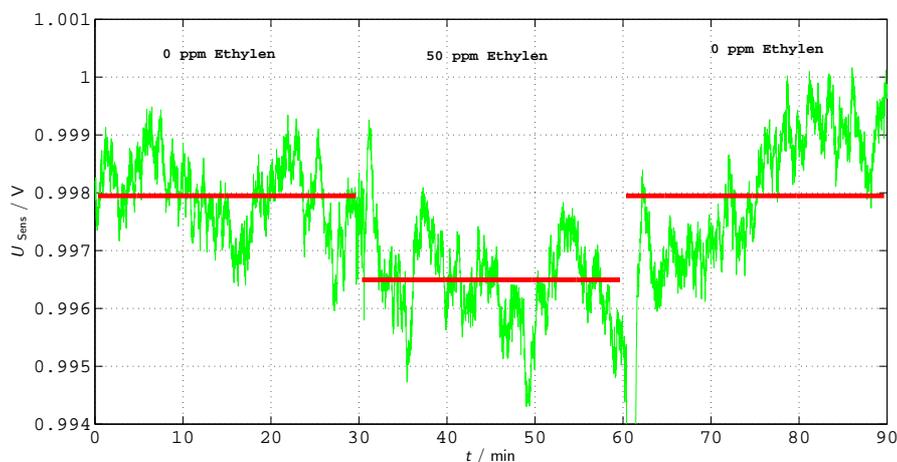


Bild 11: Ausgangsspannung des entwickelten IR-Sensors in Abhängigkeit der Zeit (Reaktion auf 0 ppm und 50 ppm) sowie die Mittelwerte der Ausgangsspannung für drei Zeitintervalle.

Durch diese Maßnahmen konnte mit Hilfe des Systems Ethylen im Konzentrationsbereich von 50 ppm gemessen werden. In Bild 11 ist die Ausgangsspannung des Sensors in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Die Sensorkammer wurde für 30 min mit synthetischer Luft beaufschlagt. Anschließend wurde die Kammer mit einem Gemisch aus synthetischer Luft mit einem Anteil von 50 ppm Ethylen für 30 min befüllt, gefolgt von synthetischer Luft ohne Ethylen, ebenfalls für 30 min. Wird über die drei Zeitintervalle der jeweilige Mittelwert des Messsignals gebildet, so ergibt sich zwischen den Mittelwerten der Messsignale bei 0 ppm und dem Mittelwert des Messsignals bei 50 ppm eine Differenz von ca. 1,5 mV. Die Messgrenze von 50 ppm liegt im Bereich der Ergebnisse, die in bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet erreicht wurden, in denen jedoch andere konstruktive Ansätze verwendet wurden [Har05].

Die Sensitivitäten, die mit Dünnschicht-Metalloxid- und IR-Gassensoren erreicht werden können, liegen im ppm-Bereich. Da jedoch in der Fruchtlogistik Messsysteme für den ppb-Bereich benötigt werden, müssen Maßnahmen getroffen werden, um die Sensitivitäten der verfügbaren Sensorik zu erhöhen. Hier kommen miniaturisierte Gasanreicherungs-einheiten zum Einsatz. Prinzipiell ist eine Gasanreicherungs-einheit ein beheizbares Röhrchen, das mit einem Adsorptionsmittel befüllt ist. Durch das Röhrchen wird die Gasprobe aus der Umgebung, die eine Ethylenkonzentration K_1 enthält, durchgeleitet (Bild 12). Bei Umgebungstemperatur setzen sich die in der Probe enthaltenen

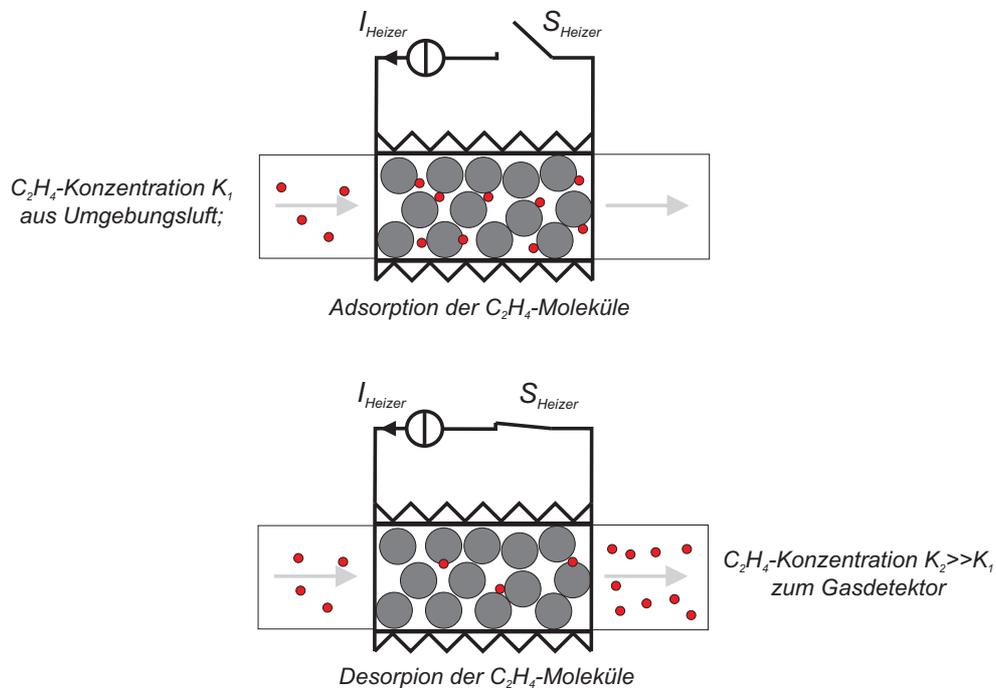


Bild 12: Prinzipielle Funktionsweise einer Gasanreicherungs-einheit; oben: Umgebungsluft mit Ethylenkonzentration K_1 wird bei Umgebungstemperatur durchgeleitet. Ethylenmoleküle setzen sich am Adsorbens ab. Unten: Adsorbens wird erhitzt, die Ethylenmoleküle lösen sich vom Adsorbens (Desorption) und werden an den Ausgang der Anreicherungs-einheit geleitet, so dass die Konzentration K_2 am Ausgang größer ist als K_1 am Eingang.

Ethylenmoleküle auf der Oberfläche der Adsorbenspartikel ab, bis nach einer bestimmten Anreicherungszeit ein Gleichgewichts-Beladungszustand erreicht wird. Durch Erhitzen des Röhrchens bzw. des Adsorptionsmittels lösen sich die Ethylenmoleküle von der Adsorberoberfläche und gelangen im Luftstrom an den Ausgang des Röhrchens, wo sich ein Ethylen-detektor befindet. Durch das zeitliche Ansammeln der Ethylenmoleküle ist die am Ausgang des Röhrchens vorhandene Ethylenkonzentration K_2 um mehrere Größenordnungen höher als die in der Umgebung am Eingang des Röhrchens, so dass der eingesetzte Ethylen-detektor reagiert, obwohl die in der Umgebung vorhandene Ethylenkonzentration zu gering ist, um eine Sensorreaktion zu verursachen. Mit Hilfe der vom Detektor gelieferten Signale und der zeitlichen Informationen kann die ursprüngliche Konzentration K_1 berechnet werden.

Andererseits können ähnlich wie bei der beschriebenen GC-Säule, Platinheizer zum Einsatz kommen. Der Vorteil des Heizens über die Wände besteht in der direkten und homogenen Wärmeübertragung zum Adsorbens hin, während bei Platinheizern erst die Wärme durch das Substrat zu den Kanälen gelangen muss, wodurch sich höhere Zeitkonstanten bei der Desorption und eine ungleichmäßige Erwärmung der Adsorbentien einstellen. Der Nachteil der Siliziumheizer ergibt sich, wenn leitfähige Adsorbentien verwendet werden und die Leitfähigkeit der Heizer im Bereich der Leitfähigkeit der Adsorbentien liegt. In diesem Fall ändern sich zum einen die Eigenschaften der Heizerstruktur. Andererseits können Ströme, welche durch die Adsorbentien fließen, die Desorptionsprozesse beeinflussen. In diesem Fall muss eine zusätzliche elektrische Passivierungsschicht eingeführt werden. Als Adsorptionsmittel für die An-

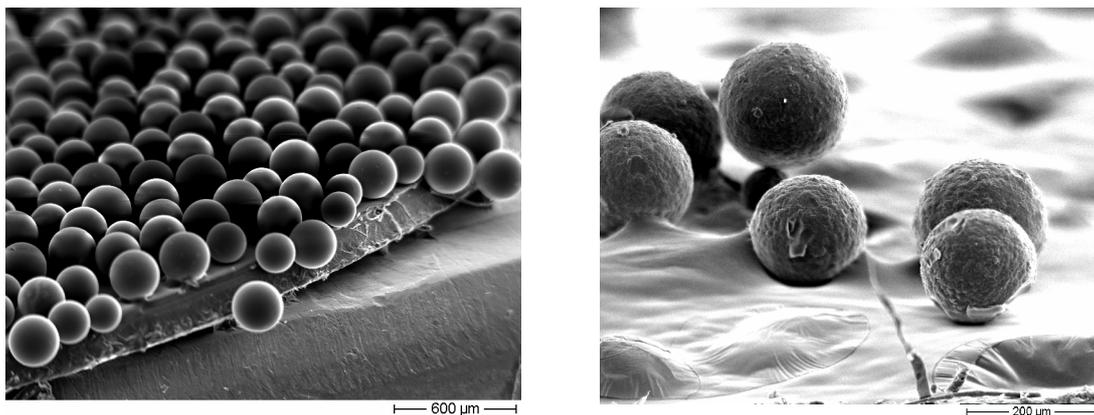


Bild 13: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Adsorbentien. Links: Carboxen 1000; rechts: Carbosieve S-III

reicherung von Ethylen eignen sich einige kommerziell verfügbare Materialien aus dem Bereich der Molekularsieve, hierzu insbesondere verschiedene Arten von Carboxen und Carbosieve. Vor allem Carboxen 1000 erscheint als geeigneter Kandidat, um hohe Anreicherungsfaktoren zu erzielen, da aufgrund seiner großen aktiven Oberfläche

von $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ sich viele Moleküle auf seiner Oberfläche absetzen können (Bild 13). Carbosieve S-III hingegen besitzt im Vergleich Carboxen 1000 eine um ca. ein viertel geringere aktive Oberflächen. Aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaft ist jedoch zu erwarten, dass sich wesentlich weniger Wassermoleküle auf dem Material absetzen werden, so dass bei beiden Materialien von ähnlichen Anreicherungsfaktoren auszugehen ist. Welches Material sich jedoch am besten für die Realisierung der höchsten Ethylen-Anreicherungsfaktoren eignet, wird im laufenden Forschungsvorhaben untersucht werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Qualitätsüberwachung in der Fruchtlogistik wird aufgrund gesetzlicher Vorgaben, erhöhten Kundenwünschen und nicht unerheblichen finanziellen Verlusten zunehmend wichtiger. Das Gas Ethylen spielt hierbei eine wichtige Rolle, da einerseits die in der Transportumgebung vorhandene Ethylenmenge auf den Reifegrad der Ware schließen lässt und andererseits Ethylen als Reifebeschleuniger wirkt. In diesem Zusammenhang werden Messsysteme benötigt, die Ethylenkonzentrationen im ppb-Bereich nachweisen können und trotz dieser Empfindlichkeit mobil, autonom, kostengünstig, klein und robust sind. Herkömmliche Messverfahren zur Messung der Ethylenkonzentration in Umgebungsluft sind für die Realisierung eines solchen Systems nicht geeignet. Aus diesem Grund wird ein innovatives Messkonzept verwendet, um ein Labormuster zu entwickeln, welches die an das Messsystem gestellten Anforderungen erfüllt.

Ausgehend von kommerziellen Dünnschicht-Metalloxid-Gassensoren wurden Detektoren identifiziert, die zwar zur Erkennung anderer Zielgase entwickelt wurden, die sich aber zur Ethylen-detektion eignen. Die Sensitivität, mit der Ethylen gemessen werden konnte, lag bei 1 ppm. In diesem Zusammenhang werden weitere Sensoren untersucht. Ein wichtiger Faktor, der hierbei zu berücksichtigen ist, ist die Stabilität der Sensor-Grundlinie. Neben den Metalloxid-Gassensoren wurde ein auf der selektiven IR-Spektroskopie basierendes Sensorsystem aus kommerziell verfügbaren Bauteilen umgesetzt, das Ethylen mit einer Sensitivität von ca. 50 ppm detektiert. Es ist davon auszugehen, dass dieser Wert zum einen durch eine Erhöhung der Reflexion in der Analysekammer, z.B. durch polieren der Aluminium Innenwände, verbessert werden kann. Andererseits wird die Auflösung des Systems durch Verbesserungen an der Auswertelektronik erhöht werden.

Da die Sensitivität der eingesetzten Gasdetektoren für die Anwendung in der Fruchtlogistik nicht ausreichend ist, wird derzeit eine miniaturisierte Gasanreicherungseinheit entwickelt, die die Sensitivität der Sensoren mittels Ethylenadsorption und gezielter

Desorption indirekt erhöhen wird, so dass Ethylenkonzentrationen im ppb-Bereich gemessen werden können. Die Selektivität der wird durch den Einsatz bereits entwickelten miniaturisierten Gaschromatographiesäulen erhöht. Diese auf Silizium-Pyrex-Basis hergestellten Komponenten sorgen für eine zeitliche Auftrennung der einzelnen Gas-komponenten in einem Gasgemisch. Die Integration der Einzelkomponenten zum Gesamtsystem wird mittels eines pneumatischen Motherboards erfolgen. Dabei handelt es sich um eine Plattform, die alle gasführenden Kanäle, die pneumatischen Komponenten, die Elektronik sowie die Sensorik enthalten wird. Nachdem das System unter Laborbedingungen untersucht wurde, wird es in einer realen Umgebung während Fruchtttransporten getestet werden.

Literatur

- [Abe92] Abeles, F.B.; Morgan, P.W.; Saltveit, M.E. Jr.:
Ethylene in Plant Biology.
Second Edition, San Diego, Academic Press, 1992
- [Apl06] *Datenblatt: AS-MLK*.
Applied Sensor, 2006
- [Bal96] Baltes, H., Göpel, W., Hesse, J.:
Sensors Update, Volume 2
VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996
- [Bia53] Biale, J.B.:
Fruit Respiration and Ethylene Production.
In: *Plant Physiology*, March 1954, 29(2), Page 168-174
- [Bij96] Bijnen, F. G. C.; Reuss, J.; and Harren, F. J. M.:
Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection.
In: *Rev. Sci. Instrum.* 67 (8), August 1996, 2914 - 2923
- [Cha05] Chan, H. et al.:
Microfabricated Preconcentrator for Quantitative Analysis of Low Concentration Volatile Organic Compounds.
In: *Transducers 2005*, 2091 - 2094
- [Dra05] *Datenblatt: Dräger PIR 3000*.
Dräger Safety, ST-8822-2005, 2005

- [EC04] Guidance on the Implementation of Articles 11, 12, 16, 17, 18, 19 and 20 of Regulation (EC) No. 178/2002 on General Food Law: *Conclusions of the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health.*
European Union, 20 December 2004
- [Fig00] *Datenblatt: TGS 2611 - for the detection of Methane.*
Figaro, 2000
- [Gib04] Giberti, A. et al.:
Monitoring of ethylene for agro-alimentary applications and compensation of humidity effects
In: Sensors And Actuators B 103 (2004) 272-276
- [Har05] Hartwig S. et al.:
A High Sensitive IR-Optical Sensor for Ethylene Monitoring.
In: Microtechnologies for the New Millennium 2005, May 2005, Sevilla
- [Hod73] Hodgeson, J. A.; McClenny, W. A.; Hanst, P. L.:
Air Pollution Monitoring by Advanced Spectroscopic Techniques
In: Science, Vol. 182, 19 October 1973, 248 - 258
- [Jed06] Jedermann, R. et al.:
Linking keeping quality models and sensor systems to an autonomous transport supervision system.
In: Cold-Chain-Management, 2nd Workshop, Bonn, 8-9th May 2006
- [Jed07] Jedermann, R.; Lang, W.:
Semi-passive RFID and beyond: steps towards automated quality tracing in the food chain.
In: Int. J. Radio Frequency Identification Technology and Applications, Vol. 1, No. 3, 2007
- [Kha97] Khasin, A.V.:
Reaction of Ethylene with Oxygen Adsorbed on a Silver Film. Dependence of the Selectivity to Ethylene Oxide on the Ethylene Pressure
In: React. Kinet. Catal. Lett, Vol. 64, No. 2, 289-294 (1998)
- [Mru07] Mrugala, D.:
Entwurf und Realisierung eines auf der selektiven

IR-Absorption basierenden C₂H₄-Sensorsystems.

Diplomarbeit, IMSAS, Universität Bremen, August 2007

- [Sig99] *Packed Column GC Application Guide*
Supelco, Bulletin 890A, Sigma Aldrich Co., 1999
- [Sim07] *Prozess-Gaschromatographen*
Siemens PA 01 - 2008, Siemens AG, 2007
- [Stu05] Stürmann, J. et al.:
A Micromachined Gas Chromatographic Column to Optimize the Gas Selectivity for a Resistive Thin Film Gas Sensor.
In: Proc. Sensor+Test 2005, Sensor 2005 Conference; 10.-12. May 2005; Nürnberg; 2005
- [Ust04] *Datenblatt: Gassensor GGS 3473 T.*
Umweltsensortechnik, 2004
- [Wil05] Wild, Y.; Scharnow, R.; Rühmann, M.:
Containerhandbuch - Band III.
Gesamtverband der Deutschen Versicherungswirtschaft e.V. (GDV), Berlin 2005
- [Zim02] Zimmermann, S. et al.:
Miniaturized flame ionization detector for gas chromatography
In: Sensors and Actuators B 83 (2002) 285 - 289