



The World's Largest Open Access Agricultural & Applied Economics Digital Library

This document is discoverable and free to researchers across the globe due to the work of AgEcon Search.

Help ensure our sustainability.

Give to AgEcon Search

AgEcon Search

<http://ageconsearch.umn.edu>

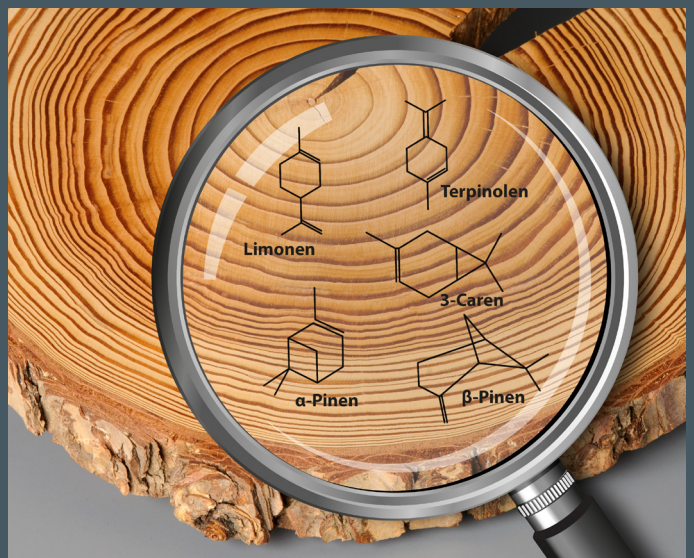
aesearch@umn.edu

*Papers downloaded from **AgEcon Search** may be used for non-commercial purposes and personal study only. No other use, including posting to another Internet site, is permitted without permission from the copyright owner (not AgEcon Search), or as allowed under the provisions of Fair Use, U.S. Copyright Act, Title 17 U.S.C.*

No endorsement of AgEcon Search or its fundraising activities by the author(s) of the following work or their employer(s) is intended or implied.

Erarbeitung der Grundlagen zur Entwicklung eines opto-sensorischen Messsystems zur produktionsnahen Bestimmung von flüchtigen Terpenen aus Holzprodukten

Sarah Majer, Patrick Boelhauve,
Joachim Hasch, Martin Ohlmeyer



Bibliografische Information:
Die Deutsche Nationalbibliothek
verzeichnet diese Publikationen
in der Deutschen National-
bibliografie; detaillierte
bibliografische Daten sind im
Internet unter www.dnb.de
abrufbar.

*Bibliographic information:
The Deutsche Nationalbibliothek
(German National Library) lists
this publication in the German
National Bibliography; detailed
bibliographic data is available on
the Internet at www.dnb.de*

Bereits in dieser Reihe erschie-
nene Bände finden Sie im Inter-
net unter www.thuenen.de

*Volumes already published in
this series are available on the
Internet at www.thuenen.de*

Zitationsvorschlag – *Suggested source citation:*

Majer, S., Boelhaue, P., Hasch, J., Ohlmeyer, M. (2025)

Erarbeitung der Grundlagen zur Entwicklung eines opto-sensorischen
Messsystems zur produktionsnahen Bestimmung von flüchtigen
Terpenen aus Holzprodukten. Thünen-Report 122. Johann Heinrich
von Thünen-Institut, Braunschweig.
<https://doi.org/10.3220/253-2025-142>

Die Verantwortung für die
Inhalte liegt bei den jeweiligen
Verfassern bzw. Verfasserinnen.

*The respective authors are
responsible for the content of
their publications.*



THÜNEN

Thünen Report 122

Herausgeber/Redaktionsanschrift – Editor/address

Johann Heinrich von Thünen-Institut
Bundesallee 50
38116 Braunschweig
Germany

thuenen-report@thuenen.de
www.thuenen.de

ISSN 2196-2324
ISBN 978-3-86576-272-6
DOI:10.3220/253-2025-142
urn:nbn:de:gbv:253-2025-000173-4

Titelfoto: All rights reserved ©Thünen-Institut/Christina Waitkus

Text und Tabellen: ©2025 the author(s), Thünen Institute. This is an open access publication distributed under
the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) license
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Vorwort

Der vorliegende Thünen-Report umfasst den gesamten Abschlussbericht des Forschungsvorhabens „Erarbeitung der Grundlagen zur Entwicklung eines opto-sensorischen Messsystems zur produktionsnahen Bestimmung von flüchtigen Terpenen aus Holzprodukten“.

Das Projekt wurde in zwei Teilvorhaben (TV) bearbeitet: das TV 1 „Grundlegende Untersuchungen“ am Thünen-Institut für Holzforschung, Arbeitsbereich Gesundheit und Verbraucherschutz, Hamburg, und das TV 2 „praxisnahe Untersuchungen“ von der APOS GmbH Wedel. Der Bearbeitungszeitraum war 01.07.2021 bis 15.12.2024.

Dieses Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages aus Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zusammenfassung

Die verstärkte Nutzung von Holz als nachhaltigen Baustoff bietet ein erhebliches Potenzial zur Reduktion der CO₂-Emissionen im Bauwesen. Gleichzeitig stellt die natürliche Variabilität von Holzprodukten, insbesondere deren flüchtige organische Verbindungen (VOCs), eine Herausforderung für die Raumluftqualität dar. Monoterpene wie α -Pinen und 3-Caren dominieren die Emissionen von Kiefernholz und stehen im Fokus aktueller Forschung zur Bewertung und Reduktion von VOC-Emissionen und -Expositionen. Die standardisierte Vorgehensweise zur Analyse von Emissionen, die auf der Prüfkammermethode gemäß DIN EN 16516:2017 basiert, ist zeitaufwändig. In vorliegenden Projektbericht wird dargestellt, dass die Nahinfrarot-Spektroskopie (NIR) in Verbindung mit multivariaten Analysemethoden eine effiziente und präzise Alternative bieten kann. Die Ergebnisse zeigen, dass mit der NIR-Technologie zuverlässige Vorhersagemodelle für Terpenemissionen aus Kiefernholz erstellt werden konnten. Für α -Pinen und 3-Caren wurden dabei kreuzvalidierte Korrelationskoeffizienten von $R^2CV = 0,77$ erzielt, was auf eine gute Modellgüte hinweist. Die mittlere Abweichung der Kreuzvalidierung (RMSECV) betrug $1.257 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für α -Pinen und $1.232 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für 3-Caren. Diese Modelle ermöglichen eine schnelle Bewertung der Produktemissionen, wobei die Modellgenauigkeit insbesondere bei mittleren und höheren Konzentrationen überzeugt. Einschränkungen bestehen jedoch in niedrigen Konzentrationsbereichen, was die Anwendung der Methode in solchen Fällen begrenzt. Die Anwendbarkeit auf Holz-Materialien wie Strands (lange, schlanke Späne), die zur Herstellung von OSB verwendet werden, zeigte sich aufgrund von Transmissionseffekten und der hohen spektralen Variabilität als problematisch. Um die Technologie für Holzwerkstoffe nutzbar zu machen, sind weiterentwickelte Kalibrationsansätze erforderlich.

Insgesamt stellt die NIR-Technologie eine vielversprechende Ergänzung zu bestehenden Analysemethoden dar und eröffnet neue Perspektiven für die nachhaltige Verarbeitung von Holzprodukten.

Keywords: NIR-Spektroskopie, VOC, Terpene, Kiefernholz

Summary

The increased use of wood as a sustainable building material offers significant potential for reducing CO₂ emissions in the construction sector. At the same time, the natural variability of wood products, particularly their volatile organic compounds (VOCs), poses challenges for indoor air quality. Monoterpenes such as α -pinene and 3-carene dominate the emissions of pine wood and are the focus of current research aimed at assessing and reducing VOC emissions and exposure. The standardized approach to emission analysis, based on the chamber method according to DIN EN 16516:2017, is time-consuming. This project report demonstrates that near-infrared spectroscopy (NIR), combined with multivariate analytical methods, can provide an efficient and precise alternative. The results show that reliable predictive models for terpene emissions from pine wood could be developed using NIR technology. For α -pinene and 3-carene, cross-validated correlation coefficients of $R^2CV = 0.77$ were achieved, indicating good model quality. The mean deviation in cross-validation (RMSECV) was $1,257 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for α -pinene and $1,232 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for 3-carene. These models enable a rapid evaluation of product emissions, with model accuracy performing particularly well at medium and higher concentrations. However, limitations exist in the lower concentration range, which restricts the applicability of the method in such cases. The applicability to wood materials such as strands (long, thin chips) used for the production of OSB, proved problematic due to transmission effects and high spectral variability. To make the technology usable for wood-based materials, advanced calibration approaches are required.

Overall, NIR technology represents a promising complement to existing analytical methods and opens up new perspectives for the sustainable processing of wood products.

Keywords: NIR-spectroscopy, VOC, terpenes, pine wood

Inhaltsverzeichnis	
Vorwort	I
Zusammenfassung	II
Summary	II
Inhaltsverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	VI
Formelverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
1.1 Projekthintergrund	1
1.2 Projektziel	4
1.3 Herausforderungen	5
1.4 Anwendbarkeit	5
2 Material und Methoden	6
2.1 Material	6
2.1.1 Vorversuch: Einfluss der Schnitttrichtung	7
2.1.2 Beschränkung auf Kernholz & Nutzung mehrerer Stammabschnitte	7
2.1.3 Anwendbarkeit auf andere Materialien	7
2.2 VOC-Bestimmung nach Referenzmethode	9
2.2.1 Referenzmessungen	9
2.2.2 Beschränkung durch zeitliche Abnahme der Terpenemissionen	10
2.3 Methodik der NIR-Spektroskopie	11
2.3.1 Aufnahme der Spektren	11
2.3.2 Bereinigung der Spektren	11
2.3.3 Transmission der Werkstoffe	11
2.4 Chemometrie	12
2.4.1 Spektren Vorverarbeitung	12
2.4.2 Auswahl relevanter Wellenlängen	12
2.4.3 Determination des richtigen Wellenlängenbereichs	13
2.4.4 Entfernung physikalischer Effekte	13
2.4.5 Glättung und Ableitung	14
2.4.6 Erstellung eines geeigneten Datensatzes	15
2.4.7 Principal Component Analysis (PCA)	16
2.4.8 Partial Least Squares Regression (PLSR)	16
2.5 Anreicherung der Holzoberfläche mit reinen Terpenen	18
3 Ergebnisse	20
3.1 Material	20
3.1.1 Beschränkung auf eine Schnitttrichtung	20
3.1.2 Nutzung mehrerer Stammabschnitte	22
3.1.3 Verhältnis zwischen α -Pinen und 3-Caren	22
3.1.4 Determination des richtigen Wellenlängenbereichs	23

3.2	Vollholzmodelle	25
3.2.1	Referenzmethode	25
3.2.2	NIR-Spektren	27
3.2.3	Vorhersagemodelle	28
3.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse für die Vollholzmodelle	40
3.3	Andere Materialien: Strands	40
3.3.1	Referenzwerte	41
3.3.2	NIR-Spektren	41
3.3.3	Vorhersagemodelle Strands / Bundles	44
4	Fazit	45
4.1	Modellierung von Terpenemissionen	45
4.2	Schlussfolgerungen und Ausblick	46
	Literaturverzeichnis	47
	Anhang	50

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Messprinzip der NIR-Spektroskopie in Wechselwirkung mit einem Holzprüfkörper	3
Abbildung 2:	Chemische Strukturen von α -Pinen und 3-Caren	4
Abbildung 3:	Prüfkörper und deren Anordnung in den Prüfkammern	6
Abbildung 4:	Einschnittplan zur Koordination der spezifischen Prüfkörperposition in Bezug auf den Baum	7
Abbildung 5:	Lose, vereinzelte Strands zur OSB-Produktion	8
Abbildung 6:	Mittels Draht gebundene Strands	8
Abbildung 7:	Verlauf der α -Pinen-Konzentration von Kiefernkernholz über 28 Tage	10
Abbildung 8:	a) Messsonde des ModularNIR, b) Messpunkte am Vollholzprüfkörper, c) Bundle-Messbereich (rot markiert)	11
Abbildung 9:	60 Spektren eines unbewegten Kiefernholzstücks	13
Abbildung 10:	a) Spektren vor der SNV-Anwendung, b) Spektren nach der SNV-Anwendung	14
Abbildung 11:	Effekt der 13 Punkte-Glättung und zweiter Ableitung nach Savistky-Golay	15
Abbildung 12:	Verhältnis von „Underfitting“ und „Overfitting“ bei der Erstellung eines optimalen Modells	18
Abbildung 13:	Radial-/Tangentialschnitt einer Kiefernholzprobe	20
Abbildung 14:	Scores-Plot PCA, radial und tangential gemessene Proben, Zeitraum 9 Tage	21
Abbildung 15:	Schematische Darstellung einer Holzzelle	21
Abbildung 16:	α -Pinen-Konzentration innerhalb einer Bohle, geteilt in 4 Stammabschnitte	22
Abbildung 17:	Verhältnis von α -Pinen zu 3-Caren in den Kalibrationsproben	23
Abbildung 18:	Spektren von unbehandeltem Holz im Vergleich zu Holz mit applizierten Terpenen	24
Abbildung 19:	Histogramme der Referenzwerte für α -Pinen und 3-Caren	26
Abbildung 20:	Histogramm der Summe "Gesamtterpene"	26
Abbildung 21:	Gemittelte α -Pinen-Spektren, Absorption	27
Abbildung 22:	Gemittelte α -Pinen-Spektren, 13 Punkte Glättung und zweite Ableitung nach Savistky-Golay	28
Abbildung 23:	Scores-Plot des α -Pinen-Modells	29
Abbildung 24:	Predicted-vs.-Reference-Plot des α -Pinen-Modells	30
Abbildung 25:	Q-Q-Plot des α -Pinen-Modells	31
Abbildung 26:	Scores-Plot des 3-Caren-Modells	32
Abbildung 27:	Predicted-vs.-Reference-Plot des 3-Caren-Modells	32
Abbildung 28:	Q-Q-Plot des 3-Caren-Modells	33

Abbildung 29:	Scores-Plot des Gesamtterpen-Modells	34
Abbildung 30:	Predicted-vs.-Reference-Plot des Gesamtterpen-Modells	34
Abbildung 31:	Q-Q-Plot des Gesamtterpen-Modells	35
Abbildung 32:	Correlation Loadings des α -Pinen-Modells	36
Abbildung 33:	Correlation Loadings des 3-Caren-Modells	36
Abbildung 34:	Correlation Loadings des Gesamtterpen-Modells	37
Abbildung 35:	Prozentualer Fehler der vorhergesagten α -Pinen-Werte zu den Referenzwerten	38
Abbildung 36:	Prozentualer Fehler über $1.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ des α -Pinen-Modells über verschiedene Stämme	39
Abbildung 37:	PCA-Scores-Plot bedampfter vs. natürlicher Proben	40
Abbildung 38:	Spektren loser Strands	42
Abbildung 39:	PCA-Plot für Strand- vs. Vollholzspektren	42
Abbildung 40:	Spektren von Strands unterschiedlicher Dicke vs. Vollholz	43
Abbildung 41:	Strandgeometrie und ihr Einfluss auf die Transmission	44

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Referenzwerte der Terpene α -Pinen, 3-Caren und deren Summe	25
Tabelle 2:	Vorhersagemodelle mit Modellmetriken	28
Tabelle 3:	Correlation Loadings der Modelle α -Pinen, 3-Caren und der Gesamtterpene	37
Tabelle 4:	Terpenemissionen der losen Strands	41
Tabelle 5:	Terpenemissionen der Bundles	41

Formelverzeichnis

(1) Flächenspezifische Emissionsrate SER_A	9
(2) Absorption aus Reflexion (A)	14
(3) Root Mean Square Error (RMSE)	17
(4) Bestimmtheitsmaß R^2	17

1 Einleitung

1.1 Projekthintergrund

Der verstärkte Einsatz von Holz als Baustoff bietet ein erhebliches Potenzial, die Klimabilanz im Bauwesen zu verbessern (Wolf, et al., 2020). Dabei muss jedoch sichergestellt werden, dass der Rohstoff Holz trotz seiner natürlichen Variabilität zuverlässig und sicher eingesetzt werden kann. Gleichzeitig werden zur Steigerung der Energieeffizienz von Gebäuden vermehrt Maßnahmen wie verbesserte Dämmung und eine geringere Luftdurchlässigkeit umgesetzt, um Wärmeverluste zu minimieren (Sprengard, et al., 2014). Diese Entwicklungen können jedoch dazu führen, dass sich flüchtige organische Verbindungen, sogenannte *Volatile Organic Compounds* (VOC), verstärkt in der Raumluft anreichern. Bei unzureichender Lüftung steigt das Risiko von Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit, wie beispielsweise Atemwegsreizungen (Wolkoff, 2020; Kempton, et al., 2022).

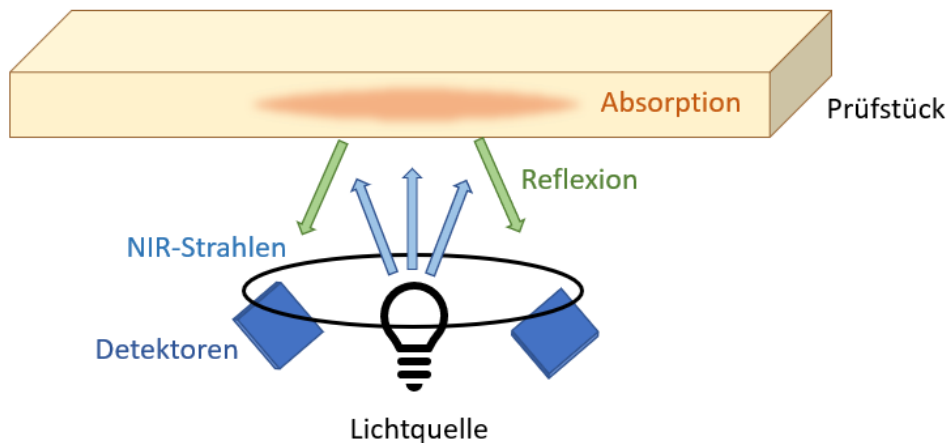
Holzprodukte kommen in Gebäuden vor allem auf unterschiedlichen Weisen zum Einsatz: Einerseits als Möbelstücke, andererseits als konstruktive Bauelemente, etwa im Holzrahmenbau, oder als Verkleidungs- oder Ausstattungselemente (z. B. Fußbodenbekleidung). Der Einfluss der VOC-Emissionen auf die Innenraumluft hängt maßgeblich von der Verwendungsart der Produkte ab. Während hohe Emissionen durch Möbel relativ einfach durch deren Entfernung reduziert werden könnten, besteht bei verbauten Holzprodukten wie Fußböden oder Wandverkleidungen diese Möglichkeit nicht. In solchen Fällen ist neben den raumklimatischen Bedingungen (v. a. Luftwechselrate) auf die Höhe der Emissionen und das Emissionsprofil der verwendeten Materialien zu achten, um die angestrebte Raumluftqualität zu gewährleisten.

Bei Nadelholz dominieren die Emissionen der Terpene, insbesondere α -Pinen und 3-Caren, die mengenmäßig am stärksten vertreten sind (Manninen, et al., 2002). Sie machen auch den größten Teil der VOC-Emissionen bei Kiefernholz aus (Czajka, et al., 2020). Der Thünen-Report 86 bietet umfangreiche Informationen zu Emissionen aus Holzprodukten, einschließlich der VOC-Emissionen aus frischem oder getrocknetem Nadelholz (Butter, et al., 2021). Terpene sind im Harz von Nadelhölzern enthalten und erfüllen eine wichtige Schutzfunktion. Sie senken die Viskosität des Harzes, wodurch es fließfähiger wird und Verletzungen des Baumes schnell und effektiv verschlossen werden können. Dadurch wird ein Befall mit Bakterien oder anderen Parasiten verhindert, was zur Gesundheit und Abwehrfähigkeit des Baumes beiträgt (Wagenführ, 1989). Die Bildung von Terpenen hängt nicht nur von äußeren Einflüssen wie Schäden durch Kalamitäten oder physikalischer Belastung durch Wind ab (Bannan, 1936). Auch genetische Faktoren und die Baumhöhe beeinflussen die Terpenkonzentration und deren Verteilung im Holz (Back, 2000). In den unteren Stammabschnitten finden sich deutlich höhere Terpenkonzentrationen als in den Bereichen nahe der Baumkrone. Die Unterschiede können dabei erheblich sein – Buckland et al. (1953) beschreiben, dass die Terpenkonzentration in den oberen Stammabschnitten im Vergleich zu den unteren deutlich geringer ausfallen kann. Auch im Vergleich zwischen Kernholz und Splintholz zeigen sich erhebliche Unterschiede: Im Kern ist die Terpenkonzentration deutlich höher als im Splint. Terpene setzen sich aus mehreren Isopren-Einheiten zusammen, sie kategorisieren sich entsprechend der Anzahl dieser Einheiten (Nover, et al., 2008). Nicht alle Terpene sind flüchtig, dies ist nur den Monoterpenen und einigen Sesquiterpenen vorbehalten. Die beiden bicyclischen Monoterpene α -Pinen und 3-Caren bestehen aus zwei Isopren-Einheiten und bilden zwei Ringstrukturen (Fengel, et al., 1989). Beide verfügen über mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, weshalb sie in zwei Formen, sogenannten (+)- und (-)-Enantiomeren, vorliegen. Eine langfristige Exposition gegenüber Terpenen kann unterschiedliche Auswirkungen auf die Gesundheit haben in Abhängigkeit von den Anteilen und der Konzentrationshöhe der einzelnen Enantiomere: Das (-)-Enantiomer des α -Pinsens weist eine höhere Toxizität auf als das häufiger vorliegende (+)-Enantiomer. Im Gegensatz dazu führt das (+)-Enantiomer des 3-Carens stärker zu Atemwegs- und Schleimhautreizungen als das (-)-Enantiomer (Sagunski, et al., 2003). Allerdings variieren die Anteile der Enantiomere nicht nur zwischen Baumarten, sondern auch innerhalb derselben Art und je nach Gewebe des Baumes (Butter, et al., 2021).

Um die Emissionen von Bauprodukten zu bewerten, wird in Deutschland das Bewertungsschema des Ausschusses zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) herangezogen. Dieses Schema dient der Prüfung und Beurteilung von VOC-Emissionen und legt Grenzwerte fest, um gesundheitliche Risiken durch flüchtige organische Verbindungen in Innenräumen zu minimieren und verwendet dazu als Nachweisverfahren die Prüfkammermethode nach DIN EN 16516:2017. Das Schema bewertet zum einen die Konzentration der *Total Volatile Organic Compounds* (TVOC), also aller Verbindungen im Retentionsbereich von C6 bis C16 (n-Hexan bis einschließlich n-Hexadekan). Diese werden über einen Zeitraum von 28 Tagen erfasst und dürfen am 28. Tag eine Konzentration von 1 mg/m^3 sowie am 3. Prüftag von 10 mg/m^3 nicht überschreiten. Zum anderen erfolgt nach 28 Tagen Prüfzeit eine Bewertung der Einzelsubstanzen, wobei ihre Konzentrationen mit den niedrigsten interessierenden Konzentrationen (NIK-Werte) verglichen werden. Daraus ergeben sich die sogenannten R-Werte. Die Summe aller R-Werte darf den Wert 1 nicht überschreiten, um die festgelegten Sicherheitsanforderungen einzuhalten (AgBB, 2024). Über einen Zeitraum von 28 Tage zeigt sich für gewöhnlich eine abnehmende Dynamik der Terpenemissionen, die zu einer Annäherung an ein Gleichgewicht führt.

Hersteller von Bauprodukten nutzen unter anderem das AgBB-Schema, um nachzuweisen, dass ihre Produkte emissionsarm sind und die Anforderungen an die Innenraumluftqualität erfüllen. Durch die Einhaltung strenger Umwelt- und Gesundheitsanforderungen erhöht sich die Attraktivität der Produkte. Daraus ergibt sich aber auch die Notwendigkeit, Produkte so schnell und effizient wie möglich zu testen. Die Grundzüge des AgBB-Schemas sind in der Musterverwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB) im Anhang 8 festgelegt, die die Prüfung und Bewertung einiger Baustoffe hinsichtlich ihrer Abgabe flüchtiger organischer Verbindungen in den Landesbauordnungen regelt. Kiefernholz zeichnet sich durch hervorragende physikalische Eigenschaften aus, allerdings geht seine Nutzung mit vergleichsweise hohen Emissionen von Terpenen einher. Die Bestimmung der VOC-Emissionsraten aus Bauprodukten gemäß der Prüfkammermethode (DIN EN ISO 16000-9:2008 oder DIN EN 16516:2017) kann frühestens 24 Stunden nach Beladung der Prüfkammer ermittelt werden. Eine Bewertung dieser Emissionen erfolgt wiederum erst nach 3 sowie 28 Tagen in der Prüfkammer. Im Vergleich zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften bedeutet dies einen deutlich höheren Zeitaufwand. Um Holz schnell und unkompliziert verarbeiten und einsetzen zu können, müssen Produktions- und Prüfprozesse optimiert werden. Deswegen ist eine Methode nötig, die es schafft die Eigenschaft des Holzes schneller zu bewerten. In diesem Projekt wurde dazu der Einsatz von Nahinfrarot-Spektroskopie in Verbindung mit multivariaten Analysemethoden zur Vorhersage von Kiefernholzemissionen untersucht, weil diese als aussichtsreich identifiziert wurde.

Die Nahinfrarot-Spektroskopie arbeitet mit elektromagnetischer Strahlung, welche von einer Lichtquelle erzeugt wird und in Wechselwirkung mit dem Prüfstück tritt, siehe Abbildung 1. IR-aktive Molekülbindungen absorbieren diese Strahlung und wandeln sie in Schwingungen um (Hesse, et al., 2016). Die Absorption für jedes Molekül ist charakteristisch. Die übrige, reflektierte Strahlung ergibt ein Spektrum, welches qualitative und quantitative Aussagen über die Probe ermöglicht. Die Eindringtiefe von NIR-Strahlen hängt stark von den Eigenschaften des absorbierenden Materials ab, wie beispielsweise der Dichte. Im Allgemeinen beträgt sie jedoch nur wenige Millimeter (Schwanninger, et al., 2011). Bei der Absorption von infrarotem Licht geraten Moleküle in Schwingungs- und Rotationsbewegung. Während die Grundschnwingungen im mittleren Infrarotbereich liegen, treten die Ober- und Kombinationsschwingungen im nahen Infrarot auf. Die Schwingungen überlagern sich, wodurch eine klare Bandenzuweisung einzelner chemischer Komponenten, wie es im mittleren Infrarot üblich ist, unmöglich wird (Ozaki, et al., 2021). Es lassen sich lediglich Makromoleküle wie Lignin oder Cellulose erkennen (Gierlinger, et al., 2002). Eine Lösung bietet der Einsatz verschiedener *Preprocessing Steps*, die diese Überlagerungen reduzieren und eine präzisere Analyse ermöglichen.

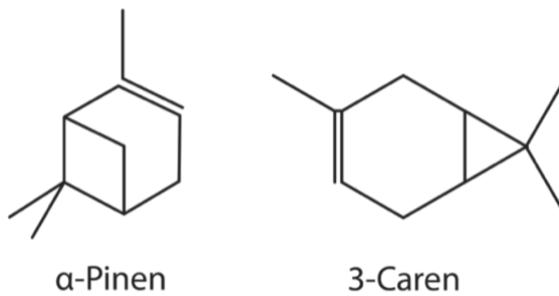
Abbildung 1: Messprinzip der NIR-Spektroskopie in Wechselwirkung mit einem Holzprüfkörper

Quelle: eigene Darstellung

Bereits vor über 30 Jahren wurden NIR-Spektren erstmals genutzt, um die Kappa-Zahl von Zellstoff zu bestimmen (Birkett, et al., 1989). Die Kappa-Zahl gibt den Gehalt an restlichem Lignin und anderen oxidierbaren Stoffen im Zellstoff an und dient als Maß für die Effektivität des Koch- und Bleichprozesses. Die NIR-Technologie ermöglicht darüber hinaus eine schnelle Unterscheidung zwischen Laub- und Nadelholz, was insbesondere bei der Bestimmung von Rohstoffmischungen hilfreich ist (Niemz, et al., 1992). Darauf aufbauend folgten zahlreiche Studien zur Analyse der Hauptbestandteile von Holz, darunter Lignin, Cellulose, Hemicellulose und verschiedene Extraktstoffe (Schwanninger, et al., 2011; Lestander, et al., 2012; He, et al., 2013; Da Silva, et al., 2013). Auch der Terpenegehalt in Nadeln und Sprossen konnte erfolgreich mittels NIR ermittelt werden (Champagne, et al., 2020). Darüber hinaus wurden weitere mechanische Eigenschaften des Holzes untersucht, wie Holzdichte, Mikrofibrillenwinkel, Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit (Hoffmeyer, et al., 1995; Fujimoto, et al., 2008; Ayanleye, et al., 2021; Teixeira Mancini, et al., 2021; Wang, et al., 2022). Der Feuchtegehalt von Holzproben lässt sich ebenfalls verhältnismäßig einfach bestimmen, da die intensiven Banden der freien OH-Gruppen in den Spektren besonders deutlich ausgeprägt sind (Schwanninger, et al., 2011). Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der NIR-Technologie haben inzwischen Einzug in kommerzielle Anwendungen gefunden und werden erfolgreich in der Holzindustrie eingesetzt (Schwanninger, et al., 2011).

Die Vorteile der NIR-Spektroskopie gegenüber herkömmlichen Analysemethoden sind vielfältig: Es handelt sich um eine zerstörungsfreie Methode, bei der aufwändige Probenvorbereitungen wegfallen und Laboruntersuchungen und somit auch die Kosten reduziert werden können. Je nach Kalibrierung ist das System flexibel innerhalb unterschiedlichster Anwendungsgebiete einsetzbar, die Ergebnisse können in Sekunden anstatt Tagen oder Wochen erzielt werden. Zudem lassen sich mehrere Eigenschaften aus einem einzigen NIR-Spektrum evaluieren (Ozaki, et al., 2021). Somit eignet es sich sehr gut für die Prozessüberwachung. Viele Studien und die darauf basierenden Modelle konzentrieren sich auf die Korrelation zwischen dem nasschemisch ermittelten Gehalt der jeweiligen Substanz und dem NIR-Signal (Kelley, et al., 2004; Poke, et al., 2005; Chen, et al., 2010). Bei der nasschemischen Bestimmung von Terpenen kann es zum Verlust flüchtiger Terpene durch Verdampfen mit dem Lösungsmittel kommen; andererseits lässt sich zudem der Terpenegehalt nicht direkt mit den Emissionsraten der Terpene gleichsetzen, da nur ein Teil der im Holz vorhandenen Terpene tatsächlich emittiert wird. Diese methodischen Aspekte zeigen, dass die Ergebnisse dieser Arbeiten nur eingeschränkt für Untersuchungen geeignet sind, bei denen die tatsächlichen Emissionen im Mittelpunkt stehen.

So vielfältig die Anwendungsmöglichkeiten auch sind, mit entscheidend ist die Struktur der zu untersuchenden Substanz. Die NIR-Banden von freiem Wasser sind stark ausgeprägt und leicht identifizierbar. Im Gegensatz dazu weisen die hauptsächlich emittierenden Monoterpene α -Pinen und 3-Caren (Abbildung 2) weniger deutliche Banden auf, was ihre Identifizierung erschwert.

Abbildung 2: Chemische Strukturen von α -Pinen und 3-Caren

Quelle: eigene Darstellung

Sie bestehen ausschließlich aus C-H-Bindungen, es finden sich keine Heteroatome wie Sauerstoff oder Stickstoff (Fengel, et al., 1989). Die einzige strukturelle Auffälligkeit ist die Doppelbindung in der Ringstruktur. Somit heben sich die Bindungen von α -Pinen und 3-Caren nicht wesentlich gegenüber denen der Hauptbestandteile des Holzes hervor. Dadurch wird eine Eingrenzung der Bandenbereiche schwierig, da zum einen die Absorption der Monoterpene aufgrund ihrer geringen Menge minimal ist und sie zum anderen genau im Absorptionsbereich der Hauptbestandteile des Holzes liegen. Abhängig von der chemischen Struktur und der Präsenz funktioneller Gruppen stößt das NIR-System insbesondere bei Substanzen, die nur in sehr geringen Mengen vorkommen, an Grenzen. Die Nachweisgrenze liegt typischerweise zwischen 0,1 und 0,5 % und hängt stark vom Vorhandensein spezifischer funktioneller Gruppen ab, denn die Vibrationsintensität der C-H-Bindungen ist deutlich schwächer als die der O-H-Bindungen (Schwanninger, et al., 2011). Allerdings kann der Monoterpengehalt von *Pinus sylvestris* bis zu 0,6 % betragen (Back, et al., 2000), wodurch die Absorptionsmerkmale von α -Pinen und 3-Caren eine größere Wahrscheinlichkeit haben, in den NIR-Spektren detektiert zu werden. Auch aktuelle Studien zur Modellierung von Emissionen erzielten bislang keine überzeugenden Ergebnisse: Bakke et al. (2024) prüften die Anwendbarkeit der NIR-Technologie zur Erfassung von Emissionen aus Fichtenholz, wobei die gemessenen Konzentrationen für α -Pinen bei $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und für 3-Caren bei $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lagen; dieser Messbereich ist für produkttechnische Anwendungen weniger relevant. Aufgrund der geringen Stichprobengröße von lediglich acht Proben pro Sortiment sind die erstellten Modelle jedoch mit Vorsicht zu interpretieren und bieten keine belastbare Aussagekraft. Daher sollte untersucht werden, ob die Methode auch in den für Kiefernholz typischen, deutlich höheren Emissionsbereichen einsetzbar ist.

1.2 Projektziel

Ziel des Vorhabens war die Erarbeitung eines Verfahrens zur schnellen Messung flüchtiger Terpene aus Kiefernholz mittels NIR-Spektroskopie. Die neue Methode wurde dahingehend untersucht, ob sie die Ergebnisse der zeitintensiven Referenzmethode nach DIN EN 16516:2017 für Terpene aus Kiefernholz durch die Kombination von NIR-Spektroskopie und multivariater Analyse mit hinreichender Genauigkeit modellieren kann. Auf diese Weise könnte die Messzeit erheblich reduziert werden. Ein besonderer Fokus lag darauf, die Vorhersagequalität der Methode sowohl für die einzelnen Monoterpene α -Pinen und 3-Caren als auch für deren Summe zu bewerten. Es wurde angenommen, dass eine kombinierte Vorhersage chemisch ähnlicher Substanzen durch multivariate Modelle, wie die *Partial Least Squares Regression* (PLSR), aufgrund einer homogenen Variabilität in den Spektren das Potenzial für genauere Vorhersagen bietet. Die Untersuchung zielte darauf ab, eine effizientere Alternative zur Referenzmethode zu entwickeln, die für den praktischen Einsatz geeignet ist.

1.3 Herausforderungen

Eine Herausforderung stellt der Vergleich der beiden Messformen dar: Es soll eine Korrelation zwischen der dem Prüfstück umgebenden Luft und dem an der Holzoberfläche aufgenommenen Spektrum identifiziert werden. Das NIR-Spektrum eines Prüfstücks ist eine Momentaufnahme der derzeitigen chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche des Holzes. Dies umfasst neben den Hauptbestandteilen Lignin, Cellulose und Hemicellulose auch alle flüchtigen und nicht flüchtigen Bestandteile des Holzes. Längerkettige Terpene emittieren nicht, trotzdem absorbieren sie einen Teil des nahen Infrarotlichtes. Die in der Luft gemessene Konzentration von Terpenen spiegelt hingegen nur die emittierten Substanzen wider, nicht jedoch den tatsächlich im Holz vorhandenen Gehalt.

Daraus ergibt sich eine weitere Herausforderung: Terpene emittieren über zwei unterschiedliche Mechanismen. Ein Teil diffundiert aus dem Kern des Holzes an die Oberfläche, während ein anderer Teil aus den oberflächennahen Schichten verdunstet (Salthammer, et al., 2009). Die spezifischen Beiträge dieser Mechanismen können während eines Oberflächenscans, insbesondere in Bezug auf die Eindringtiefe, jedoch nicht eindeutig bestimmt werden. Die Schnittrichtung des Holzes hat zudem einen erheblichen Einfluss auf die spektralen Eigenschaften bei der NIR-Analyse. Frühere Studien zeigen, dass radiale, tangential und Querschnittsflächen unterschiedliche Ergebnisse liefern können (Gindl, et al., 2001; Gherardi, et al., 2010). Dieser Einfluss muss bei der Entwicklung prädiktiver Modelle berücksichtigt werden, da er die spektrale Variabilität erheblich beeinflusst. Die Wahl der Messmethode ist zusätzlich entscheidend für den Erfolg der Vorhersage und birgt eine weitere Herausforderung: In einigen Studien wurden die Holzproben durch zusätzliche Präparationen, wie Gefriertrocknung und Mahlen, weiterverarbeitet (Baillres, et al., 2002; Gherardi, et al., 2010). Dadurch wurden die Zielparameter gleichmäßiger verteilt, was zu Modellkennwerten führte, die über denen lagen, die mit Vollholzproben erreicht werden konnten. Dies entsprach jedoch nicht dem Fokus dieser Studie: Durch die direkte Anwendung auf Vollholzproben und die anschließende Modellierung sollte die praktische Anwendbarkeit der Methode, z. B. der direkte Einsatz im Produktionsprozess, gesteigert werden.

1.4 Anwendbarkeit

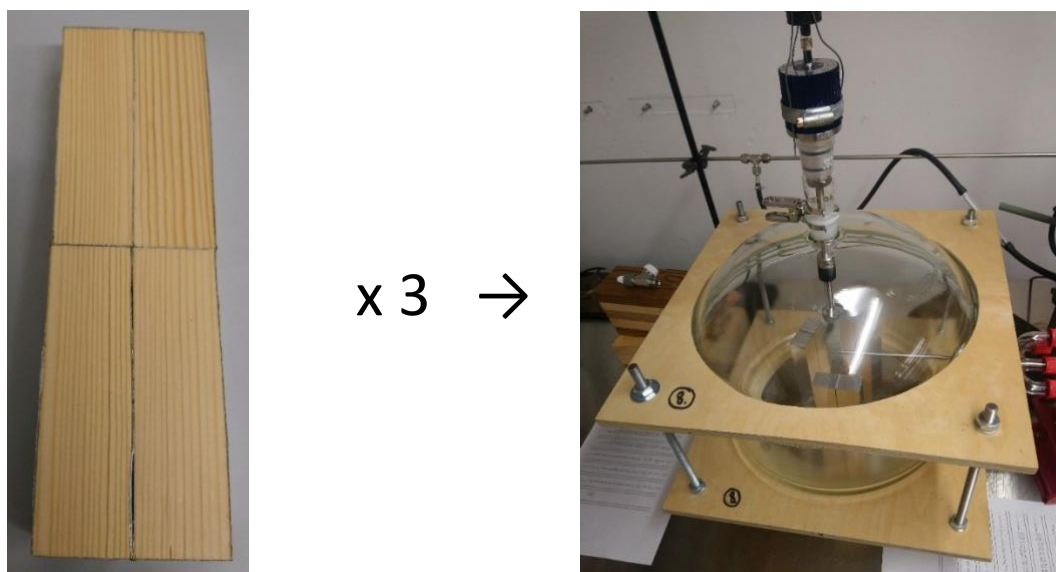
Ein weiteres Ziel war die Überprüfung, ob die NIR-Spektroskopie auf Holzwerkstoffe angewendet werden kann, um emissionsrelevante Merkmale effizient zu erkennen. Der Fokus lag darauf, Potenziale der Technologie für die Identifikation und Sortierung emissionsstarker Rohstoffe aufzuzeigen, insbesondere bei der Prüfung von Strands aus der OSB-Produktion. Dabei wurde berücksichtigt, dass die strukturell heterogene Zusammensetzung von Holzwerkstoffen wie OSB spezifische Herausforderungen für die Qualitätskontrolle mit sich bringt. Darüber hinaus sollte untersucht werden, inwiefern sich die Prüfanforderungen bei Holzwerkstoffen wie OSB von denen bei Massivholz unterscheiden.

2 Material und Methoden

2.1 Material

Das getestete Material war Holz der Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) und stammte aus einem Sägewerk in Schweden, das seine Rohstoffe aus Zentralschweden bezieht. Das Holz hatte eine mittlere Dichte von 643 kg/m^3 und wurde im Sägewerk getrocknet. Nachträgliche Messungen ergaben einen Feuchtegehalt von 14 %. Bretter von fünf verschiedenen Kiefernstämmen wurden zu Prüfkörpern aus Kernholz mit den Maßen $100 \times 30 \times 25 \text{ mm}^3$ verarbeitet. Dazu wurden die Bretter zunächst in kürzere Abschnitte und anschließend in Leisten geschnitten. Die endgültigen Prüfkörper wurden aus den Leisten herausgeschnitten, die Oberflächen geschliffen und Äste entfernt, sodass sie keine Unregelmäßigkeiten aufwiesen. Der Messbereich des Prüfkörpers, der eine Fläche von $100 \times 30 \text{ mm}^2$ aufwies, war radial ausgerichtet, während die übrigen Bereiche, tangential und quer, mit Aluminiumklebeband abgedeckt wurden.

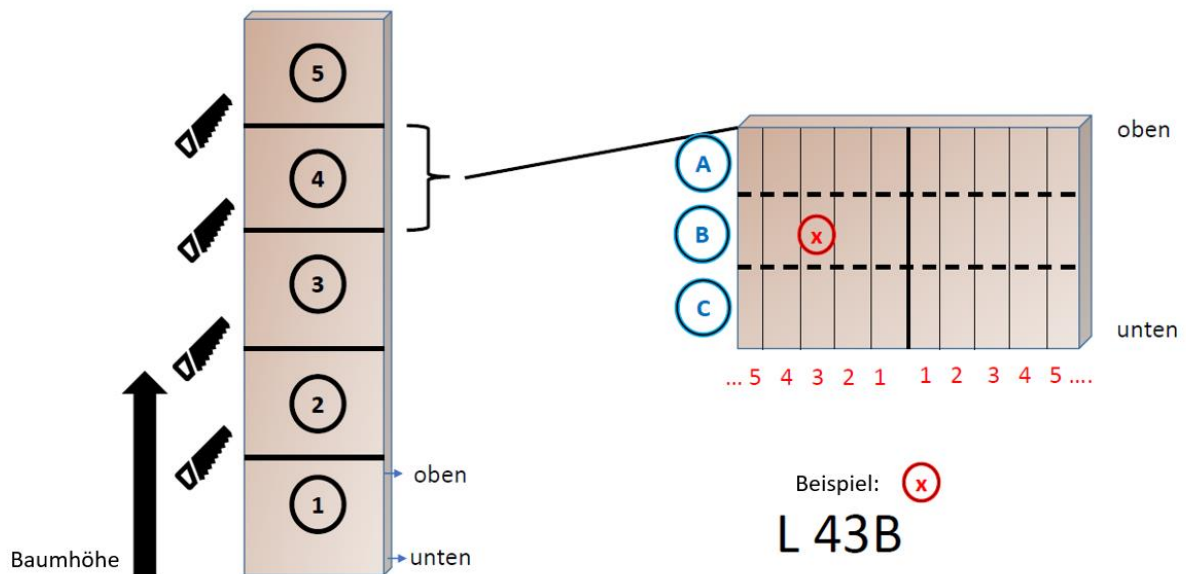
Abbildung 3: Prüfkörper und deren Anordnung in den Prüfkammern



Quelle: Thünen-Institut/Sarah Majer

Die Prüfkörper wurden zu Paketen organisiert, wobei vier Holzteile zu einer Testprobe zusammengefasst wurden. Drei dieser Testproben wurden in einer Emissionskammer platziert (Abbildung 3). Beim Zusammenstellen der Kammerpakete wurde darauf geachtet, dass die enthaltenen Prüfkörper aus möglichst nah beieinanderliegenden Bereichen desselben Stammes stammten, da sie vermutlich ähnliche Emissionswerte aufwiesen. Folgender Einschnittplan wurde durchgängig bei allen Brettern verwendet (Abbildung 4).

Durch den detaillierten Plan konnten jedem Referenzwert der jeweilige Stamm und der genaue Stammabschnitt eindeutig zugeordnet werden. Dies war entscheidend, um den Einfluss dieser Faktoren auf die Messergebnisse bei der späteren Analyse untersuchen zu können. Nach dem Einschnitt wurden die Prüfkörper bis zum Prüfungsbeginn eingefroren, da die untersuchten Terpene α -Pinen und 3-Caren als flüchtige organische Verbindungen bei Raumtemperatur leicht freigesetzt werden. Niedrige Umgebungstemperaturen minimieren die Emission, wodurch die hohen Terpengehalte für die Prüfungen erhalten bleiben.

Abbildung 4: Einschnittplan zur Koordination der spezifischen Prüfkörperposition in Bezug auf den Baum

Baumstamm, Abschnitt und Position im Abschnitt abhängig von der Markröhre, A/B/C

Quelle: eigene Darstellung

2.1.1 Vorversuch: Einfluss der Schnittrichtung

Die Untersuchungen umfassten die Messung von radial und tangential geschnittenen Prüfkörpern aus dem oben beschriebenen Material zu zwei verschiedenen Zeitpunkten, gefolgt von einer Analyse der Unterschiede anhand eines PCA-Scores-Plots.

2.1.2 Beschränkung auf Kernholz & Nutzung mehrerer Stammabschnitte

Da die Emissionsspanne von Splintholz deutlich geringer ist als die von Kernholz, wurde für den Aufbau einer umfassenden Datenbasis Kiefernkernholz ausgewählt. Die Terpenkonzentrationen können (s. o.) im Holz innerhalb eines Baumes erheblich variieren. Um zu überprüfen, ob die Emissionsraten der Terpene entlang der Baumhöhe statistisch signifikante Unterschiede aufweisen und ob die Stammabschnitte innerhalb desselben Vorhersagemodells verwendet werden können, wurden die Ergebnisse der VOC-Prüfungen mittels ANOVA analysiert.

2.1.3 Anwendbarkeit auf andere Materialien

Die Anwendbarkeit der entwickelten Vorhersagemodelle sollte auf weitere Materialien aus demselben Rohstoff getestet werden. Dazu wurden getrocknete, unbeleimte Kiefernholzstrands zur Herstellung von OSB (*Oriented Strand Board*) verwendet, die sowohl lose (Abbildung 5), als auch gebunden (Abbildung 6, im weiteren Verlauf als *Bundles* bezeichnet) denselben Prüfungen unterzogen wurden, wie in den Abschnitten 2.2.1 und 2.3.1 beschrieben. Die Strands wurden aus der Produktion eines Holzwerkstoffherstellers am Standort Heiligengrabe, Deutschland, entnommen.

Abbildung 5: Lose, vereinzelt Strands zur OSB-Produktion



Quelle: Thünen-Institut/Sarah Majer

Abbildung 6: Mittels Draht gebundene Strands



Quelle: Thünen-Institut/Sarah Majer

Die losen Strands wurden in Aluschalen in der Prüfkammer platziert, die Bundles wurden aufrecht in Stützen gestellt. Die Berechnung der in der Prüfkammer exponierten Oberfläche erfolgte mithilfe von MATLAB über die Image Processing Toolbox, indem Scans der Strands in binäre Bilder umgewandelt und die Fläche so quantifiziert wurde.

2.2 VOC-Bestimmung nach Referenzmethode

2.2.1 Referenzmessungen

Die Referenzmethode wurde in Anlehnung an die DIN EN 16516:2017 durchgeführt. Die drei Prüfstücke, die Strands oder Bundles wurden in einer Prüfkammer bei konstanten 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit platziert. Im Falle der Prüfstücke betrug die freigelegte Oberfläche 722 cm², was einem Beladungsfaktor von $L_{At} = 3,1 \text{ m}^2/\text{m}^3$ entspricht. In Kombination mit einer Luftwechselrate von $AC_t = 3,1 \text{ h}^{-1}$ errechnet sich daraus die flächenspezifische Emissionsrate SER_A in $\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ wie folgt:

$$SER_A = \frac{c_a * AC_t}{L_{At}} \quad (1)$$

Mit

c_a = Massenkonzentration der Verbindung a in der Probenluft $\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}\right)$

AC_t = stündliche Luftaustauschrate der Prüfkammer, in Luftwechsel je Stunde (h^{-1})

L_{At} = Beladungsfaktor in der Prüfkammer $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3}\right)$

Da die Faktoren AC_t und L_{At} während des Prüfverlaufs konstant bleiben, wird im Folgenden lediglich die Konzentration betrachtet.

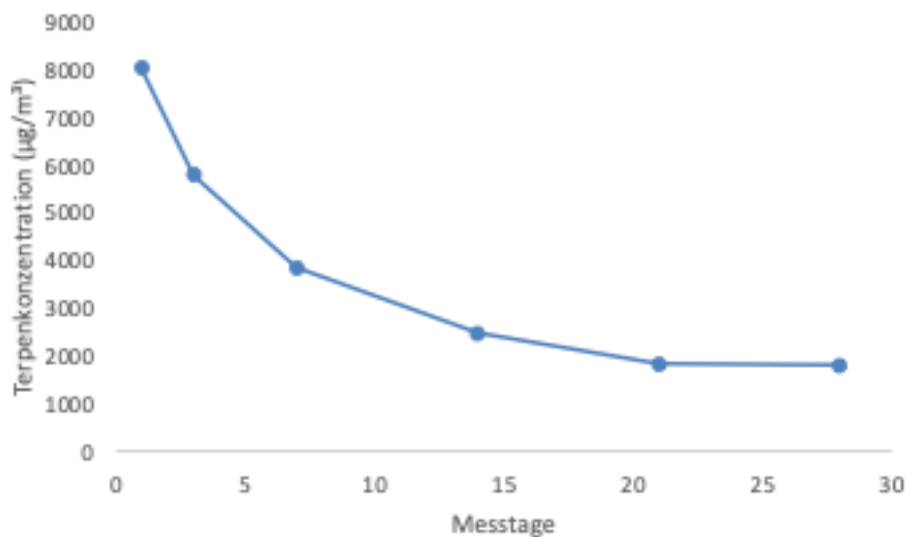
Die Luftprobenahme erfolgte in variierenden Intervallen, beginnend mit mindestens 24 Stunden nach Beginn der Messungen und einem Mindestabstand von 48 Stunden zwischen den Proben, bis zu 28 Tagen. Zunächst wurde bei allen Proben eine Messdauer von 28 Tagen angestrebt, was sich jedoch aufgrund niedriger Anfangsemissionen mancher Hölzer als ineffizient erwies. Für die Probenahme kam eine Pumpe (Analyt-MTC GmbH, Deutschland) mit einer Durchflussrate von 100 mL/min zum Einsatz. Das Probenvolumen variierte zwischen 100 ml und 2.000 ml, abhängig von den zu erwartenden Konzentrationen der Proben. Edelstahl-Sammelröhrchen, die mit Tenax TA® Sorbens (200 mg, 35/60 Mesh) befüllt waren, wurden verwendet, wobei jedes Röhrchen mit 200 ng Toluol_{d8} als internem Standard dotiert war. Anschließend erfolgte die thermische Desorption (TD: Ultra Series 2 50:50, Unity Series 2; Markes International Ltd., UK) der Substanzen vom Adsorbens. Zur Identifizierung und Quantifizierung kam ein Agilent 7890A Gaschromatograph (GC) in Kombination mit einem Agilent 5975C Massenspektrometer (MS) (Agilent Technologies Inc., USA) zum Einsatz.

Zur Trennung der Substanzen diente eine VF1701ms-Kapillarsäule (CP9151, Agilent Technologies Inc., USA, L = 30 m, ID = 0,25 mm, OD = 0,39 mm) mit Helium als Trägergas. Das GC-Temperaturprogramm umfasste folgende Schritte: 32 °C für 3 Minuten, Anstieg mit 6 °C/min auf 90 °C, Haltezeit 4 Minuten, Anstieg mit 8 °C/min auf 200 °C, Anstieg mit 12 °C/min auf 240 °C, Haltezeit 2 Minuten. Das MS lief im Scan-Modus mit fünf Scans pro Sekunde im Massenbereich von 22 – 300 u. Die Ergebnisse wurden als Konzentration von α -Pinen und 3-Caren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben. Für die GC-Analyse stand eine Mehrpunktkalibrierung im Bereich von 1 bis 1.000 ng für beide Substanzen zur Verfügung. Zusammen mit einem Probenahmenvolumen von mindestens 100 ml ergibt sich damit eine maximal messbare Konzentration von 10.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Auswertung der Proben erfolgte über das Programm *MassHunter Workstation - Quantitative Analysis for GC-MS and LC-MS* (Agilent Technologies Inc., USA, Version 10.1). Direkt nach der Probennahme wurden die Prüfstücke der Prüfkammer entnommen, um die NIR-Spektren (siehe Abschnitt 2.3.1) aufzunehmen.

2.2.2 Beschränkung durch zeitliche Abnahme der Terpenemissionen

Die Terpenemissionen sind unmittelbar nach dem Einschnitt am höchsten. Innerhalb von 28 Tagen nehmen sie jedoch exponentiell ab. Dies führt zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Emissionen, die sich zunehmend in Richtung niedriger Werte verschiebt (siehe Abbildung 7). Daher wurde darauf verzichtet, bei jeder Referenzmessung die vollen 28 Tage abzudecken. Der Fokus richtete sich stattdessen bedarfsorientiert auf die ersten beiden Wochen, um die Datenbasis zu vervollständigen. Angesichts der schnellen Abnahmerate der Terpenemissionen wurden Messungen innerhalb der ersten beiden Wochen als separate Messungen betrachtet. Obwohl es sich also um das gleiche Prüfstück handelt, gehen pro Prüfstück mehrere Messzeitpunkte in das Modell ein.

Abbildung 7: Verlauf der α -Pinen-Konzentration von Kiefernkernholz über 28 Tage



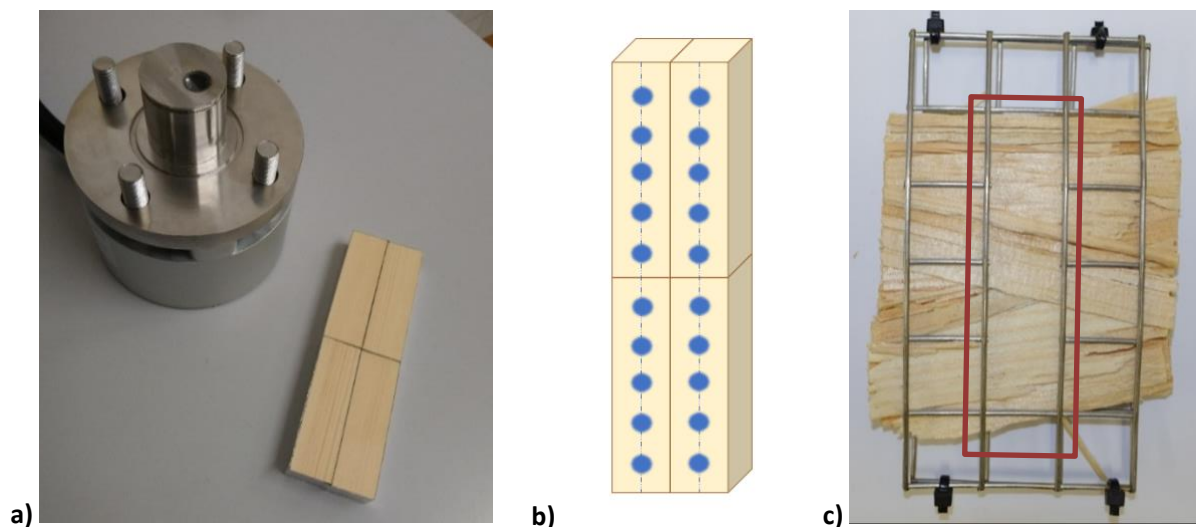
Quelle: eigene Berechnung

2.3 Methodik der NIR-Spektroskopie

2.3.1 Aufnahme der Spektren

Zur Aufnahme der Spektren wurden die Prüfkörper über die Messsonde eines NIR-Spektrometers (ModularNIR) der Firma APOS, Deutschland, geführt (Abbildung 8a). Das Gerät arbeitete im Reflexionsmodus in einem Wellenlängenbereich von 950 bis 1.700 nm mit einer Auflösung von 3 nm. Pro Prüfkörper entstanden 20 Spektren (5 je Holzstück) und damit insgesamt 60 Spektren pro Prüfkammer (3 Prüfkörper pro Prüfkammer), die anschließend gemittelt wurden (Abbildung 8b). Für die Spektren der Bundles führte man die Sonde über das ausgelassene Stück des Gitternetztes, wobei auch hier 20 Spektren gemessen und anschließend gemittelt wurden (Abbildung 8c). Die losen Strands wurden einzeln über die Sonde geführt. Zum Messen der Spektren wurden die Prüfkörper, Bundles oder Strands den Prüfkammern entnommen, über die Sonde geführt und anschließend wieder in die Prüfkammern zurückgelegt.

Abbildung 8: a) Messsonde des ModularNIR, b) Messpunkte am Vollholzprüfkörper, c) Bundle-Messbereich (rot markiert)



Quelle: Thünen-Institut/Sarah Majer und eigene Darstellung

2.3.2 Bereinigung der Spektren

Die Messsonde verfügte über einen Luftfilter, der eine Spektrenaufzeichnung verhinderte, wenn kein Material über der Linse lag. In einigen Fällen bedeckten die Prüfkörper die Linse jedoch nicht vollständig, bevor ein Spektrum erfasst wurde. Dies führte zu einer stark reduzierten Reflexion. Solche fehlerhaften Spektren wurden von der Berechnung des Durchschnittsspektrums ausgeschlossen.

2.3.3 Transmission der Werkstoffe

Da das verwendete Gerät im Reflexionsmodus arbeitet, ist zu beachten, dass Informationen, die durch Transmission entstehen, nicht erfasst werden können. Die Eindringtiefe von NIR-Strahlen hängt stark von den Eigenschaften des absorbierenden Materials ab, wie beispielsweise der Dichte, im Allgemeinen beträgt sie jedoch nur wenige Millimeter (Schwanninger, et al., 2011). Um aus der Reflexion das Absorptionsspektrum abzuleiten, muss die Dicke ausreichend sein, damit die Transmission vernachlässigbar ist. Dies trifft bei den Vollholzproben zu. Bei der Anwendung auf andere Werkstoffe, wie beispielsweise unbeleimte Strands, variiert der Anteil der Transmission jedoch je nach Messmethode. Um den Einfluss der Transmission auf die Messergebnisse sowie den

Modellbildungsprozess zu bewerten, wurden die Strands und Bundles denselben Verfahrensschritten unterzogen wie die Vollholzproben. Die Bildung der Bundles diente dazu, den Einfluss der Transmission auf die Messergebnisse sowie den Modellbildungsprozess zu bewerten.

2.4 Chemometrie

Die Chemometrie, insbesondere multivariate Analysemethoden wie *Principal Component Analysis* (deutsch: Hauptkomponentenanalyse) und *Partial Least Square Regression* (deutsch: Partielle Kleinste-Quadrate-Regression), findet häufig Anwendung, um Zusammenhänge zwischen klassischen Messverfahren und schnellen Methoden wie der NIR-Spektroskopie zu analysieren. In diesem Vorhaben diente diese Methodik dazu, eine Korrelation zwischen den NIR-Spektren der Holzoberfläche und den daraus freigesetzten Terpenemissionen zu untersuchen.

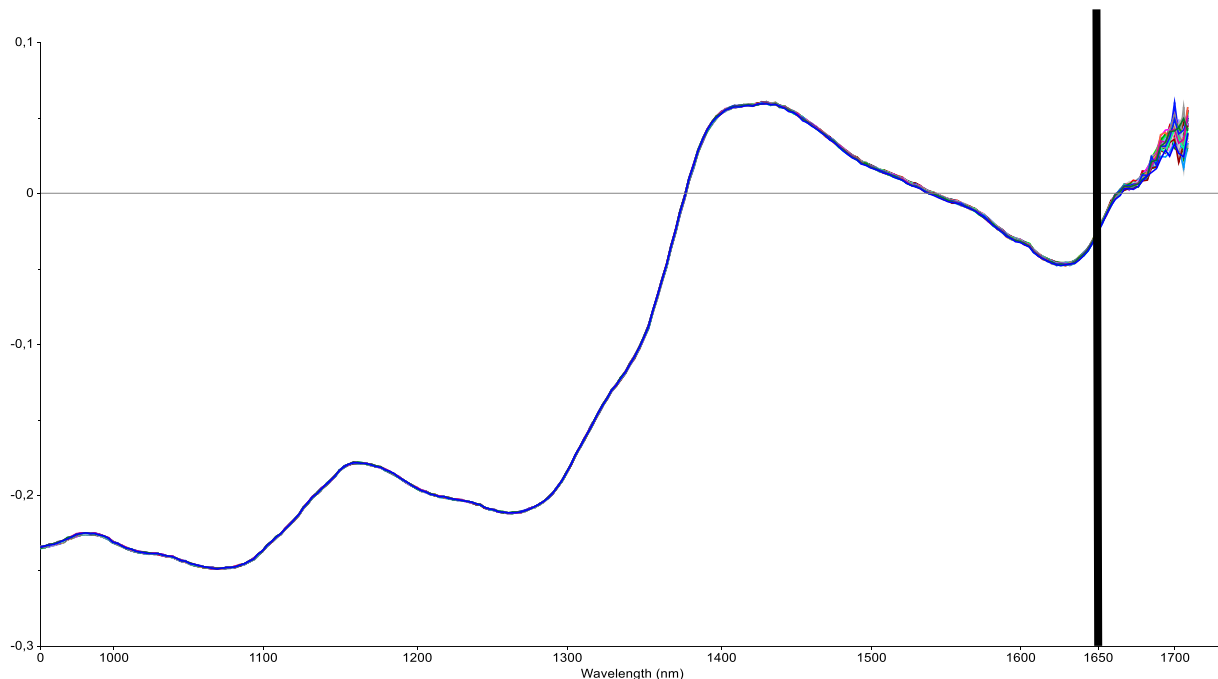
2.4.1 Spektren Vorverarbeitung

Die Notwendigkeit der Vorverarbeitung der Spektren ergibt sich aus den physikalischen Gegebenheiten der NIR-Technologie, wie z. B. der Auswahl geeigneter Wellenlängen oder der Entfernung physikalischer Effekte, die im Folgenden vorgestellt werden.

Für die *Preprocessing Steps* aber auch für die weitere Auswertung wurde die Unscrambler Software (Version 10.5.1; Aspentech, USA), RStudio (Version 2024.04.0) und Matlab (Version R2024b) verwendet. Die im Rahmen dieser Studie angewendeten *Preprocessing Steps*, die mit der Software Unscrambler durchgeführt wurden, werden ausführlich im Folgenden besprochen. Die Berechnungen der Flächen für verschiedene Materialien mit MATLAB sowie die verwendeten R-Codes sind im Anhang als separate Dokumente hinterlegt.

2.4.2 Auswahl relevanter Wellenlängen

Obwohl Wellenlängen bis 1.700 nm gemessen werden können, zeigten Vorversuche, dass die Reflexion pro Probe ab einer Wellenlänge von 1.650 nm nicht mehr reproduzierbar war. In der Abbildung 9 wird die Messung eines unbewegten Kiefernholzstücks über 60 Spektren dargestellt. Ab 1.650 nm streuen die Spektren ohne nachvollziehbaren Grund, weswegen eine Weiterverarbeitung der Spektren nur noch bis zu diesem Punkt erfolgte.

Abbildung 9: 60 Spektren eines unbewegten Kiefernholzstücks

Quelle: eigene Darstellung

2.4.3 Determination des richtigen Wellenlängenbereichs

Das Vorhaben basierte auf der Annahme, dass die Terpenkonzentrationen hoch genug seien, um eine sichtbare Absorption in dem verwendeten Wellenlängenbereich zu bedingen. Die Herausforderung bestand jedoch darin, dass aufgrund fehlender Erfahrungswerte in der vorhandenen Literatur nicht mit hinreichender Sicherheit festgestellt werden konnte, ob die beobachteten Absorptionsänderungen tatsächlich auf die Terpene selbst zurückzuführen sind oder vielmehr andere strukturelle Veränderungen im Holz beschreiben. Gleichzeitig ist eine Überprüfung mittels nasschemischer Analysen unzureichend, da die Emissionen von verschiedenen Faktoren beeinflusst und nicht alle im Holz vorhandenen Terpene gleichmäßig freigesetzt werden (siehe 1.3 Herausforderungen).

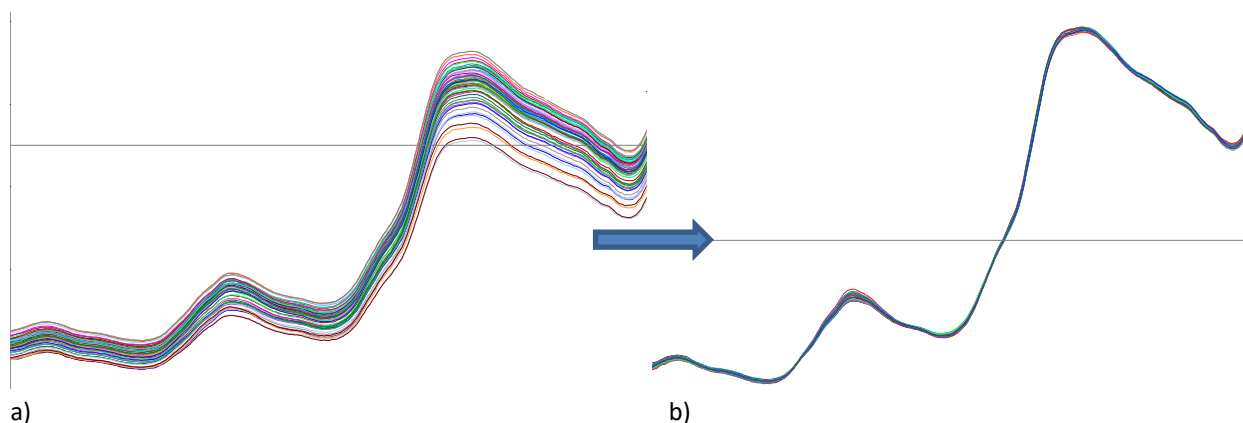
Zur Überprüfung wurden die Terpene, α -Pinen (Reinheit: 99,4 %, Sigma-Aldrich) und 3-Caren (Reinheit: 99,3 %, Supelco), als Reinsubstanzen gezielt auf eine Kiefernholzprobe aufgetragen, um die entsprechenden Veränderungen in den Spektren zu analysieren. Die charakteristischen Peaks wurden anschließend mit den Ergebnissen der Vorhersagemodelle für α -Pinen und 3-Caren verglichen. Ziel war es sicherzustellen, dass die für den Modellbildungsprozess relevanten Bereiche mit den Peaks übereinstimmen, die durch die Terpene hervorgerufen werden.

2.4.4 Entfernung physikalischer Effekte

Die variierende Rauheit der Holzoberfläche führt zu einer Streuung der Spektren, ohne dass ein chemischer Hintergrund dafür vorliegt. In Fällen, in denen die Oberflächenrauheit quantifiziert wird, können aus dieser Streuung Informationen gewonnen werden. Im vorliegenden Untersuchungsfall muss diese Streuung jedoch eliminiert werden, um die Modellbildung robuster zu gestalten. Dies kann mithilfe der *Standard Normal Variate* (SNV) oder der *Multiplicative Scatter Correction* (MSC) geschehen. Die Methode SNV standardisiert Spektren, indem es die Mittelwertzentrierung und Skalierung durch die Standardabweichung pro Spektrum durchführt (Abbildung 10). MSC korrigiert additive und multiplikative Effekte in Spektren, die durch Streuung entstehen. Es

passt jedes Spektrum an ein Referenzspektrum an, um Unterschiede in Basislinienverschiebungen und Streuung zu minimieren.

Abbildung 10: a) Spektren vor der SNV-Anwendung, b) Spektren nach der SNV-Anwendung



Quelle: eigene Berechnung

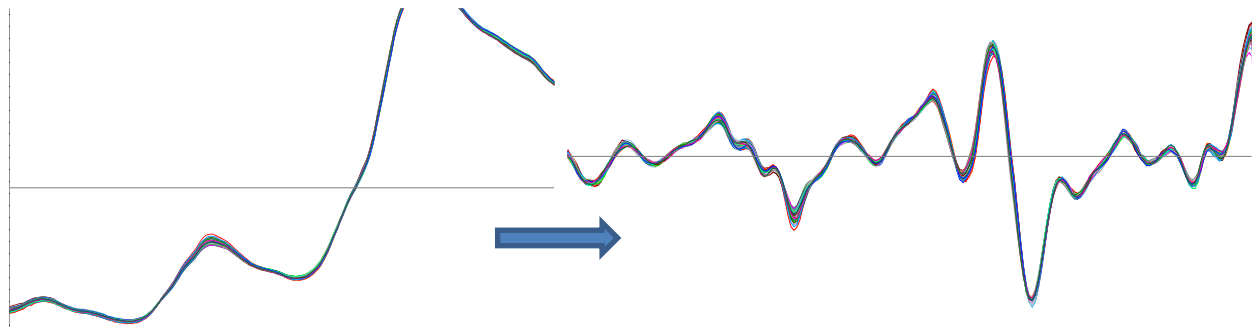
Als Voraussetzung für den Einsatz der SNV gilt es, die Spektren von Reflektion (R) in Absorption (A) umzurechnen (Kessler, 2007). Die Berechnung erfolgt gemäß der folgenden Formel:

$$A = \log \frac{1}{R} \quad (2)$$

2.4.5 Glättung und Ableitung

Das Glätten der Spektren dient dazu das Rauschen zu entfernen, das z. B. durch die Interpolation zwischen den Messpunkten auftritt. Das Glätten ist gleichzeitig mit dem Ableiten der Spektren durchführbar, gängig sind hierbei die erste oder die zweite Ableitung (Blanco, et al., 2002; Rinnan, et al., 2009). Es dient der besseren Bandentrennung und hilft überlagerte oder schwache Peaks hervorzuheben. Dadurch wird die Interpretierbarkeit der Spektren verbessert und feine strukturelle Details werden deutlicher sichtbar. Diese Kombination erfolgt bei Savitsky-Golay über eine Anpassung eines polynomischen Modells an eine gleitende Fensterbreite (Savitzky, et al., 1964).

In dieser Studie wurden verschiedene Fensterbreiten für die Glättung der Spektren getestet, wobei ein sensibles Gleichgewicht zu beachten ist: Wird die Glättung nicht ausreichend durchgeführt, bleiben charakteristische Absorptionsmerkmale eines Spektrums durch das verbleibende Rauschen unzureichend hervorgehoben, was die Vorhersagegenauigkeit des Modells beeinträchtigt. Eine zu starke Glättung hingegen kann neben dem Rauschen auch wichtige chemisch bedingte spektrale Unterschiede zwischen den Spektren entfernen, wodurch ebenfalls die Genauigkeit der Modellvorhersagen reduziert wird. Eine allgemeine Empfehlung für die Wahl der Fensterbreite kann daher nicht gegeben werden, da diese stark anwendungsspezifisch ist und von den jeweiligen Anforderungen der Analyse abhängt. In dieser Studie wurden Fensterbreiten von 7 bis 23 Punkten getestet. In der Abbildung 11 wird der Effekt einer Glättung von 13 Punkten Fensterbreite und einer zweiten Ableitung nach Savitsky-Golay dargestellt.

Abbildung 11: Effekt der 13 Punkte-Glättung und zweiter Ableitung nach Savistky-Golay

Quelle: eigene Berechnung

2.4.6 Erstellung eines geeigneten Datensatzes

Für die erfolgreiche Erstellung eines Vorhersagemodells mittels PLSR ist es entscheidend, bei der Zusammenstellung des Kalibrationsdatensatzes spezifische Anforderungen zu berücksichtigen. Dazu gehören das ausgewogene Verhältnis von α -Pinen zu 3-Caren, die Abdeckung unterschiedlicher Emissionsstärken sowie die Minimierung von Variabilität durch gezielte Probenwahl. Diese Kriterien gewährleisten eine robuste und verlässliche Grundlage für die Modellbildung.

2.4.6.1 Verhältnis zwischen α -Pinen und 3-Caren

Die Konzentration von α -Pinen und 3-Caren in einem Baum wird durch eine Vielzahl biologischer Faktoren bestimmt, darunter die genetische Ausstattung des Baumes. Die Genetik beeinflusst sowohl die Aktivität als auch die Spezifität der Terpensynthasen, die für die Bildung dieser Monoterpene verantwortlich sind. Dies beeinflusst nicht nur die absolute Konzentration, sondern auch das mengenmäßige Verhältnis von α -Pinen zu 3-Caren zueinander (Keeling, et al., 2006). Bei der Entwicklung eines Vorhersagemodells für Terpenemissionen ist es entscheidend, Proben mit extremen Ungleichgewichten in der Verteilung der Terpene zu vermeiden. Eine Luftprobe, die beispielsweise zu 90 % aus α -Pinen und nur zu 10 % aus 3-Caren besteht, wäre für die Modellbildung unvorteilhaft, da sie ein starkes Missverhältnis aufweist und die Ergebnisse verzerren könnte. Stattdessen sollten Proben bevorzugt werden, die eine ausgewogenere Verteilung aufweisen. Ein Zielverhältnis von etwa 50:50 zwischen den Terpenen wurde für eine robuste Modellbildung angestrebt. Proben mit extremen Verhältnissen sind nicht grundsätzlich unrepräsentativ, können jedoch im Rahmen des Modellbildungsprozesses Einschränkungen erfordern. Ohne solche Einschränkungen könnte die Vielzahl möglicher Varianten in der Verteilung der Terpenkonzentrationen zu einer übermäßigen Komplexität und einer unzureichenden Modellanpassung führen.

2.4.6.2 Gleichverteilung

Damit das Vorhersagemodell innerhalb eines vordefinierten Bereichs präzise arbeiten kann, muss die zugrunde liegende Datenbasis diesen Bereich vollständig abdecken. In diesem Versuchsaufbau wurde die maximal erfassbare Konzentration durch die Terpenkalibrierung bis 1000 ng in Kombination mit dem Mindestprobenahmevolumen von 100 ml auf 10.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ begrenzt (siehe Kapitel 2.2.1). Unter den gegebenen Bedingungen von Luftwechselrate und Beladungsgrad lassen sich demnach flächenspezifische Emissionsraten bis 10.000 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ erfassen. Dieser Wert repräsentiert einen sehr breiten Bereich, jedoch ist zu berücksichtigen, dass in der Natur auch Kiefern mit stärkeren Emissionsraten vorkommen können. Idealerweise sollten die Referenzwerte gleichmäßig über den gesamten Bereich verteilt sein. Aufgrund der in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen exponentiellen zeitlichen Abnahme der Terpenemissionen war jedoch eine ungleiche Verteilung

der Proben unvermeidbar. Die Datensätze der Vollholzmodelle sollten durch Sortierung der vorhandenen Messwerte zu einer Gleichverteilung kommen.

2.4.7 Principal Component Analysis (PCA)

Die Hauptkomponentenanalyse (PCA) ist ein analytisches Verfahren der Chemometrie, das dazu dient, Muster und Unterschiede in Datensätzen sichtbar zu machen. Dabei transformiert die PCA die gemessenen Ausgangsdaten, auch als Merkmale oder Variablen bezeichnet, in neue latente Variablen, die als Hauptkomponenten bekannt sind. Diese Hauptkomponenten werden durch eine mathematische Linearkombination der ursprünglichen Variablen berechnet, wobei jede Hauptkomponente als eine linear gewichtete Summe der Originalvariablen definiert wird. Die erste Hauptkomponente (PC1) repräsentiert dabei die Richtung der größten Varianz im Datensatz, während weitere Hauptkomponenten (z. B. PC2, PC3) abnehmende Varianz in orthogonalen Richtungen beschreiben (Kessler, 2007). Die PCA wird häufig als erster Schritt verwendet, um mögliche Zusammenhänge zwischen Spektren und Referenzwerten zu untersuchen. Gleichzeitig ermöglicht sie die visuelle Darstellung spektraler Unterschiede, beispielsweise durch ein Streudiagramm der ersten beiden Hauptkomponenten. Eine farbliche Markierung der Datenpunkte basierend auf den Ausgangsdaten erleichtert zusätzlich die visuelle Unterscheidung von Gruppen, auch wenn chemische Einflüsse oder kausale Zusammenhänge bei der PCA unberücksichtigt bleiben. Während NIR-Spektren von verschiedenen Holzarten teils deutliche Unterschiede in den Scores-Plot einer PCA hervorrufen können (Ma, et al., 2019), ist dies bei der vorliegenden Untersuchung nicht zu erwarten. Da ausschließlich dieselbe Holzart gemessen wird und die größte Variation von der Terpenkonzentration erwartet wird, erscheint eine klare Gruppenbildung unwahrscheinlich. Stattdessen wird davon ausgegangen, dass die Einfärbung der Terpenkonzentration einen kontinuierlichen Gradienten in der Darstellung der PCA-Scores-Plots erzeugt, der einen Übergang zwischen hohen und niedrigen Emissionen abbildet.

2.4.8 Partial Least Squares Regression (PLSR)

Die Partial Least Squares Regression (PLSR) ist eine multivariate statistische Methode, die die Beziehung zwischen zwei Datensätzen, X (Prädiktoren, hier: NIR-Daten) und Y (Antwortvariablen, hier: Terpenkonzentration nach Referenzmethode), modelliert. Sie ist besonders effizient, wenn die Prädiktoren hochgradig korreliert, verrauscht oder unvollständig sind. Eine PLSR kombiniert Elemente der Hauptkomponentenanalyse und der klassischen linearen Regression, indem sie latente Variablen erzeugt, auch als Hauptkomponenten oder Faktoren bezeichnet. Diese Faktoren sind mathematische Konstrukte, die die wichtigsten Zusammenhänge zwischen den Prädiktoren und den Zielvariablen erfassen und die Dimension der Daten reduzieren. Sie repräsentieren sowohl die Prädiktoren als auch die Antwortvariablen und maximieren deren Kovarianz. Ein zentrales Merkmal der PLSR ist ihre Fähigkeit, die Dimension der Daten zu reduzieren, indem sie nur die für die Vorhersage relevanten Strukturen beibehält. Dies verbessert die Interpretierbarkeit und Stabilität des Modells. Ein großer Vorteil der PLSR besteht darin, dass sie auch mit kleinen Stichprobenumfängen und einer großen Anzahl von Variablen arbeitet, was sie flexibler macht als traditionelle Regressionsmethoden. Die PLSR ist für diesen Forschungsfall besonders geeignet, da NIR-Spektren aufgrund der hohen Kolinearität der Spektren effektiv analysiert werden können. Diese Kolinearität entsteht, weil der entsprechende Wellenlängenbereich von mehreren Oberton- und Kombinationsschwingungen chemischer Bindungen geprägt ist, die miteinander korrelieren (Kessler, 2007).

Zunächst muss das PLSR-Modell mit einem Kalibrationsdatensatz trainiert werden. Dieser besteht aus NIR-Spektren mit bekannten Referenzwerten und sollte den gesamten Referenzdatenbereich möglichst gleich abdecken. Das Modell erkennt Wellenlängenbereiche, die sich als besonders wichtig für die Modellbildung erweisen, sie werden *Correlation Loadings* genannt. Die Validierung des Modells ist so essentiell wie eine gute Kalibrierung, sie verhindert eine Überanpassung und macht die Vorhersagen zuverlässiger für neue Daten. Dies kann auf zwei Arten geschehen: Mit einem externen Datenset oder durch eine Kreuzvalidierung. Wenn die Datenlage es zulässt ist ein externes Validationsdatenset zu präferieren, dies muss allerdings gewisse

Anforderungen erfüllen. Es muss genauso repräsentativ für den Referenzdatenbereich sein, wie der Kalibrationsdatensatz. Andernfalls birgt es die Gefahr der Verzerrung der Ergebnisse. Ist dies nicht gegeben, ist eine Kreuzvalidierung durchzuführen. Dazu wird der Kalibrationsdatensatz in eine gewisse Anzahl von Segmenten eingeteilt, die gleichzeitig der Kalibrierung und Validierung dienen. Das Modell erstellt ein Teilmodell, welches ein Segment zur Kalibration auslöst und anschließend zur Validierung des Teilmodells verwendet. Dies geschieht nacheinander mit allen Segmenten. Im Falle der vorliegenden Daten war es nicht möglich ein repräsentatives externes Testset zu erstellen, weswegen eine Kreuzvalidierung vorgenommen wurde. Für α -Pinen und 3-Caren waren es 7 Segmente der Kreuzvalidierung, aufgrund der etwas geringeren Anzahl der Gesamtterpendaten waren es 6 Segmente. Zur Bewertung der Modelle werden folgende statistische Parameter herangezogen: *Root Mean Square Error (of) Prediction* (RMSEP) (deutsch: Quadratwurzel des mittleren quadratischen Fehlers), das Bestimmtheitsmaß R^2 sowie die Anzahl der verwendeten Faktoren. Diese Parameter wurden gewählt, da sie in den meisten NIR-Studien standardmäßig verwendet werden und somit eine Vergleichbarkeit mit bestehenden Arbeiten ermöglichen (Rohman, et al., 2014; Luan, et al., 2022). Der RMSEP wird in der Einheit der Referenzwerte angegeben, in diesem Fall der gemessenen Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Er wird berechnet indem zunächst die Summe der Fehlerquadrate zwischen den vorhergesagten Werten aus der Regressionsgleichung und den entsprechenden Referenzwerten ermittelt wird.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (3)$$

mit

y_i = tatsächlicher Wert der i-ten Beobachtung (Referenzwert)

$\hat{y}_i$ = Modellvorhersagewert der i-ten Beobachtung

n = Anzahl der Beobachtungen

Zur Spezifikation der Validierung wird häufig statt des RMSEP auch der RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation) verwendet. Das Bestimmtheitsmaß R^2 beschreibt den Anteil der Varianz der abhängigen Variable y , der durch die unabhängige Variable x erklärt wird. Ein R^2 -Wert von 1 zeigt an, dass keine Residuen vorliegen und alle vorhergesagten Werte exakt mit den Referenzwerten übereinstimmen, wodurch sie vollständig auf der Regressionsgeraden liegen.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (4)$$

mit

y_i = tatsächlicher Wert der i-ten Beobachtung (Referenzwert)

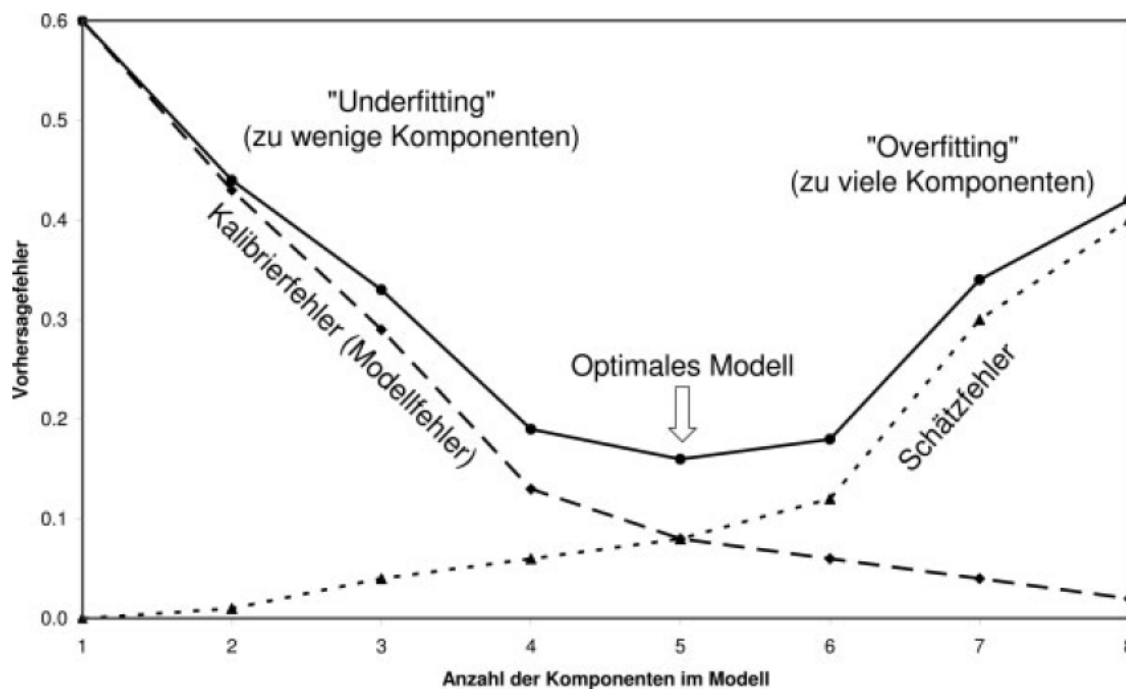
$\hat{y}_i$ = Modellvorhersagewert der i-ten Beobachtung

$\bar{y}$ = Mittelwert aller tatsächlichen Werte (y_i)

Die Auswahl der Faktoren (oder Komponenten) richtet sich nach dem RMSEP und soll Under- oder Overfitting vermeiden. Der RMSEP besteht aus zwei Komponenten: dem Kalibrierfehler (Modellfehler) und dem Schätzfehler: Der Kalibrierfehler nimmt bei einer Modellierung mit einem ausreichend diversifizierten Kalibrationsdatensatz schnell ab, während der Schätzfehler mit zunehmender Komplexität des Modells ansteigt. Zwischen diesen beiden Extremen existiert ein Minimum im RMSEP, das die optimale Anzahl von Komponenten beschreibt (Abbildung 12).

Beim „Underfitting“ werden zu wenige Komponenten genutzt, wodurch die relevanten Muster im Datensatz nicht vollständig erfasst werden. Dies führt zu einer unzureichenden Modellleistung. Im Gegensatz dazu führt „Overfitting“ dazu, dass zu viele Komponenten verwendet werden, wodurch das Modell beginnt, zufällige Schwankungen und Rauschen im Datensatz zu modellieren. Beide Fälle mindern die Performance des Modells erheblich und sind zu vermeiden.

Abbildung 12: Verhältnis von „Underfitting“ und „Overfitting“ bei der Erstellung eines optimalen Modells



Quelle: Kessler (2007)

Die optimale Anzahl an Faktoren hängt vom spezifischen Datensatz und dem Ziel des Modells ab und muss experimentell bestimmt werden. Ziel ist es, die Balance zwischen Modellkomplexität und Generalisierbarkeit zu gewährleisten. Ein Modell gilt als leistungsfähig, wenn es mit wenigen Faktoren die wesentlichen Muster erfasst, ohne irrelevante Details einzubeziehen. Je mehr Rauschen im Datensatz vorhanden ist oder je geringer die Repräsentation der Zielvariablen in den Spektren, desto mehr Faktoren könnten benötigt werden, um eine stabile Modellleistung zu erzielen.

2.5 Anreicherung der Holzoberfläche mit reinen Terpenen

Zur Verbesserung der Modellbildung bei geeigneten Emissionswerten, die durch die exponentielle Abnahme der Terpenfreisetzung des Holzes begrenzt waren, wurden Kiefernspintproben gezielt mit der Reinsubstanz α -Pinen (Reinheit: 99,4 %, Sigma-Aldrich) angereichert. Dazu wurde das Holz einer mit α -Pinen angereicherten Luft ausgesetzt, um den Terpengehalt an der Holzoberfläche zu erhöhen.

Ein mit α -Pinen befülltes Vial befüllt, das mit einem elastischen Film versiegelt und anschließend mit einer Kanüle perforiert wurde, befand sich über einen Zeitraum von 24 bis 48 Stunden in einer Prüfkammer bei einer kontrollierten Luftwechselrate von $3,1 \text{ h}^{-1}$, einer Temperatur von 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte. Dabei stellte sich ein Konzentrationsgleichgewicht von etwa $60.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ein. Nach anschließender Beladung der Prüfkammer mit der Holzprobe verblieb die α -Pinen-Quelle zur Anreicherung weiterhin in der Kammer. Die Holzprobe befand sich in unmittelbarer Nähe zur Verdampfungsquelle, um sicherzustellen, dass das Terpen gleichmäßig von der Holzoberfläche adsorbiert wird.

Die mit α -Pinen angereicherte Probe wurde im Anschluss einer standardisierten Prüfung unterzogen. Dazu wurde sie in eine gereinigte Prüfkammer eingebracht. Nach 24 Stunden erfolgten eine Luftprobenahme zur Bestimmung der VOC-Konzentration sowie die Aufzeichnung der NIR-Spektren. Diese Spektren wurden mithilfe chemometrischer Methoden analysiert und mit den Spektren unbehandelter, natürlicher Proben verglichen.

Gegenstand der Untersuchung war, ob und in welchem Maße sich α -Pinen an die Prüfoberfläche der Proben anlagert. Dazu wurde auch das Abklingverhalten der Terpenemissionen analysiert und mit dem typischen Verhalten natürlicher Kiefernholzproben verglichen.

3 Ergebnisse

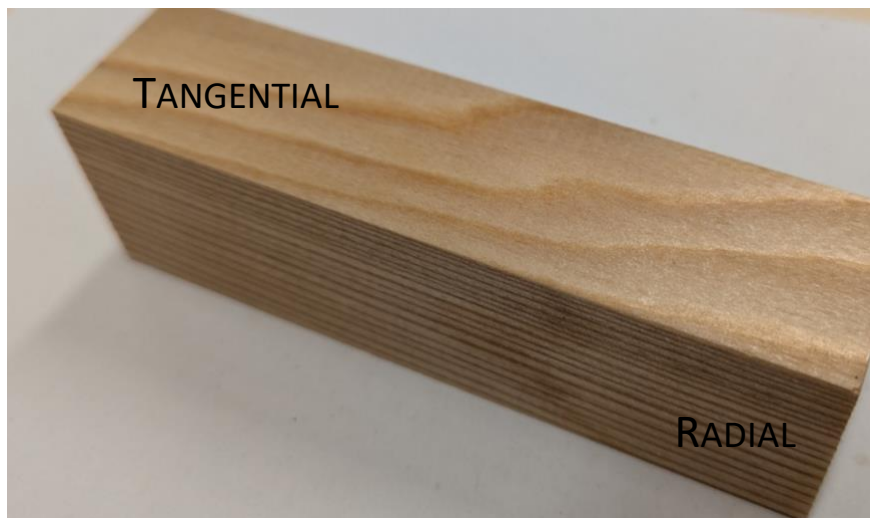
3.1 Material

3.1.1 Beschränkung auf eine Schnittrichtung

Wie bereits im Abschnitt 2 beschrieben, hat die Schnittrichtung des Holzes einen Einfluss auf das NIR-Signal. In dieser Untersuchung wurde geprüft, wie stark dieser Effekt ist und welche Relevanz er für den Modellbildungsprozess hat.

Während der Radialschnitt einen gleichmäßigen Wechsel zwischen Früh- und Spätholz im Messfenster aufweist, sind die Übergänge der beiden Strukturen im Tangentialschnitt weicher und seltener (Abbildung 13).

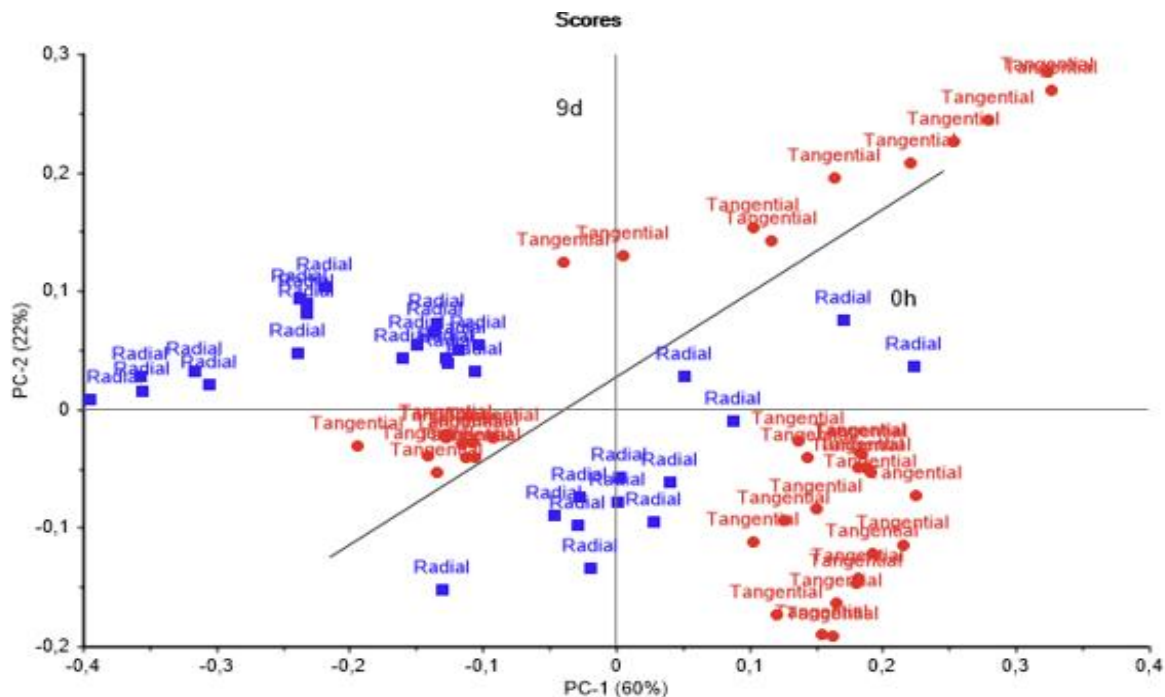
Abbildung 13: Radial-/Tangentialschnitt einer Kiefernholzprobe



Quelle: Thünen-Institut/Sarah Majer

Abbildung 14 zeigt einen PCA-Scores-Plot, der die Messungen von radial und tangential geschnittenen Proben über einen Zeitraum von 9 Tagen veranschaulicht. Auffällig ist die klare Abgrenzung zwischen den beiden Schnittrichtungen. Um eine stärkere Streuung der Spektren durch eine Mischung der Schnittrichtungen zu vermeiden, wurde die Analyse auf eine Schnittrichtung beschränkt. Die Entscheidung fiel auf die radiale Schnittrichtung, da der Scores-Plot zeigt, dass die Streuung der tangentialen Proben über den 9-Tages-Zeitraum deutlich größer ist als die der radialen Proben.

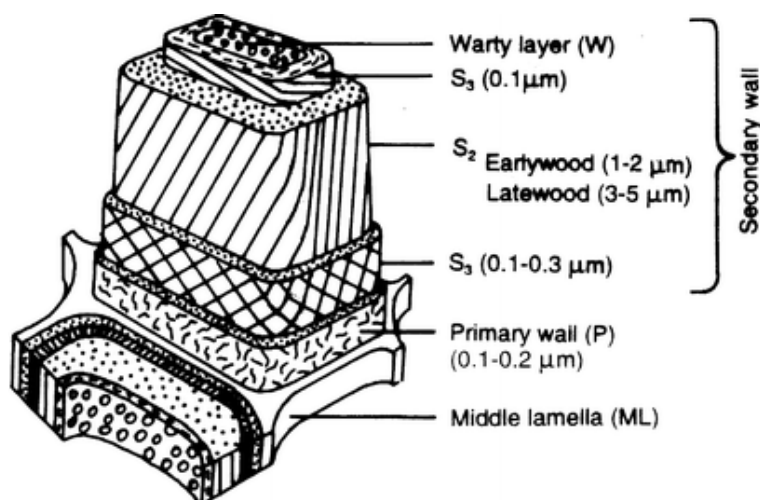
Abbildung 14: Scores-Plot PCA, radial und tangential gemessene Proben, Zeitraum 9 Tage



Quelle: eigene Berechnung

Der Grund für diese Unterschiede liegt in der Struktur des Holzes. Während einer Messung kann es vorkommen, dass überwiegend Frühholz oder Spätholz erfasst wird, was das Messergebnis beeinflusst. Der Unterschied zwischen diesen beiden Holzstrukturen ist in Abbildung 15 dargestellt und besteht in der Dicke der Sekundärwand der Holzzellen, die bei Spätholz mit 3 bis 5 μm deutlich größer ist als bei Frühholz mit 1 bis 2 μm (Huang, et al., 2003).

Abbildung 15: Schematische Darstellung einer Holzzeile



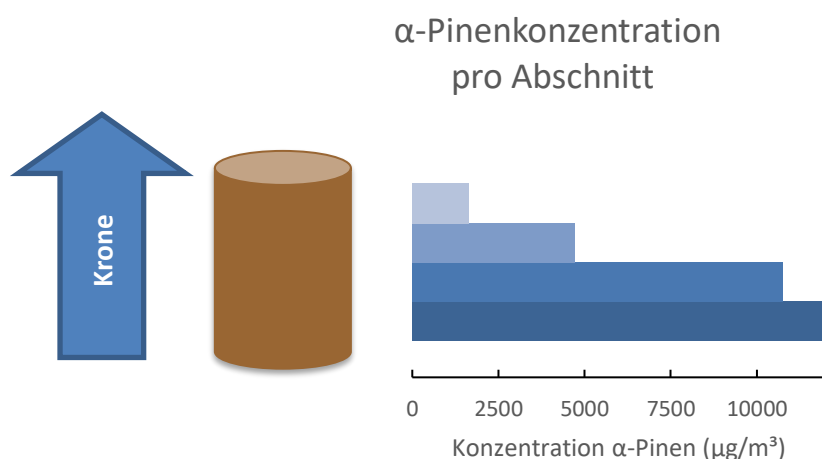
Quelle: Huang, et al. (2003)

Neben Terpenen enthalten auch die Hauptbestandteile des Holzes NIR-aktive Verbindungen. Dichteres Material, wie es für Spätholz charakteristisch ist, führt daher zu einer erhöhten Absorption der NIR-Strahlung. Das überwiegende Auftreten von Früh- oder Spätholz im Messfenster kann somit die Ergebnisse verzerren und die Analyse der Terpenabsorption erschweren.

3.1.2 Nutzung mehrerer Stammabschnitte

Innerhalb eines einzelnen Baumstammes können deutliche Unterschiede im Terpenvorkommen beobachtet werden. Messungen an einer Bohle, die vom Stammanlauf bis zur Krone in ein Meter lange Abschnitte unterteilt wurde, zeigen, dass die Terpenemissionen des oberen Stammabschnitts kaum 10 % der Emissionen des unteren Abschnitts erreichen (Abbildung 16). Eine in dieser Studie durchgeführte ANOVA der verwendeten Bohlen bestätigt, dass die Unterschiede zwischen den Stammabschnitten statistisch signifikant sind. Die Ergebnisse legen nahe, dass Proben aus verschiedenen Abschnitten eines Stammes als unkorreliert zueinander betrachtet werden können. Dadurch lassen sich Proben aus demselben Stamm für die Erstellung eines Kalibrationsdatensatzes zur Bildung eines Vorhersagemodells nutzen.

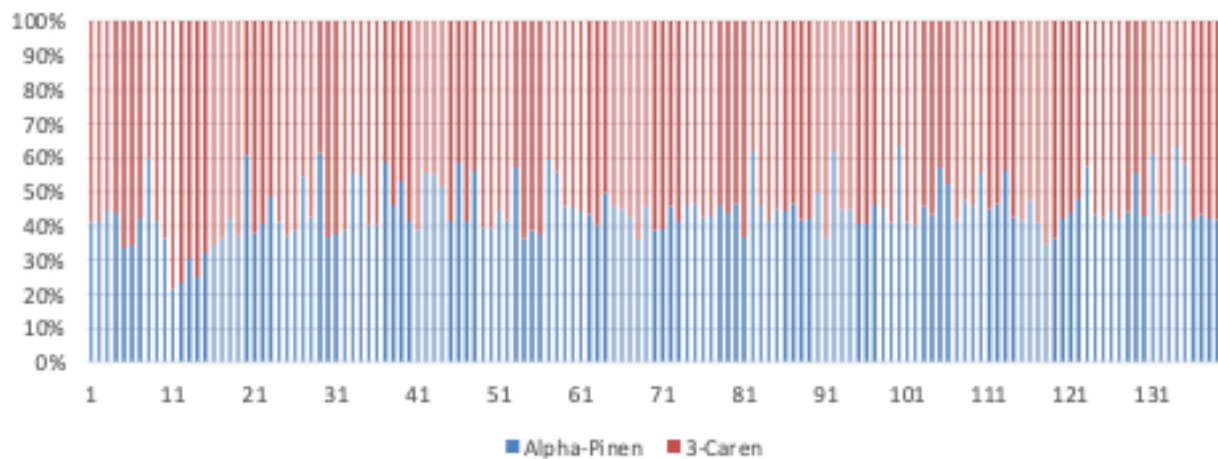
Abbildung 16: α -Pinen-Konzentration innerhalb einer Bohle, geteilt in 4 Stammabschnitte



Quelle: eigene Berechnung

3.1.3 Verhältnis zwischen α -Pinen und 3-Caren

Das Ziel bestand darin, einen Kalibrationsdatensatz mit einem ausgewogenen Verhältnis zwischen α -Pinen und 3-Caren zu erstellen. Aufgrund natürlicher Schwankungen und der exponentiellen Abnahme der Terpenemissionen konnten jedoch nicht alle gemessenen Proben in den Datensatz aufgenommen werden. Stattdessen wurden aus einer größeren Anzahl von Messungen gezielt Proben ausgewählt, die ein geeignetes Konzentrationsverhältnis und ausreichende Terpengehalte aufwiesen. Abbildung 17 zeigt das Verhältnis von α -Pinen und 3-Caren für alle 147 Proben (x-Achse), die in den Kalibrationsdatensatz aufgenommen wurden.

Abbildung 17: Verhältnis von α -Pinen zu 3-Caren in den Kalibrationsproben

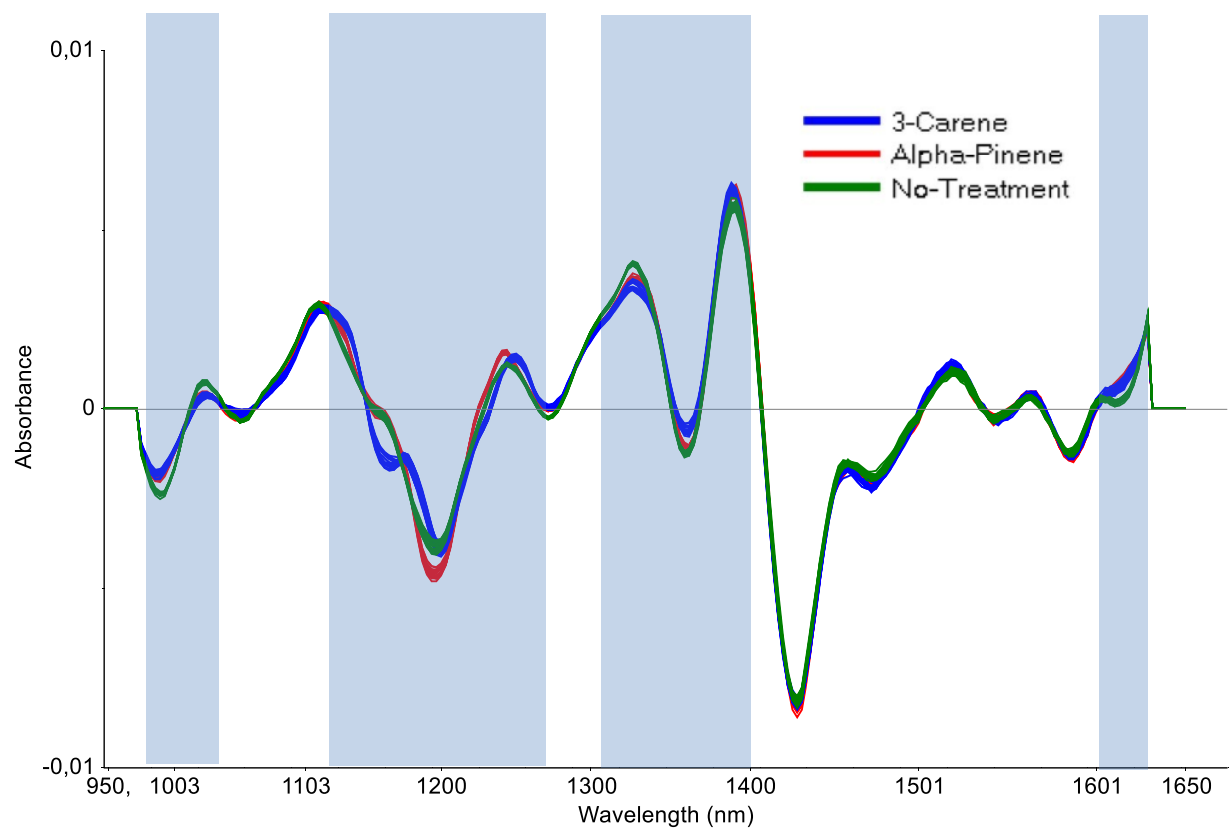
Quelle: eigene Berechnung

3.1.4 Determination des richtigen Wellenlängenbereichs

Zur Analyse wurden die Spektren der natürlichen Proben und der Proben, auf deren Oberfläche α -Pinen und 3-Caren appliziert wurde, mittels SNV, der zweiten Ableitung und einer Glättung mit 13 Punkten nach Savitzky-Golay vorbereitet. Die Spektren der behandelten Proben zeigten deutliche Unterschiede zu denen der natürlichen Proben (siehe Abbildung 18). Charakteristische Bereiche, in denen die aufgetragenen Terpene besonderen Einfluss zeigten, sind grau hinterlegt. Eine Literaturrecherche bestätigte, dass die Peaks zum strukturellen Aufbau der jeweiligen Substanzen passen und verschiedene C-H-Bindungen, insbesondere Methyl- und Methylenbindungen repräsentieren:

- Geringfügige Abweichungen wurden im Bereich von 1.000 bis 1.050 nm festgestellt, die dem zweiten Oberton und einer Deformationsschwingung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung (C–H) zugeordnet werden können (Workman, et al., 2008). Diese deuten auf das Vorhandensein linearer oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe im Bereich von etwa 1.040 nm hin (Schwanninger, et al., 2011).
- Darüber hinaus wurden im Bereich des zweiten Obertons und der Deformationsschwingung der C–H-Bindung signifikante Abweichungen zwischen 1.150 und 1.250/1.270 nm beobachtet (Workman, et al., 2008). Diese Abweichungen wurden Alkenen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen zugeordnet, deren Strukturen mit den aufgetragenen Terpenen übereinstimmen.
- Eine weitere geringfügige Abweichung im Bereich von 1.320 bis 1.400 nm lässt sich dem ersten Oberton und der Deformationsschwingung aliphatischer Kohlenwasserstoffe zuordnen (Schwanninger, et al., 2011). Der Peak bei etwa 1.396 nm weist auf verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe hin (Workman, et al., 2008).
- Der letzte relevante Bereich liegt zwischen 1.610 und 1.630 nm und fällt in den ersten Oberton der C–H-Bindungen. Dieser Bereich charakterisiert eine =CH₂-Doppelbindung, eine Bindungsart, die ebenfalls in α -Pinen und 3-Caren vorkommt (Schwanninger, et al., 2011).

Durch diese Maßnahme kann im nächsten Schritt sichergestellt werden, dass die Peaks, die für die Bildung des Vollholzmodells relevant sind, innerhalb der hier analysierten Bereiche liegen. So wird gewährleistet, dass tatsächlich die gesuchten Terpene modelliert werden und keine anderen strukturellen Veränderungen des Holzes größeren Einfluss haben.

Abbildung 18: Spektren von unbehandeltem Holz im Vergleich zu Holz mit applizierten Terpenen

Quelle: eigene Berechnung

3.2 Vollholzmodelle

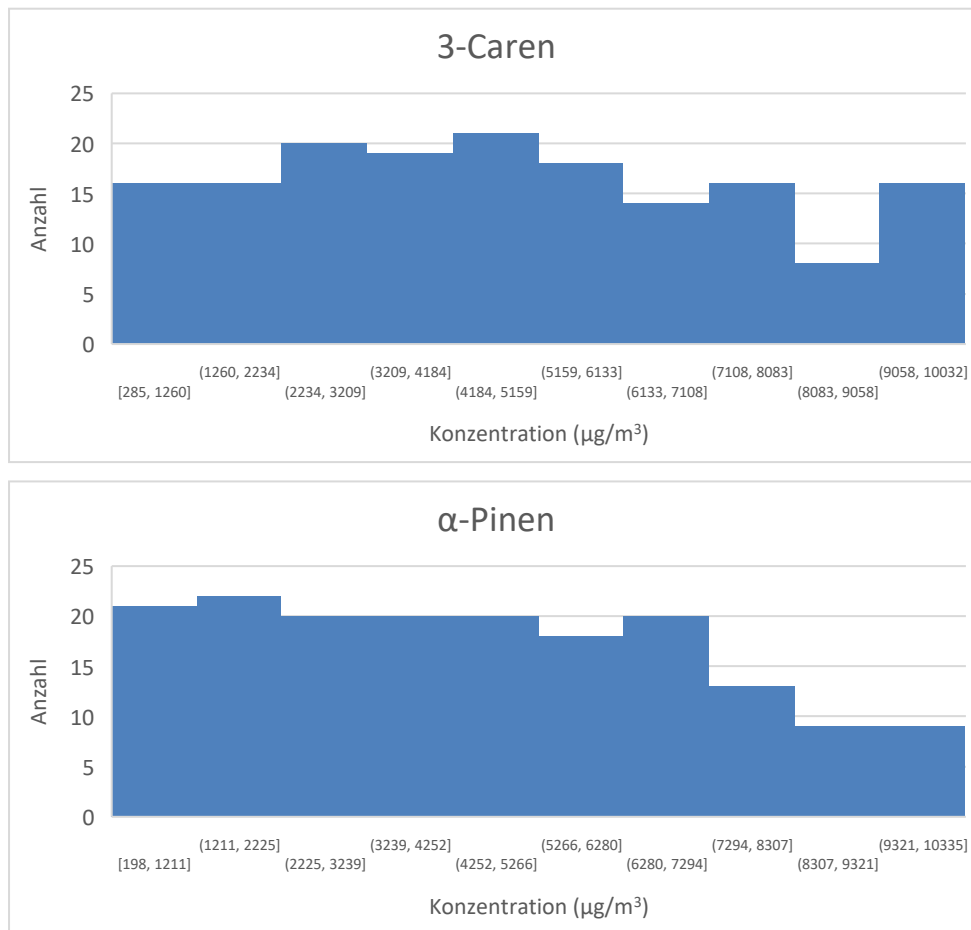
3.2.1 Referenzmethode

Die gemessenen Terpenkonzentrationen befinden sich größtenteils in dem kalibrierten Bereich von 0 bis 10.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, wobei die statistischen Werte für jedes Terpen und deren Summe in Tabelle 1 dargestellt sind. Die Kalibrierung des GC-MS für die Terpene erfolgte mittels linearer Regression. Die Kalibrationskurve wies eine ausreichende Präzision auf, sodass auch Werte knapp oberhalb des höchsten Kalibrationspunkts noch mit akzeptabler Genauigkeit erfasst und in die Analyse einbezogen werden konnten. Die Verteilung der Referenzdaten, wie sie in den Histogrammen der Abbildung 19 und 20 dargestellt ist, verdeutlicht jedoch, dass besonders hohe und besonders niedrige (bei den Gesamtterpenen) Emissionen weniger häufig vertreten waren. Trotz dieser Ungleichverteilung wurden auch diese Werte berücksichtigt, um den gesamten potenziellen Referenzbereich gemäß den Messparametern abzudecken und die Entwicklung eines belastbaren Vorhersagemodells zu ermöglichen. Bei den Gesamtterpenen zeigte sich insbesondere die Schwierigkeit, hoch emittierende Proben mit einem ausgewogenen α -Pinen/3-Caren-Verhältnis zu messen. Auch musste ein breiterer Konzentrationsbereich bis 20.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gleichmäßig abgedeckt werden, was nur bis zu einem gewissen Maß erfolgreich war.

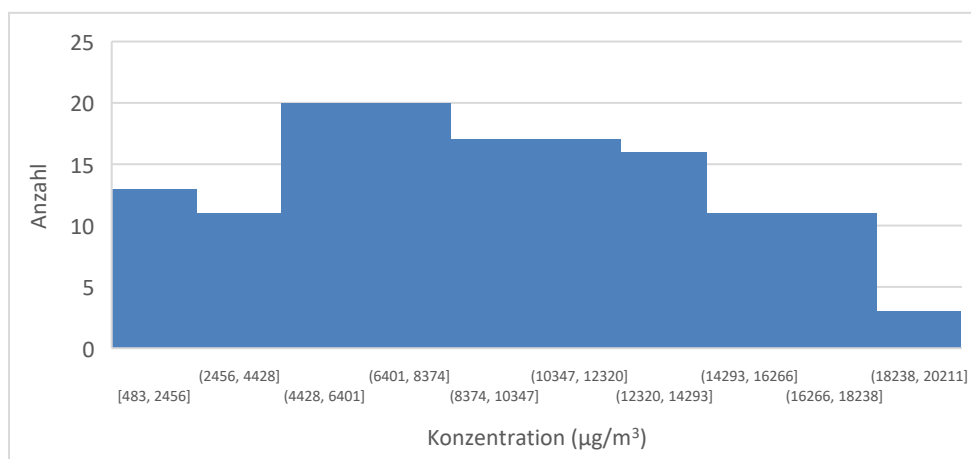
Tabelle 1: Referenzwerte der Terpene α -Pinen, 3-Caren und deren Summe

Terpene Vollholz	Anzahl der Proben	Minimum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Median ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Maximum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
α -Pinen	147	198	4.223	10.335
3-Caren	147	285	4.605	9.907
Gesamtterpene	139	483	9.035	20.211

Quelle: eigene Berechnung

Abbildung 19: Histogramme der Referenzwerte für α -Pinen und 3-Caren

Quelle: eigene Berechnung

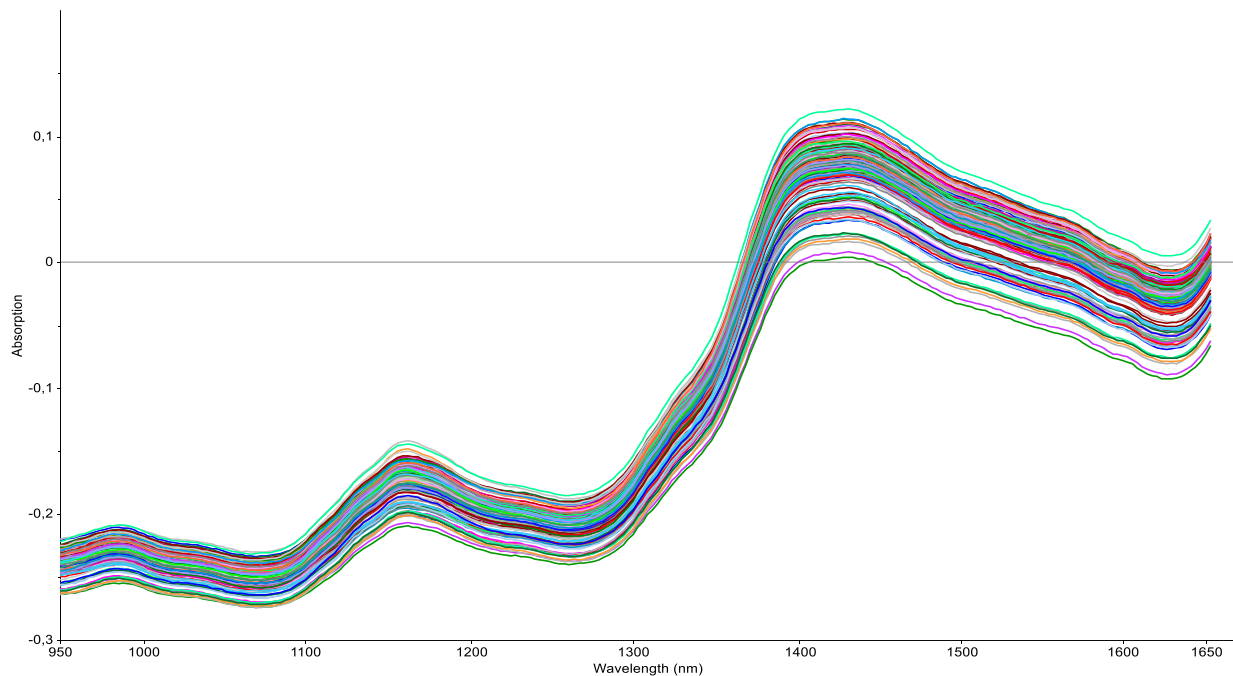
Abbildung 20: Histogramm der Summe "Gesamtterpene"

Quelle: eigene Berechnung

3.2.2 NIR-Spektren

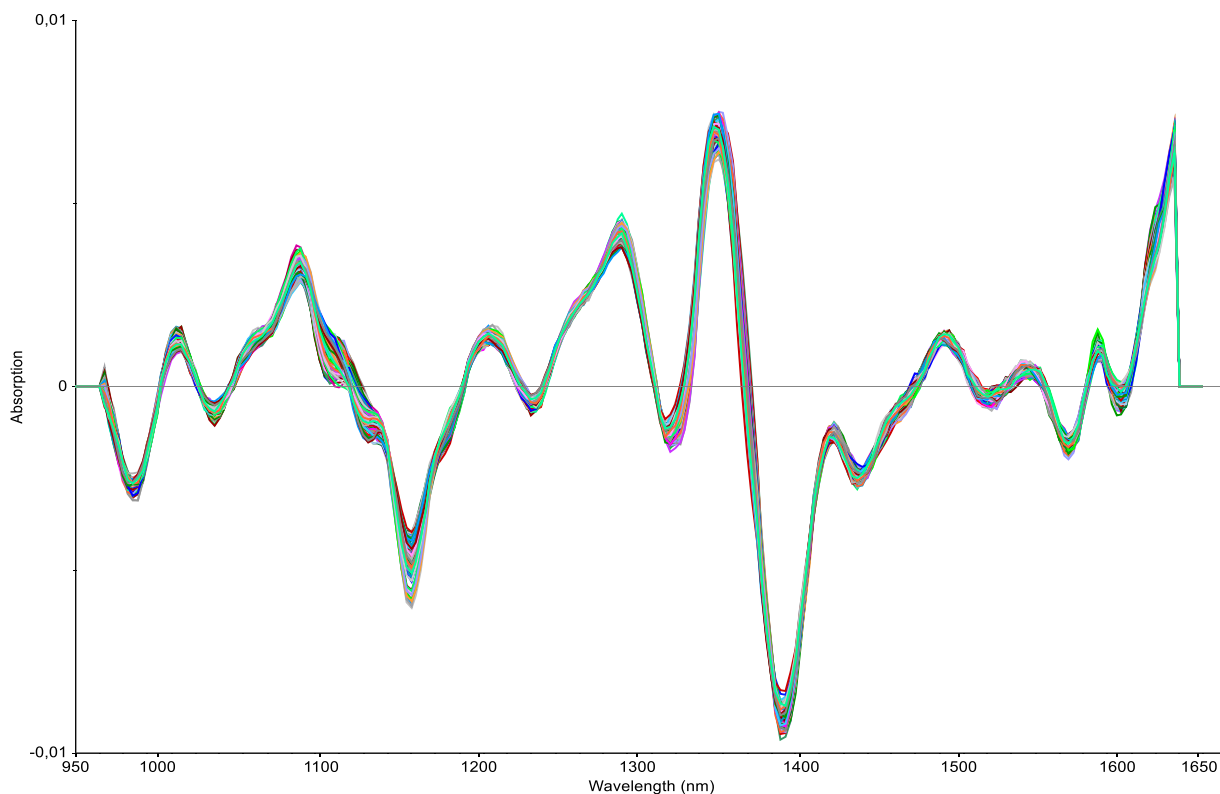
Abbildung 21 zeigt die gemittelten Spektren der Vollholproben, umgerechnet in Absorption. Ein Stapeleffekt ist erkennbar: Die Spektren zeigen untereinander keine signifikanten Unterschiede, aber die relativ raue Holzoberfläche bewirkt in der Messung im Reflexionsmodus, dass die Spektren wie aufeinander gestapelt erscheinen.

Abbildung 21: Gemittelte α -Pinen-Spektren, Absorption



Quelle: eigene Berechnung

Ein Vergleich verschiedener *Preprocessing Steps* ergab, dass die SNV am besten dazu geeignet ist, diesen Stapeleffekt zu reduzieren. Des Weiteren war die zweite Ableitung sowie die Glättung nach Savitsky-Golay mit einer Fensterbreite von 13 Punkten am effektivsten bei der Modellbildung und trennte die überlagerten Banden des Rohspektrums in klare Peaks auf (Abbildung 22).

Abbildung 22: Gemittelte α -Pinen-Spektren, 13 Punkte Glättung und zweite Ableitung nach Savistky-Golay

Quelle: eigene Berechnung

3.2.3 Vorhersagemodelle

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die drei erfolgreichsten Vorhersagemodelle und die jeweils angewandten *Preprocessing Steps*. Die effektivsten Methoden für die einzelnen Terpene umfassten eine SNV-Korrektur und die zweite Ableitung nach Savitzky-Golay mit einer Glättung über 13 Punkte. Für die Gesamtemissionen der Terpene erwies sich eine geringere Glättung über 11 Punkte als vorteilhaft.

Die Modelle wurden mittels Kreuzvalidierung bewertet, wobei die entsprechenden Statistiken, wie das Bestimmtheitsmaß und der RMSE, in der Tabelle mit „CV“ (Cross Validation) gekennzeichnet sind. Für die Kalibrationsstatistiken wurde hingegen ein „C“ (Calibration) verwendet.

Tabelle 2: Vorhersagemodelle mit Modellmetriken

Terpene	R ² C	R ² CV	RMSEC (µg/m ³)	RMSECV (µg/m ³)	RMSECV (%)	Faktoren Anzahl	Preprocessing
α -Pinen	0,8	0,77	1.204	1.257	12	2	SNV, 2.Der. 13PTS
3-Caren	0,79	0,77	1.161	1.232	12	3	SNV, 2.Der. 13PTS
Gesamtterpene	0,73	0,71	2.520	2.661	13	2	SNV, 2.Der. 11PTS

Quelle: eigene Berechnung

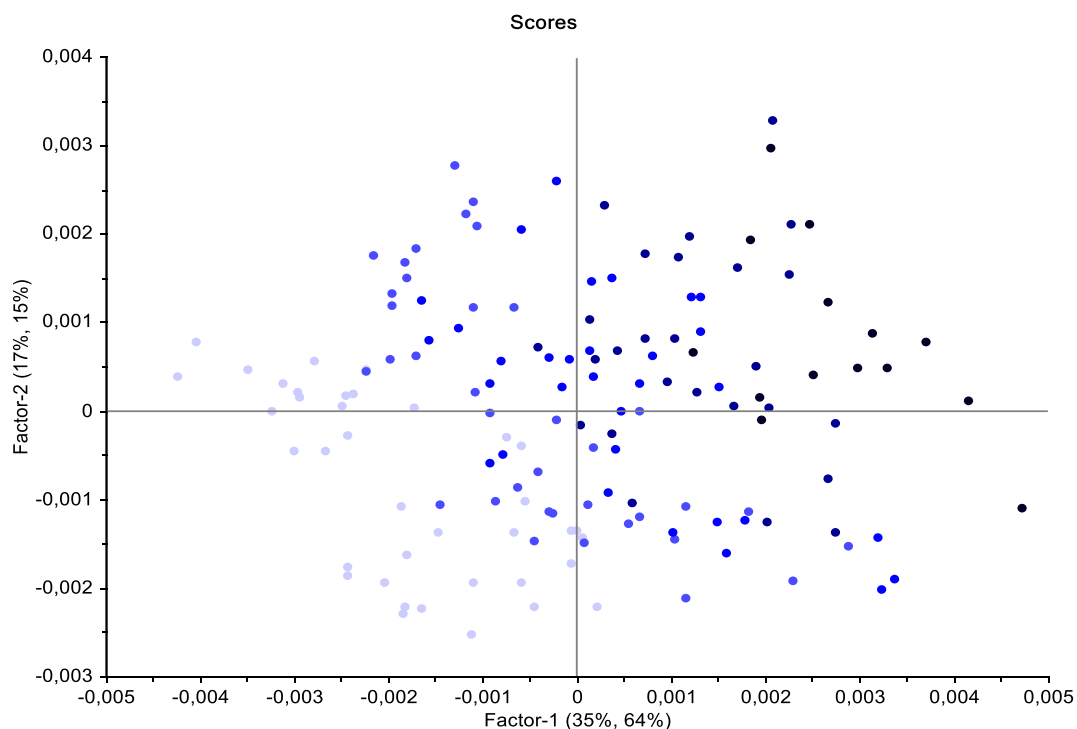
Ähnliche Bestimmtheitsmaße finden sich bei den beiden Einzelterpenen mit R²CV = 0,77, mit einem prozentualen Fehler von RMSECV= 12 % der maximal erreichbaren Referenzwerte. Diese Ergebnisse deuten auf eine hohe Genauigkeit der Vorhersage und eine stabile Modellleistung hin. Die geringen Unterschiede zwischen dem

Bestimmtheitsmaß und dem RMSE der Kalibration und der Kreuzvalidierung unterstreichen die Robustheit des Modells und belegen, dass der Datensatz den Referenzbereich gut abdeckt. Interessanterweise kommt das Modell für α -Pinen mit lediglich zwei Faktoren aus, während das Modell für 3-Caren drei Faktoren benötigt, was auf eine höhere Komplexität bei der Beschreibung der Terpenemissionen von 3-Caren hinweist. Die Vorhersagegenauigkeit für die Gesamtterpene ist insgesamt niedriger als für die Einzelterpene. Das Bestimmtheitsmaß der Gesamtterpene liegt bei $R^2CV = 0,71$, während der prozentuale Fehler mit $RMSECV = 13\%$ leicht höher ausfällt. Dies deutet darauf hin, dass die Summierung der Substanzen zusätzliche Unsicherheiten einführt, die möglicherweise durch die Variation der Einzelkomponenten und deren Interaktionen innerhalb des Gesamtmodells bedingt sind. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Vorhersage für die Einzelterpene eine höhere Genauigkeit erreicht als die Summierung der Terpene zu einem Gesamtemissionswert.

3.2.3.1 α -Pinen

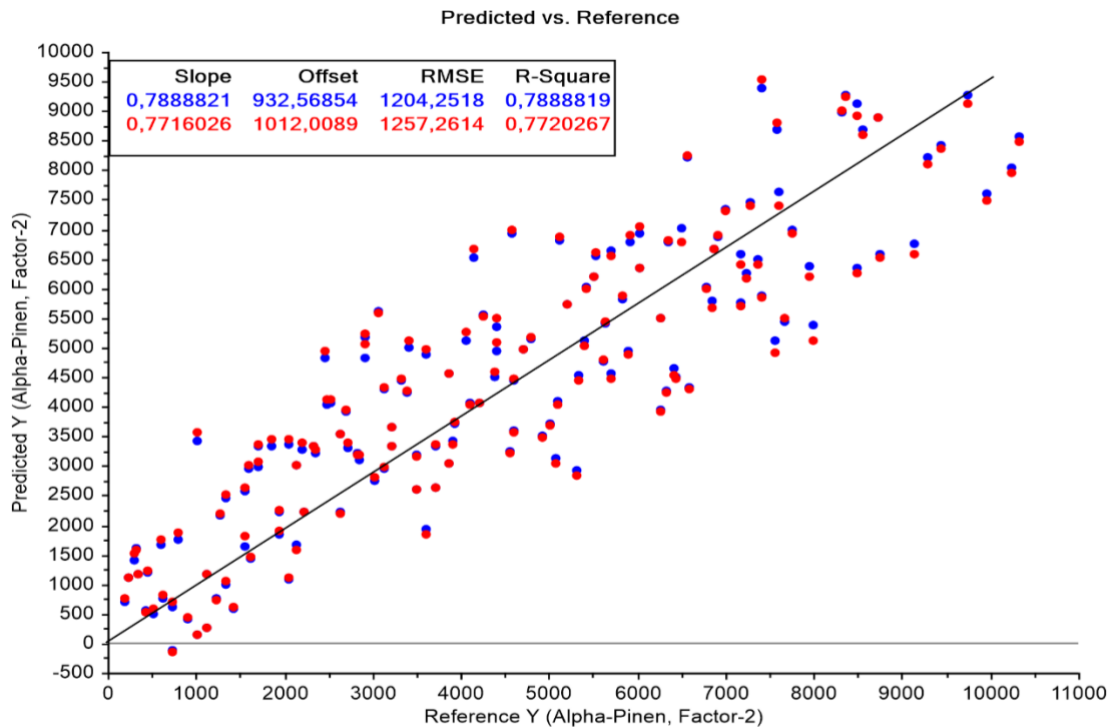
Der Scores-Plot der PLSR (Abbildung 23) zeigt eine klare Trennung basierend auf der Konzentration von α -Pinen. Dabei werden hohe Emissionsraten durch dunklere Punkte und niedrige Emissionsraten durch hellere Punkte visualisiert. Die Trennung erfolgt entlang des ersten Faktors von links nach rechts und, in geringerem Maße, entlang des zweiten Faktors von unten nach oben. Dies verdeutlicht, dass die chemischen Informationen in den Spektren hauptsächlich entlang der beiden ersten Faktoren abgebildet sind. Im Predicted-vs.-Reference-Plot (Abbildung 24) des α -Pinen-Modells sind die Referenzwerte auf der y-Achse und die vorhergesagten Werte auf der x-Achse aufgetragen. Ein ideales Modell zeigt alle Punkte entlang der Diagonalen ($y = x$), was bedeutet, dass die Vorhersagen exakt mit den Referenzwerten übereinstimmen. Der Plot liefert zudem Hinweise auf mögliche systematische Abweichungen in der Vorhersage. In diesem Fall zeigt der Plot einen deutlichen Trend entlang der Diagonalen ohne signifikante Abweichungen, was auf eine hohe Modellgenauigkeit hinweist.

Abbildung 23: Scores-Plot des α -Pinen-Modells



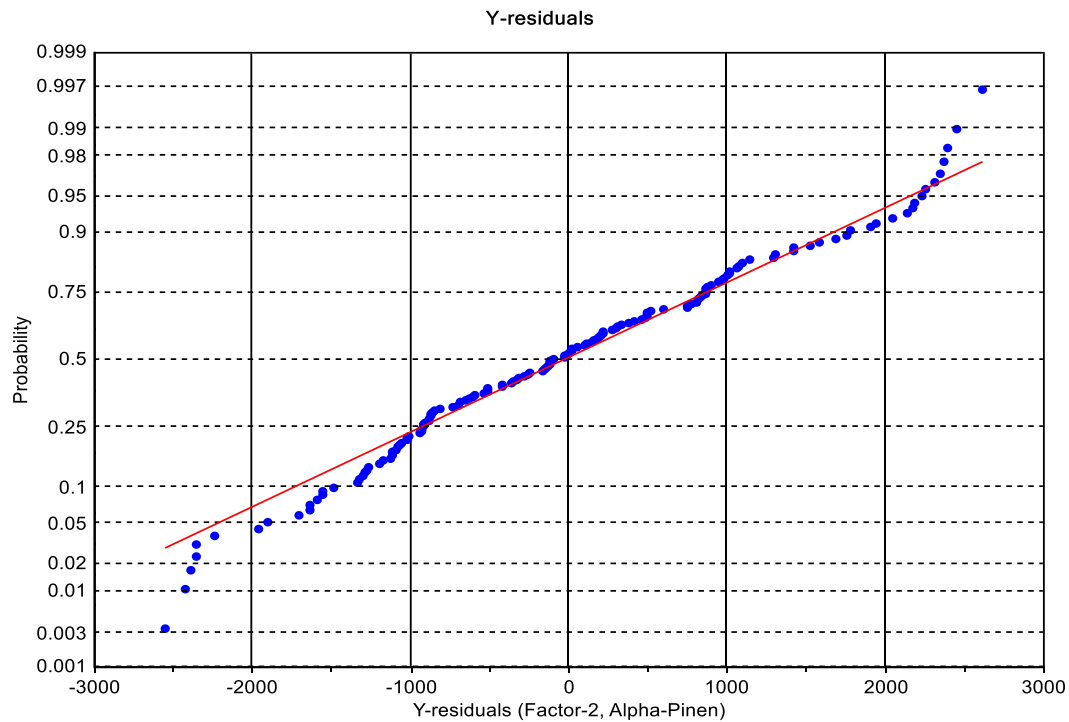
dunklere Punkte kennzeichnen Holz mit höheren, hellere Punkte Holz mit geringeren Emissionsraten

Quelle: eigene Berechnung

Abbildung 24: Predicted-vs.-Reference-Plot des α -Pinen-Modells

Quelle: eigene Berechnung

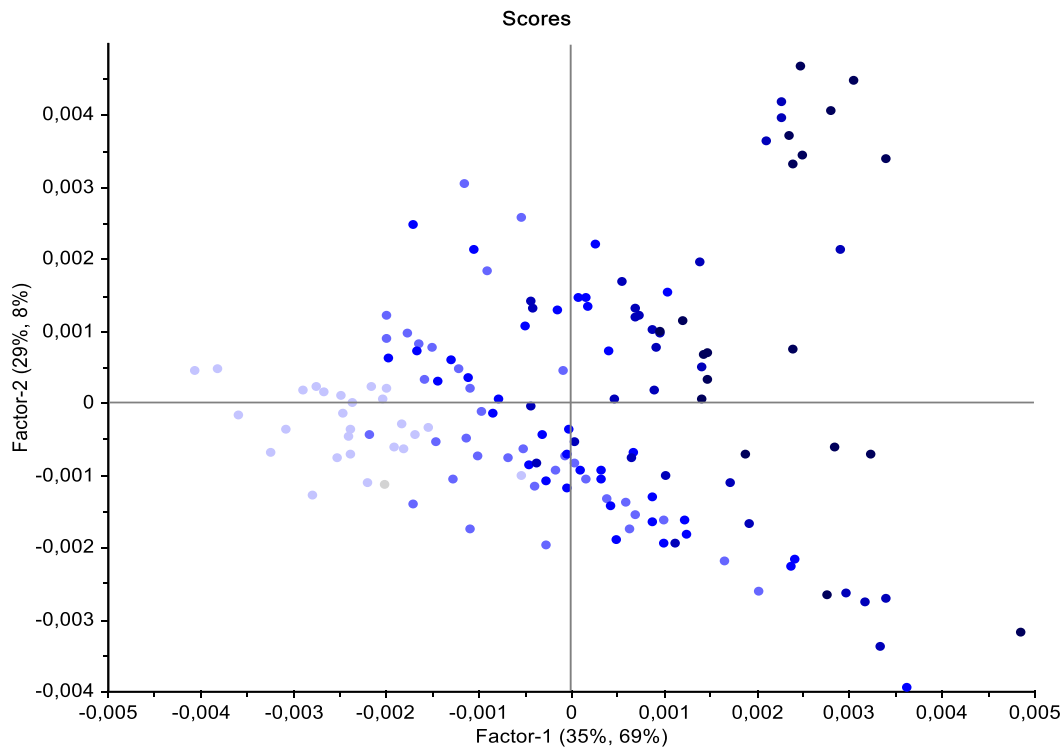
Die y-Residuen sind in Abbildung 25 als Q-Q-Plot dargestellt, der die Verteilung der Residuen mit einer theoretischen Normalverteilung vergleicht. Die blauen Punkte repräsentieren die tatsächlichen Residuen, während die rote Linie eine perfekte Normalverteilung darstellt. Deutliche Abweichungen der Punkte von der roten Linie würden auf systematische Fehler hinweisen. Im zentralen Bereich folgen die Punkte der roten Linie jedoch relativ gut, was darauf hindeutet, dass die Residuen in diesem Bereich weitgehend normalverteilt sind. Lediglich an den Rändern zeigen sich leichte Abweichungen von der Linie, die auf eine geringe Nicht-Normalität hindeuten, jedoch noch im akzeptablen Rahmen liegen.

Abbildung 25: Q-Q-Plot des α -Pinen-Modells

Quelle: eigene Berechnung

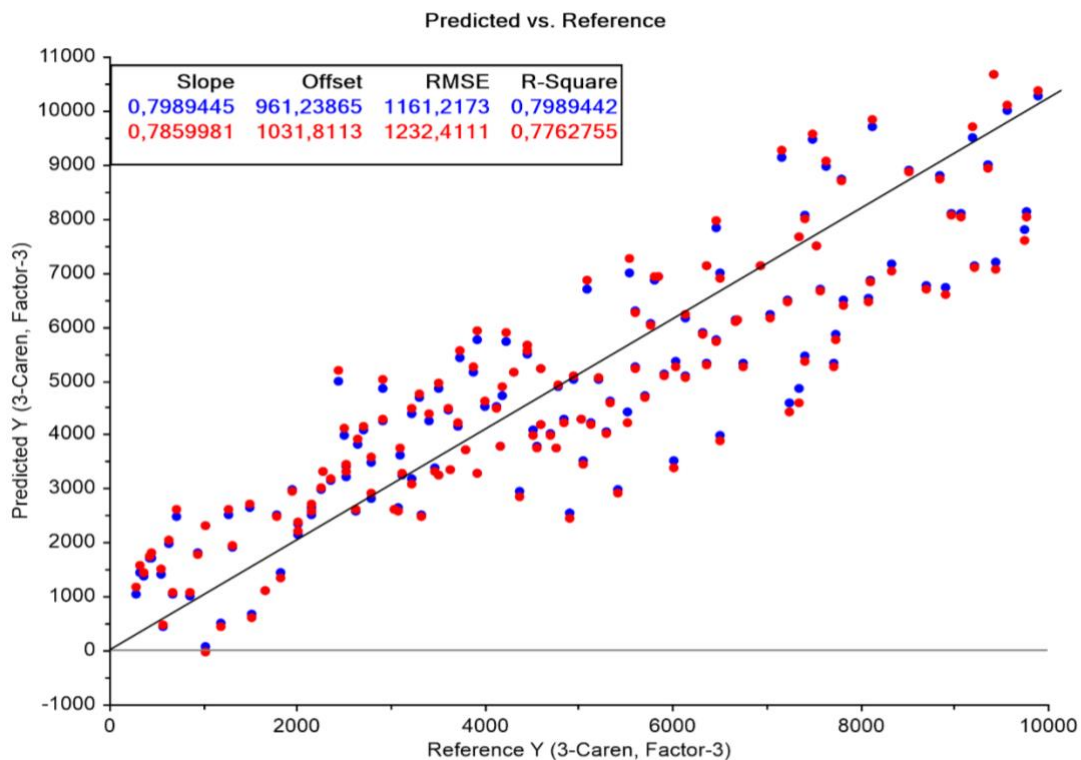
3.2.3.2 3-Caren

Ein ähnliches Ergebnis wie bei α -Pinen zeigen die Analyseplots für das Terpen 3-Caren: Die Trennung innerhalb des Scores-Plots (Abbildung 26) ist ebenso deutlich sichtbar wie bei α -Pinen. Allerdings sind hier mehr Lücken zwischen den Punkten erkennbar, was darauf hindeutet, dass der Datensatz für 3-Caren nicht so viele Bereiche abdeckt wie der für α -Pinen. Dies erklärt die geringfügig schlechteren Modellkennwerte für 3-Caren. Ähnlichkeiten sind ebenfalls im Predicted-vs.-Reference-Plot (Abbildung 27) und im Q-Q-Plot (Abbildung 28) erkennbar. Im Predicted-vs.-Reference-Plot weisen die Punkte beider Terpene eine ähnliche Ausrichtung entlang der Diagonalen auf, was auf eine vergleichbare Vorhersagegenauigkeit hinweist.

Abbildung 26: Scores-Plot des 3-Caren-Modells

dunklere Punkte kennzeichnen Holz mit höheren, hellere Punkte Holz mit geringeren Emissionsraten

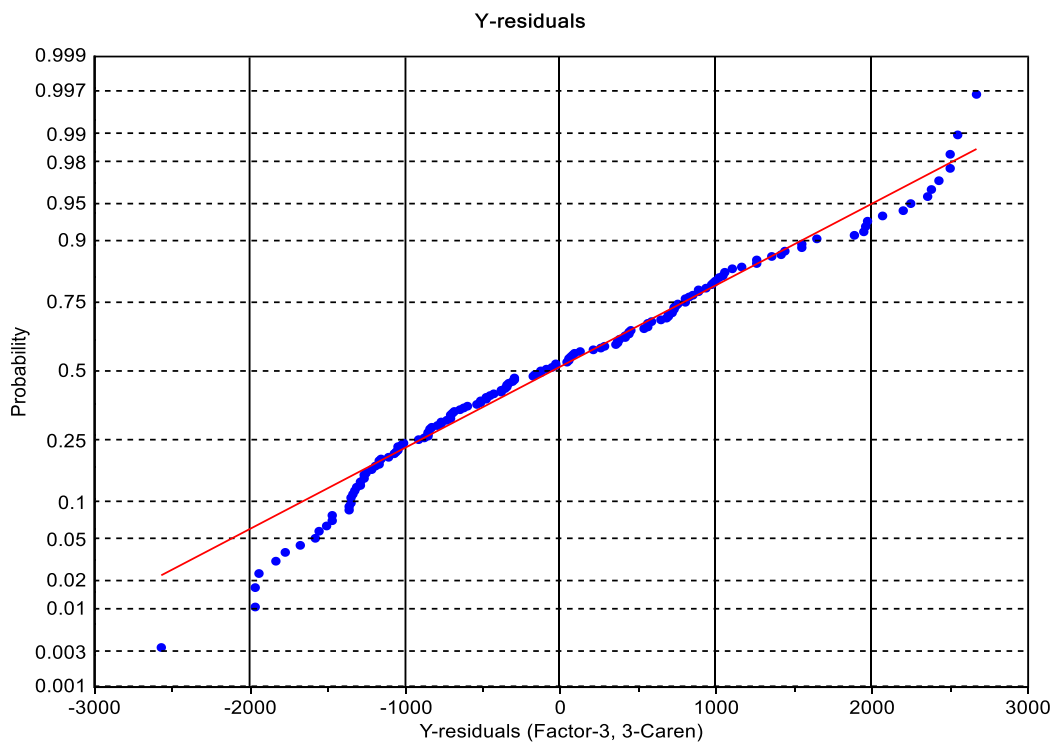
Quelle: eigene Berechnung

Abbildung 27: Predicted-vs.-Reference-Plot des 3-Caren-Modells

Quelle: eigene Berechnung

Im Q-Q-Plot folgen die Residuen bei 3-Caren, ähnlich wie bei α -Pinen, im zentralen Bereich der theoretischen Normalverteilung, zeigen jedoch ebenfalls leichte Abweichungen an den Rändern. Dies suggeriert, dass die grundlegende Modellstruktur für beide Terpene vergleichbare Eigenschaften aufweist.

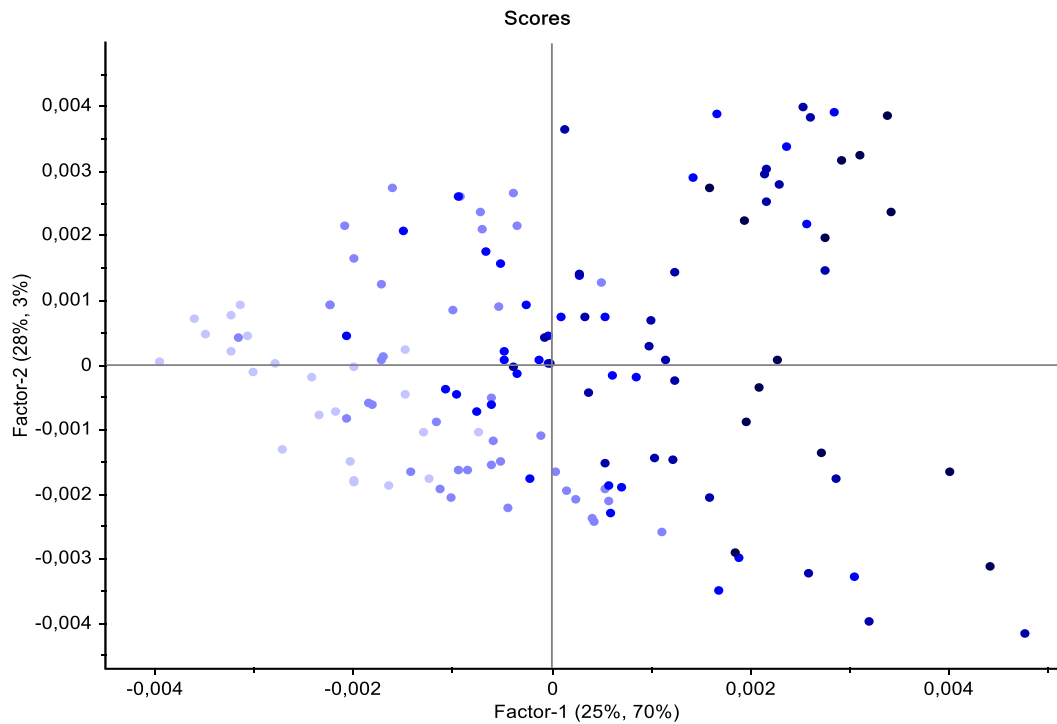
Abbildung 28: Q-Q-Plot des 3-Caren-Modells



Quelle: eigene Berechnung

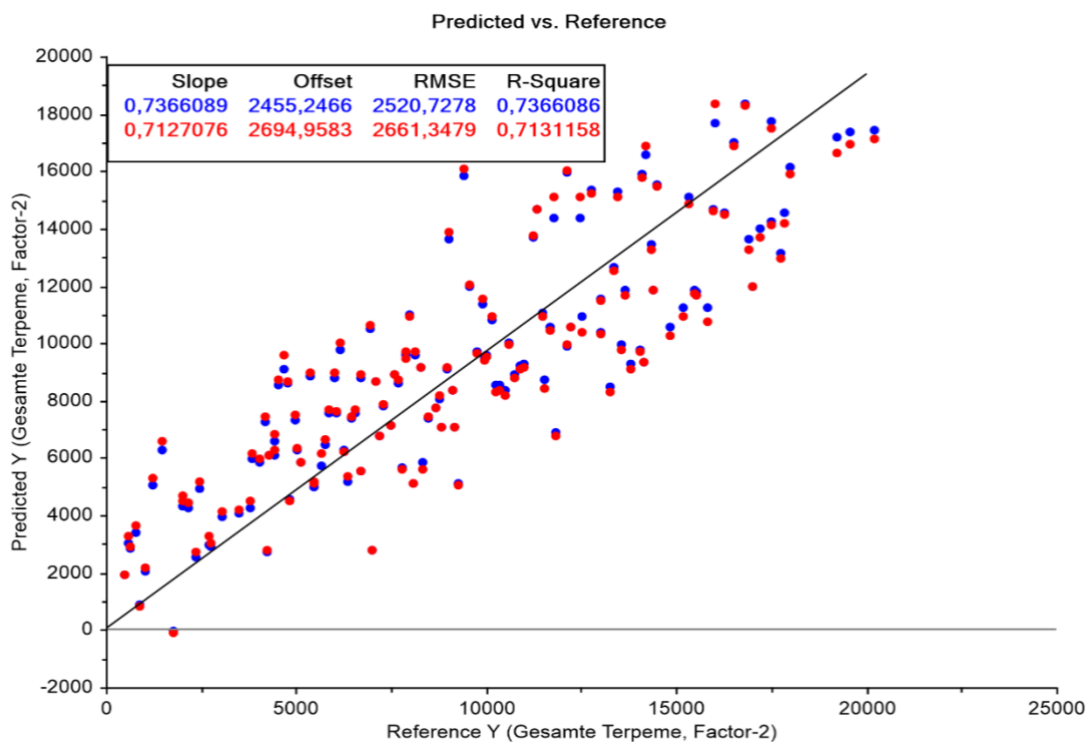
3.2.3.3 Gesamtterpene

Die Analyseplots für die Summe der beiden Substanzen zeigen ein ähnliches Verhalten wie bei 3-Caren: Im Scores-Plot ist die Trennung deutlich sichtbar (Abbildung 29), jedoch treten auch hier Lücken zwischen den Punkten auf. Der Datensatz für die kombinierte Analyse deckt offenbar ebenfalls nicht alle Bereiche gleichermaßen ab. Im Predicted-vs.-Reference-Plot (Abbildung 30) und im Q-Q-Plot (Abbildung 31) sind ähnliche Muster wie bei den einzelnen Terpenen erkennbar: Während die Punkte im zentralen Bereich eine gute Anpassung zeigen, treten an den Rändern leichte Abweichungen auf. Diese Einschränkungen könnten die etwas geringeren Modellkennwerte für die Summe der beiden Substanzen erklären.

Abbildung 29: Scores-Plot des Gesamtterpen-Modells

dunklere Punkte kennzeichnen Holz mit höheren, hellere Punkte Holz mit geringeren Emissionsraten

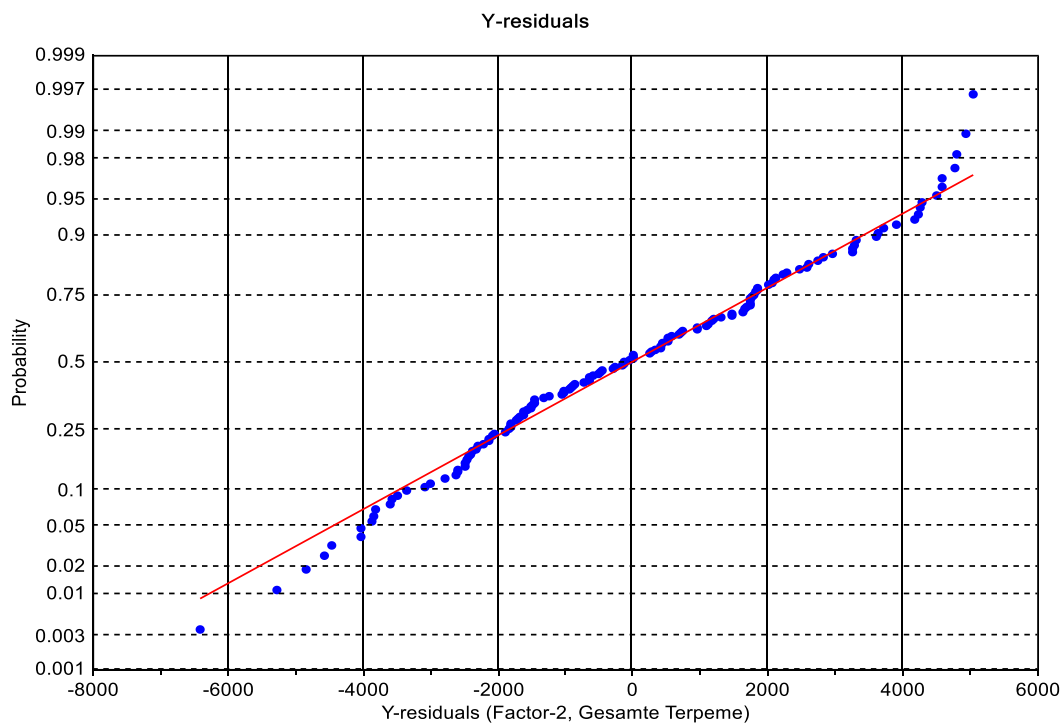
Quelle: eigene Berechnung

Abbildung 30: Predicted-vs.-Reference-Plot des Gesamtterpen-Modells

Quelle: eigene Berechnung

Insgesamt zeigen die drei Vorhersagemodelle für Vollholz ähnliche Ergebnisse in den Analyseplots, was sich auch in den nahezu identischen Modellkennwerten der einzelnen Terpene widerspiegelt. Dies deutet auf einen robusten Zusammenhang zwischen den Spektren und der Referenzmethode hin.

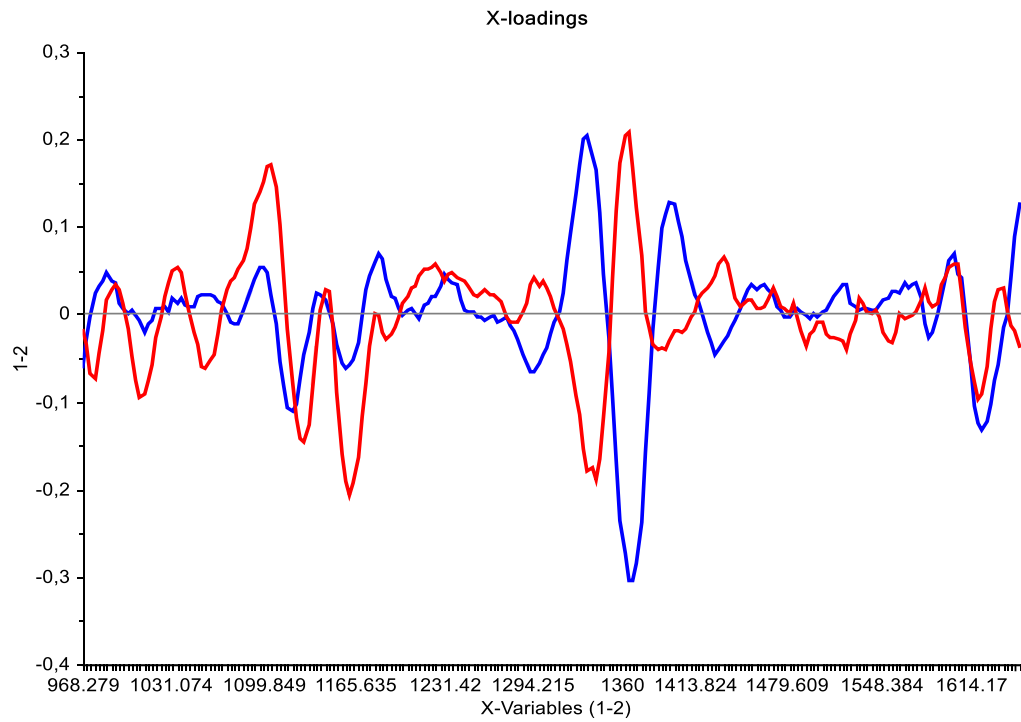
Abbildung 31: Q-Q-Plot des Gesamtterpen-Modells



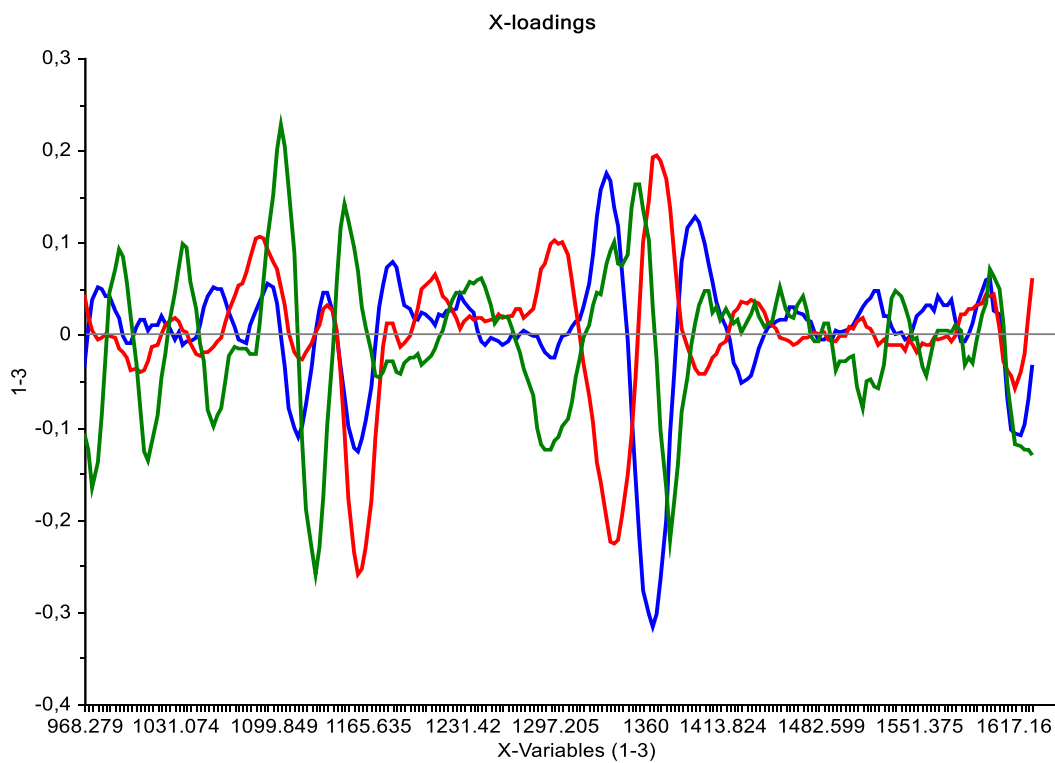
Quelle: eigene Berechnung

3.2.3.4 Correlation Loadings

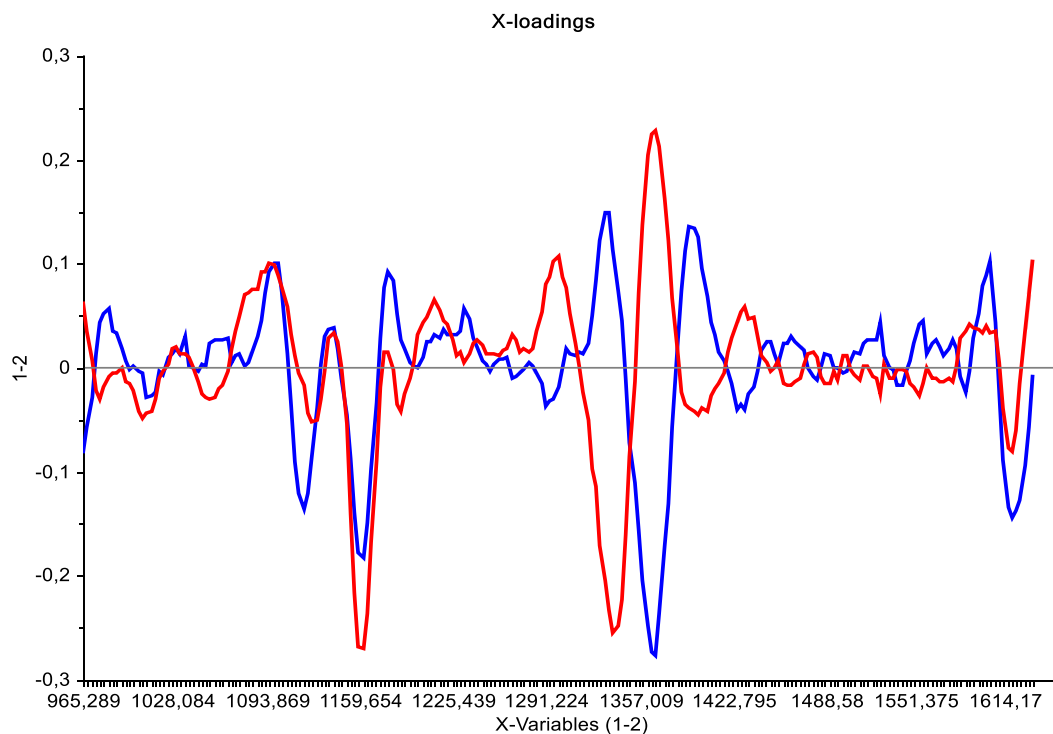
Die *Correlation Loadings* der drei Modelle sind in Abbildung 32 (α -Pinen-Modell), Abbildung 33 (3-Caren-Modell) und Abbildung 34 (Gesamtterpen-Modell) dargestellt, in Tabelle 3 wurden ihre Peaks zusammengefasst. *Correlation Loadings* spielen eine zentrale Rolle bei der Identifizierung der Schlüsselwellenlängen für die Erstellung prädiktiver Modelle. In der ersten Hauptkomponente, die laut *Scores-Plot* maßgeblich für die Trennung nach Konzentration verantwortlich ist, lagen alle Peaks der *Correlation Loadings* innerhalb des Wellenlängenbereichs der Proben, die mit flüssigen Terpenen präpariert wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass die entwickelten Modelle tatsächlich die Terpenemissionen vorhersagen und nicht andere Strukturen im Holz abbilden.

Abbildung 32: Correlation Loadings des α -Pinen-Modells

Quelle: eigene Berechnung

Abbildung 33: Correlation Loadings des 3-Caren-Modells

Quelle: eigene Berechnung

Abbildung 34: Correlation Loadings des Gesamtterpen-Modells

Quelle: eigene Berechnung

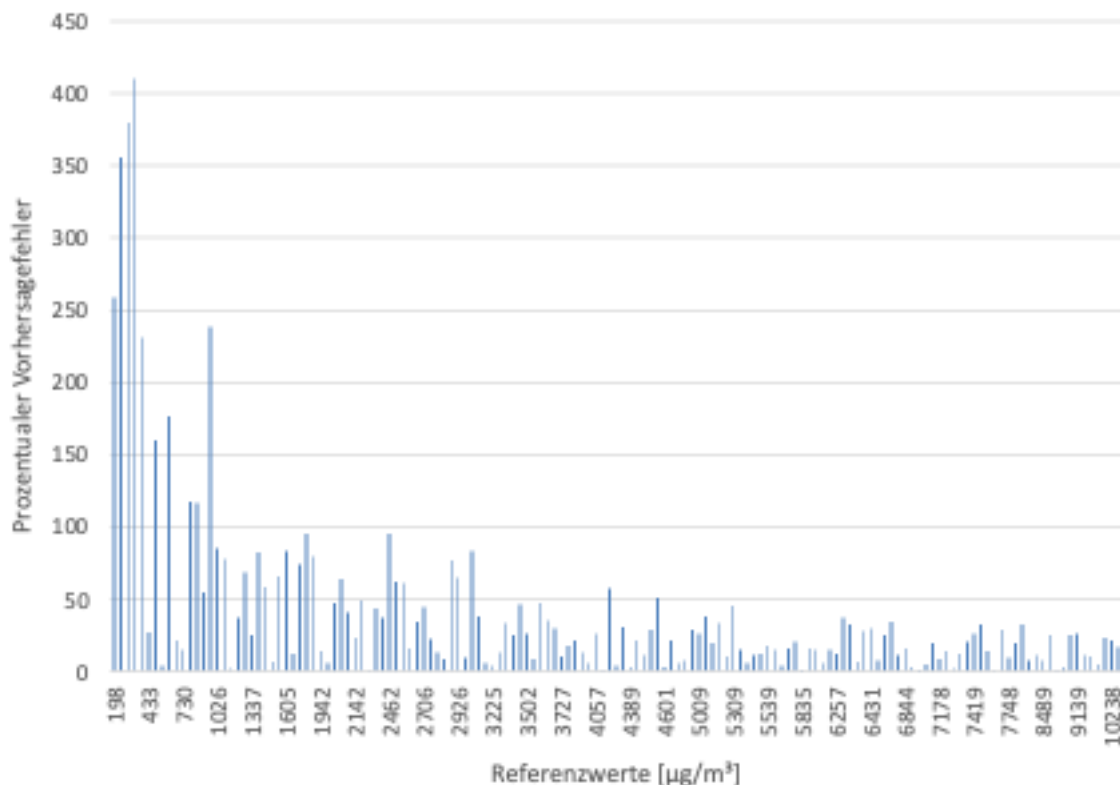
Tabelle 3: Correlation Loadings der Modelle α -Pinen, 3-Caren und der Gesamtterpene

α -Pinen (nm)	3-Caren (nm)	Gesamtterpene (nm)
1.120	1.117	1.120
1.231	1.180	1.183
1.330	1.231	1.231
1.371	1.333	1.357
1.398	1.357	1.398
1.620	1.398	1.617
	1.617	

Quelle: eigene Berechnung

3.2.3.5 Systematische Abweichungen

In allen Modellen zeigen die Q-Q-Plots, dass extreme Werte vorhanden sind, deren Residuen von der Normalverteilung abweichen. Dies führte zu einer Analyse der vorhergesagten Werte in Bezug auf ihre prozentuale Abweichung von den Referenzwerten. Während die absolute Abweichung über den gesamten Referenzbereich hinweg keine besonderen Auffälligkeiten zeigte, wiesen die Referenzwerte bis etwa $1.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (bzw. $\sim 2.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die Summe der beiden Terpene) deutlich höhere prozentuale Abweichungen auf als höhere Referenzwerte (siehe Abbildung 35).

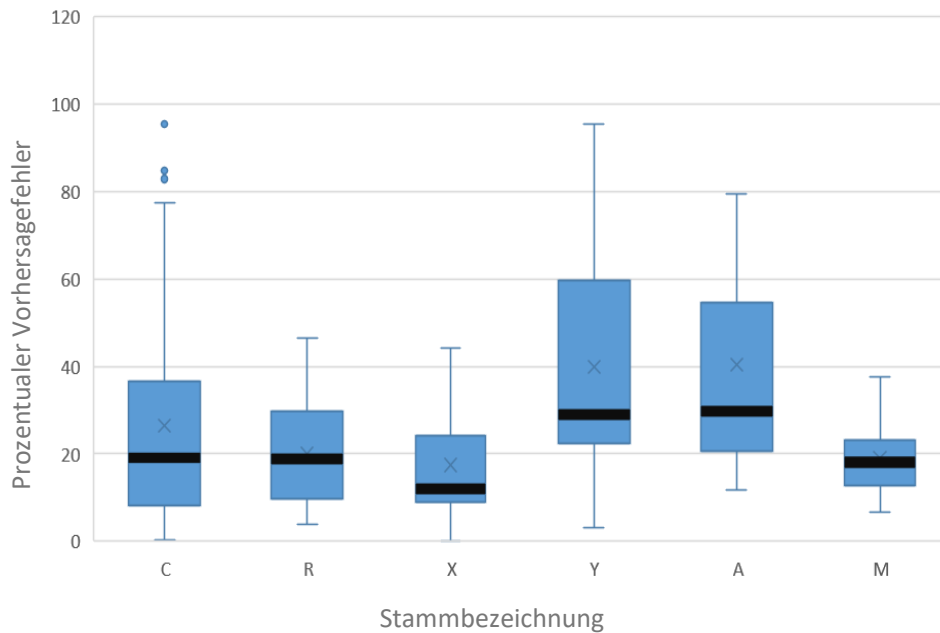
Abbildung 35: Prozentualer Fehler der vorhergesagten α -Pinen-Werte zu den Referenzwerten

Quelle: eigene Berechnung

Die Aufteilung der Daten in separate Modelle für niedrige und hohe Referenzwerte führte jedoch nicht zu einer Verbesserung der Modellgüte. Laut Herstellerangaben zeigt das NIRS-System bei niedrigeren Referenzkonzentrationen eine geringere Empfindlichkeit. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass solch niedrige Emissionen bereits unter der allgemeinen Nachweisgrenze von 0,5 % liegen und daher nicht mehr detektiert werden können. Dennoch deuten die stabilen Modellmetriken für Holz mit höheren Emissionen (ab 1.000 µg/m³) darauf hin, dass die Beziehung zwischen dem NIR-Signal und der Terpenkonzentration nicht linear sein könnte.

3.2.3.6 Anwendbarkeit der Vollholzmodelle auf verschiedene Stämme

Wichtig für die universelle Anwendung des Modells war die Bewertung der Eignung für verschiedene Kiefernholzr. Um sicherzustellen, dass die Vorhersagen nicht durch Korrelationen zwischen den Rohmaterialien beeinflusst werden, wurde die prozentuale Abweichung auf Basis der einzelnen Stämme analysiert. Die Analyse zeigte, dass die prozentualen Fehler oberhalb eines Bereichs von 1.000 µg/m³ nur minimale Schwankungen aufwiesen (siehe Abbildung 36). Dies deutet darauf hin, dass die Modelle robust sind und auf unterschiedliche Stämme zuverlässig angewendet werden können.

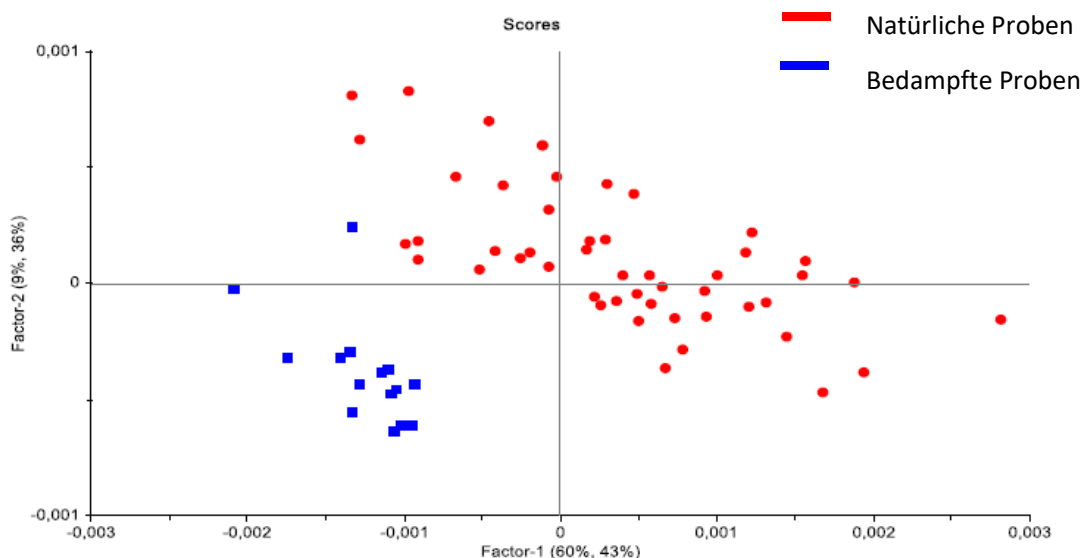
Abbildung 36: Prozentualer Fehler über 1.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ des α -Pinen-Modells über verschiedene Stämme

Quelle: eigene Berechnung

3.2.3.7 Anreicherung der Holzoberfläche mit reinen Terpenen

Um das Problem der niedrigen Emissionsraten infolge der exponentiellen Abnahme der Terpenabgabe durch das Holz zu adressieren, erfolgte eine Bedampfung der Kiefernslintproben mit reinem α -Pinen, um den Terpengehalt an der Holzoberfläche künstlich zu erhöhen. Das so behandelte Holz wies daraufhin höhere Emissionsraten als eine unbehandelte Referenzprobe auf, die zur gleichen Zeit gemessen wurde. Ein Vorhersagemodell, das sowohl mit natürlichen als auch mit bedampften Proben kalibriert wurde, zeigte aber bereits in den Scores-Plots der PLSR eine klare Abgrenzung zwischen den beiden Probentypen (Abbildung 37). Dies weist auf deutliche spektrale Unterschiede zwischen den bedampften und den natürlich belassenen Proben hin.

Darüber hinaus fielen die Konfidenzintervalle der bedampften Proben in der Vorhersage größer aus als die der natürlichen Proben, was die geringere Modellgenauigkeit für diese Probengruppe verdeutlicht. Eine mögliche Erklärung liegt in der unterschiedlichen Bindungsweise der reinen Terpene an die Holzoberfläche, die offenbar nicht dem natürlichen Vorkommen entspricht. Vermutlich ist es nur zu einer oberflächlichen Anreicherung des Holzes mit α -Pinen gekommen. Dementsprechend sinken die Emissionsraten im Vergleich zu unbehandeltem Holz wesentlich schneller. Aus diesen Gründen fand dieser methodische Ansatz keine Berücksichtigung im Aufbau der Kalibrationsdatensätze.

Abbildung 37: PCA-Scores-Plot bedampfter vs. natürlicher Proben

Quelle: eigene Berechnung

3.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Vollholzmodelle

Es konnte nachgewiesen werden, dass mit der NIR-Spektroskopie die Emissionen der in höchsten Konzentrationen auftretenden Terpene, α -Pinen und 3-Caren, in technisch relevanten Mengen zuverlässig vorhergesagt werden können. Drei äußerst robuste Modelle wurden kalibriert und validiert, die über verschiedene Kiefernholzstämmen hinweg einsetzbar sind. Es zeigte sich, dass Einzelsubstanzen präziser vorhergesagt werden können als ein Modell, das auf der Summe dieser Substanzen basiert. Durch die vorherige Determination des relevanten Wellenlängenbereichs kann zudem sichergestellt werden, dass tatsächlich die gesuchten Terpene vorhergesagt wurden. Lediglich geringfügige Einschränkungen, die vermutlich an der Bestimmungsgrenze der NIR-Technologie liegen, sind vorhanden.

3.3 Andere Materialien: Strands

Die Übertragbarkeit der erfolgreichen Vollholzmodelle auf andere Materialien, die aus demselben Rohstoff bestehen, wurde geprüft, um deren potenzielle Anwendungsbreite zu erweitern. Dabei wurden mehrere Herausforderungen festgestellt, die die Modellbildung bei losen Strands erschweren:

- **Transmissionseffekte:** Die Streuung der Spektren ist bei losen Strands erheblich größer und beeinträchtigt die Zuverlässigkeit der Messung. Transmissionsanteile tragen dabei wesentlich zur Ausbildung der Spektren bei und verändern die spektralen Eigenschaften der Materialien.
- **Spektrale Variabilität:** Verschmutzungen wie Rindenpartikel, Steine oder Plastikrückstände sowie Veränderungen in der Holzstruktur durch Bläuepilze führten zu einer starken Variabilität in den Spektren. Diese Heterogenität erschwert die Modellbildung erheblich, da konsistente Muster in den Daten fehlen.
- **Chemische Transformationen:** Die intensive Trocknung führte zu einer chemischen Veränderung der Materialien. Dabei kann es zur Oxidation ungesättigter Fettsäuren kommen, wodurch Aldehyde entstehen. Zucker können bei hohen Temperaturen und niedrigem pH-Wert dehydratisiert werden, und die Spaltung von Estern im Lignin können zur Emission von Carbonsäuren führen. Diese chemischen Unterschiede erschweren eine direkte Übertragung der Vollholzmodelle.

- Geringe Emissionswerte: Die Emissionswerte der losen Strands lagen häufig knapp unter oder bei $1.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In diesem Bereich traten systematische Fehler auf, die die Vorhersagegenauigkeit der Modelle einschränkten.

Die Untersuchung lieferte keine zuverlässige Korrelation zwischen den NIR-Spektren und den Referenzwerten der losen Strands. Die beobachteten Unterschiede in den spektralen Eigenschaften und die geringe Vorhersagegenauigkeit machen deutlich, dass spezifische Herausforderungen bei der Anwendung auf heterogene Werkstoffe bestehen.

3.3.1 Referenzwerte

Die Terpenemissionen der losen Strands sind deutlich geringer als die der Vollholzproben und erreichen lediglich etwa 10 % der Emissionen, wie in Tabelle 4 ersichtlich. Im Vergleich dazu sind die Bundleemissionen etwas mehr als doppelt so hoch wie die der losen Strands, was auf eine gesteigerte Freisetzung durch die Verdichtung im Bundle hinweist (Tabelle 5).

Tabelle 4: Terpenemissionen der losen Strands

Terpene Lose Strands	Anzahl der Messungen	Minimum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Median ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Maximum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
α -Pinen	10	85	201	781
3-Caren	10	83	218	954
Gesamtterpene	10	168	416	1.736

Quelle: eigene Berechnung

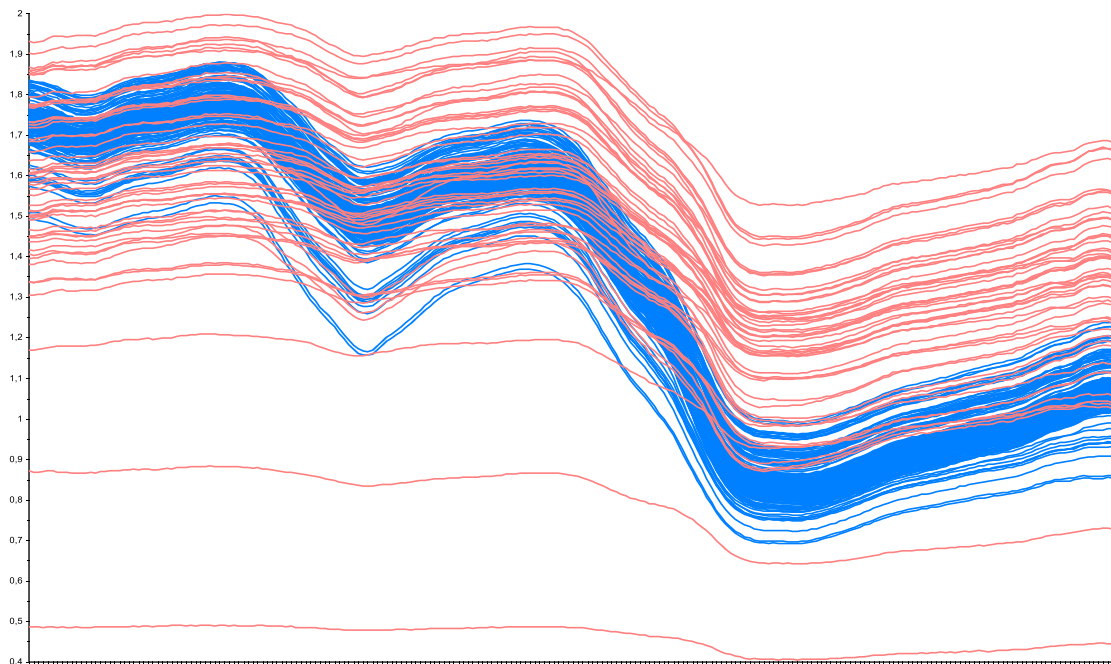
Tabelle 5: Terpenemissionen der Bundles

Terpene Bundles	Anzahl der Proben	Minimum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Median ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Maximum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
α -Pinen	49	148	634	2.421
3-Caren	49	177	611	2.838
Gesamtterpene	49	325	1.234	5.135

Quelle: eigene Berechnung

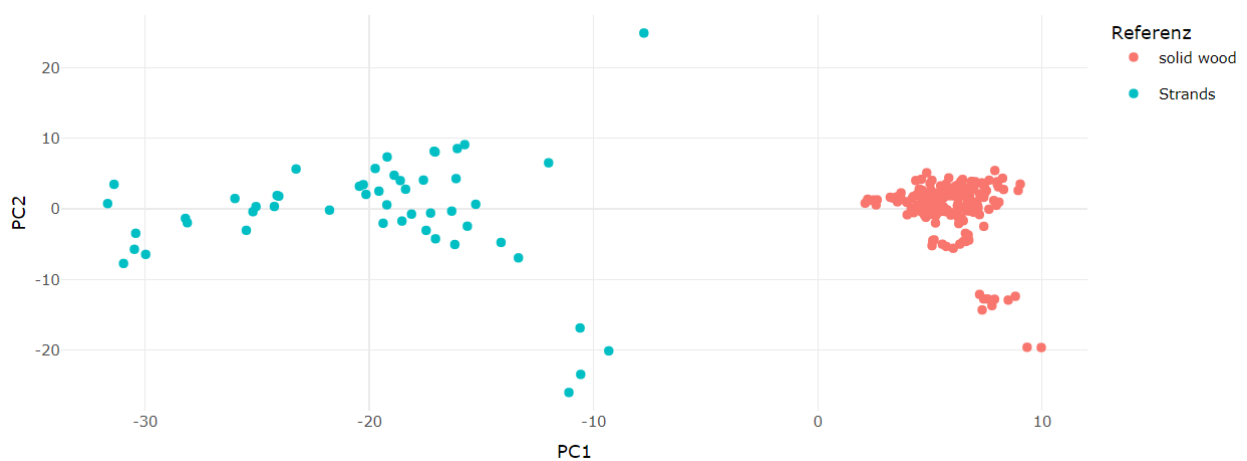
3.3.2 NIR-Spektren

Während sich die Spektren der Vollholzprüfkörper (blau) zueinander relativ ähnlich verhalten und eine klare Musterbildung aufweisen, zeigt sich bei den Messungen der losen Strands (rot) ein völlig anderes Bild. In Abbildung 38 wird deutlich, dass die Spektren nicht nur in ihrer Absorptionsintensität signifikante Unterschiede aufweisen, sondern sich auch hinsichtlich ihrer Form erheblich voneinander unterscheiden. Diese Variabilität steht in starkem Kontrast zu den Vollholzspektren, bei denen nur ein regelmäßiger Stapeleffekt erkennbar ist, der auf eine hohe Homogenität der Proben hinweist.

Abbildung 38: Spektren loser Strands

Quelle: eigene Berechnung

Der Vergleich mittels eines PCA-Scores-Plots (Abbildung 39) unterstreicht diesen Unterschied zusätzlich: Die Spektren des Vollholzmodells für α -Pinen und die mit SNV vorbehandelten Spektren der losen Strands zeigen eine deutliche Distanz zueinander. Dies spiegelt nicht nur die größeren Streuungen und die heterogene Zusammensetzung der losen Strands wider, sondern verdeutlicht auch die eingeschränkte Übertragbarkeit des Vollholzmodells auf diese Werkstoffe. Die Variabilität der losen Strands erschwert eine konsistente Zuordnung und Analyse, was die Notwendigkeit spezifischer Anpassungen für diese Materialart unterstreicht.

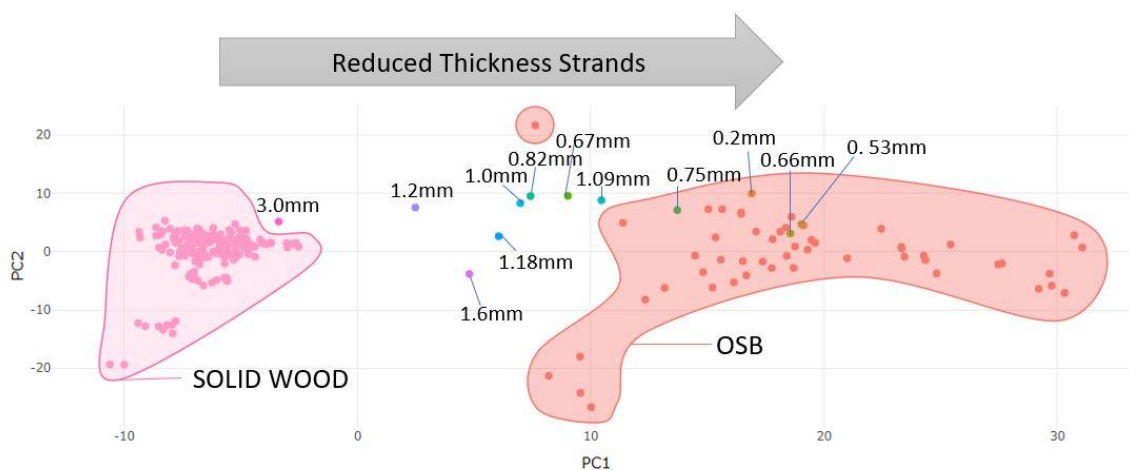
Abbildung 39: PCA-Plot für Strand- vs. Vollholzspektren

Quelle: eigene Berechnung

Um die Ursache für die große Distanz im PCA-Scores-Plot zu untersuchen, wurden Spektren von Strands unterschiedlicher Dicken aufgenommen und mit den Spektren der losen Strands sowie des Vollholzmodells verglichen. Die Analyse zeigte, dass die Distanz maßgeblich durch die Dicke der Strands beeinflusst wurde: Je dicker ein Strand war, desto stärker näherten sich seine Spektren denen des Vollholzmodells an (Abbildung 40).

Dieser Zusammenhang lässt sich durch die physikalischen Eigenschaften der Strands erklären. Während bei den Vollholzspektren aufgrund der größeren Materialdicke die Transmission vernachlässigbar ist, verhält es sich bei den wenigen Millimeter dünnen Strands anders. Hier tragen neben der Absorption und Reflexion, die zur Berechnung der Spektren herangezogen werden, auch Transmissionsanteile wesentlich zur Ausbildung des Spektrums bei. Dünnere Strands lassen einen höheren Anteil an Licht durch das Material hindurchtreten, wodurch die spektralen Eigenschaften stärker durch die Transmission geprägt werden. Dickere Strands hingegen absorbieren mehr Licht, wodurch der Einfluss der Transmission reduziert wird und die spektralen Eigenschaften denen des Vollholzes ähnlicher werden. Diese Beobachtung verdeutlicht die Bedeutung der Materialdicke für die spektrale Analyse und legt nahe, dass unterschiedliche Materialtypen eine spezifische Anpassung der Modelle erfordern.

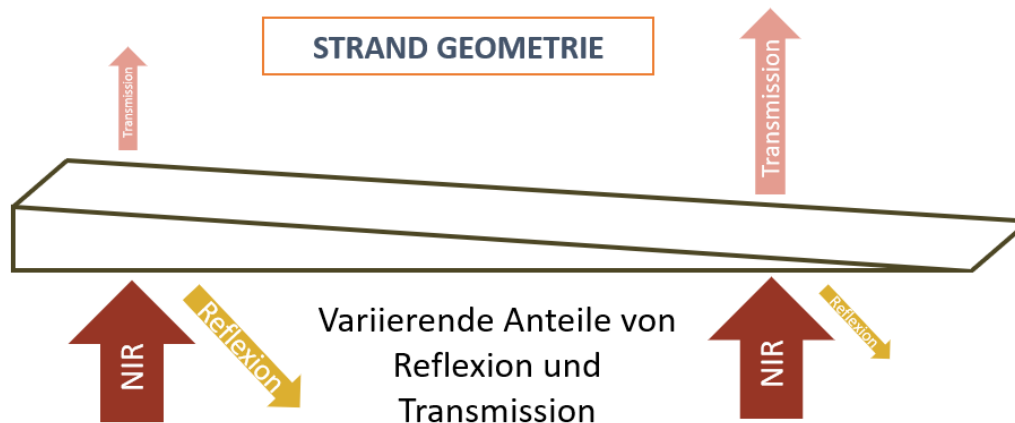
Abbildung 40: Spektren von Strands unterschiedlicher Dicke vs. Vollholz



Quelle: eigene Berechnung

Ein weiteres Problem stellt die Geometrie der Strands dar, da diese aufgrund des Produktionsprozesses nicht einheitlich sind. Sie variieren in Länge, Breite und Dicke. Diese Unterschiede treten nicht nur zwischen verschiedenen Strands auf, sondern auch innerhalb eines einzelnen Strands, wo unterschiedliche Dicken vorliegen können. Dies führt dazu, dass innerhalb desselben Strands variierende Anteile an Absorption, Reflexion und Transmission auftreten, wie in Abbildung 41 dargestellt. Für die Vollholzmodelle wurden 60 Spektren pro Oberfläche erfasst, gemittelt und anschließend dem entsprechenden Referenzwert zugeordnet. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da der Referenzwert das Verhalten der gesamten, in der Prüfkammer exponierten Fläche abbildet. Durch das Mitteln der Spektren sollte gewährleistet werden, dass auch das Spektrum diese Gesamtfläche repräsentiert. Während die Spektren der losen Strands innerhalb einer Messung eine hohe Streuung aufweisen, zeigt die Messung der Spektren einer Vollholzprobe keine vergleichbare Variabilität. Allerdings repräsentiert das Mittel der Vollholzspektren die Gesamtheit deutlich besser als dies bei den losen Strands der Fall ist. Dies ist entscheidend für den Modellbildungsprozess, da eine präzise Repräsentation erforderlich ist, um eine zuverlässige Korrelation zwischen den Spektren und dem Referenzwert herzustellen.

Abbildung 41: Strandgeometrie und ihr Einfluss auf die Transmission



Quelle: eigene Darstellung

3.3.3 Vorhersagemodelle Strands / Bundles

Wie im Abschnitt 3.3 dargelegt, erwies es sich als nicht zielführend, ein Modell basierend auf den Spektren loser Strands und deren Referenzwerten zu erstellen. Es konnte keine Korrelation zwischen den Spektren und den Referenzwerten festgestellt werden, was die Modellbildung erheblich einschränkt. Hinzu kommt, dass die maximalen Referenzwerte der losen Strands knapp unter $1.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen. Wie im Abschnitt 3.2.3.5 aufgezeigt, sind Vorhersagen in diesem Konzentrationsbereich mit systematischen Fehlern behaftet. Dies führt dazu, dass keine zuverlässigen Aussagen über die Terpenemissionen der losen Strands getroffen werden können, da sowohl die Modellbildung als auch die Vorhersagegenauigkeit in diesem Bereich limitiert sind.

Da die Spektren der Bundles eine deutlich geringere Streuung aufwiesen als die der losen Strands, wurden sie einer detaillierten Analyse mittels PCA unterzogen. Bereits in der ersten Auswertung, bei der die Scores nachträglich eingefärbt wurden, ergaben sich jedoch keine Hinweise auf eine Korrelation zwischen den Spektren und den Referenzwerten. Eine klare Trennung, wie sie bei den Vollholzmodellen sichtbar war, konnte nicht beobachtet werden. Auch die Anwendung verschiedener *Preprocessing Steps*, wie etwa SNV oder die zweite Ableitung, führte zu keiner Verbesserung des Ergebnisses. Trotz dieser Bemühungen war es nicht möglich, zuverlässige Vorhersagen für die Spektren der Bundles zu erstellen. Dies verdeutlicht, dass die zugrunde liegenden Variablen und spektralen Muster für eine robuste Modellbildung nicht ausreichen.

4 Fazit

4.1 Modellierung von Terpenemissionen

Das Projekt TerpNIR hat umfassende Erkenntnisse zur Anwendung der NIR-Spektroskopie für die Modellierung von Terpenemissionen aus Kiefernholz geliefert. Die Untersuchungen zeigten, dass die Methode eine schnelle und effiziente Alternative zur zeitintensiven Referenzmethode darstellen kann. Dabei konnten spezifische Terpene wie α -Pinen und 3-Caren präzise vorhergesagt werden, was das Potenzial der Technologie für die emissionsanalytische Bewertung unterstreicht. Durch den Vergleich der *Correlation Loadings* mit den Ergebnissen der applizierten Terpene konnte zudem bestätigt werden, dass die Modelle tatsächlich die gewünschten Substanzen abbilden. Gleichzeitig offenbarten sich Herausforderungen, die vor allem durch die natürliche Variabilität des Holzes, die Heterogenität der Proben (v. a. Schnittrichtung tangential vs. radial bzw. Spätholzanteil) und die eingeschränkte Sensitivität der NIR-Technologie in niedrigen Konzentrationsbereichen bedingt sind. Diese Aspekte verdeutlichen die komplexen Anforderungen an Kalibrationsdatensätze und die Notwendigkeit weiterer Optimierungen, um die Methode universeller einsetzbar zu machen. Die Übertragbarkeit der Vollholzmodelle auf andere Materialien, wie lose Strands zur Herstellung von OSB, war hingegen nicht gegeben. Transmissionseffekte, starke spektrale Variabilität durch Materialheterogenität sowie geringe Emissionsraten unter $1.000 \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ h}^{-1}$ verhinderten eine zuverlässige Modellbildung. Diese Ergebnisse zeigen, dass spezifische Anpassungen oder neue Modellansätze erforderlich sind, um die NIR-Technologie auch für heterogene Materialien erfolgreich einzusetzen.

Kalibrationsdatensätze und natürliche Variabilität: Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Qualität und Diversität der Kalibrationsdatensätze entscheidend für die Modellgüte sind. Ein unerwarteter Einflussfaktor war das Verhältnis von α -Pinen zu 3-Caren, das zwischen den Proben natürliche Schwankungen aufwies. Diese Variabilität, kombiniert mit der exponentiellen Abnahme der Terpenemissionen, erschwerte die Auswahl geeigneter Proben und machte die Zusammenstellung eines repräsentativen Datensatzes zeitintensiv. Dennoch konnte ein Datensatz erstellt werden, der die relevanten Konzentrationen abdeckt und eine robuste Modellbildung ermöglicht.

Einfluss der Schnittrichtung: Die Untersuchung zeigte, dass die Schnittrichtung des Holzes einen Einfluss auf die Ausprägung der Spektren hat. Durch die Beschränkung auf die radiale Schnittrichtung konnte die Streuung der Spektren reduziert und die Modellgenauigkeit verbessert werden. Diese Standardisierung ging jedoch zulasten der universellen Anwendbarkeit, da Unterschiede zwischen radialen und tangentialen Schnittrichtungen unberücksichtigt blieben. Zwar kann eine Standardisierung die Modellbildung erleichtern, sie schränkt jedoch gleichzeitig die Flexibilität der Methode ein.

Angereicherte Proben: Die Anreicherung der Proben mit reinem α -Pinen zur Erhöhung der Terpenkonzentrationen erwies sich als nicht zielführend. Diese Proben wiesen deutliche spektrale Unterschiede zu den natürlichen Proben auf, was die Modellbildung erschwerte. Zudem war die Bindung der Terpene an die Holzoberfläche offenbar instabil, was zu schnelleren Abnahmen der Emissionen führte im Vergleich zu unbehandeltem Holz. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass künstlich veränderte Probenbedingungen die natürliche Variabilität nicht ersetzen können und realistische Bedingungen bei der Modellbildung unerlässlich sind.

Einschränkungen der NIR-Technologie bei niedrigen Konzentrationen: Ein weiteres Ergebnis betrifft die begrenzte Genauigkeit der NIR-Spektroskopie in niedrigen Konzentrationsbereichen. Hier traten systematische Abweichungen auf, die vermutlich auf die geringere Sensitivität des NIR-Sensors oder auf nichtlineare Zusammenhänge zwischen den Zielvariablen und den Spektren zurückzuführen sind. Diese Limitierungen verdeutlichen den Bedarf an optimierten Kalibrationsansätzen oder technologischen Verbesserungen, um eine zuverlässige Modellierung in diesen Bereichen zu ermöglichen.

Modellierung von Einzelsubstanzen vs. Gesamtemissionen: Die Ergebnisse zeigen, dass die Vorhersage einzelner Terpene, wie α -Pinen und 3-Caren, im Vergleich zur Modellierung der Gesamtemissionen präzisere Ergebnisse liefert. Für die Einzelsubstanzen konnten robuste Vorhersagemodelle mit hoher Modellgüte entwickelt werden, im Gegensatz dazu waren die Modellkennwerte für die Gesamtemissionen geringer. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass bei der Modellierung der Gesamtemissionen die Variabilität und Unsicherheiten der einzelnen Substanzen kombiniert werden. Diese Variabilität wird durch die Summierung verstärkt, da jede Substanz ihre eigenen spektralen Eigenschaften und Konzentrationsschwankungen hat.

4.2 Schlussfolgerungen und Ausblick

Das Projekt TerpNIR hat gezeigt, dass die NIR-Spektroskopie ein effektives Werkzeug für die emissionsanalytische Bewertung von Kiefernholz sein kann. Durch die Methode können spezifische Terpene wie α -Pinen und 3-Caren hinreichend genau vorhergesagt werden, was eine schnelle Alternative zu der zeitaufwändigen Referenzmethode bietet. Allerdings ist ein sorgfältig gewählter Kalibrationsansatz erforderlich, da natürliche Variabilitäten wie das Verhältnis von α -Pinen zu 3-Caren oder Unterschiede in der Holzstruktur wesentliche Einflussfaktoren darstellen.

Die Ergebnisse des Projekts zeigen auch, dass die Modellierung einzelner Substanzen präziser und robuster ist als die Vorhersage der Gesamtemissionen. Dies unterstreicht die Relevanz emissionsspezifischer Modelle. Dennoch gibt es Einschränkungen der NIR-Technologie, insbesondere in niedrigen Konzentrationsbereichen und bei strukturell heterogenen Materialien. Für lose Strands zur Herstellung von OSB war eine Übertragung der Vollholzmodelle nicht möglich, da Transmissionseffekte und Materialheterogenität wesentliche Hürden darstellen.

Um die NIR-Technologie zu verbessern, sind gezielte Anpassungen erforderlich, insbesondere im Bereich der Kalibrationsstrategien und der Datenaufbereitung. Durch solche Anpassungen könnte die Methode zu einem vielseitigen Werkzeug für die emissionsbezogene Qualitätssicherung und Prozessoptimierung werden. Eine Ausweitung auf andere Holzarten und Produkte wie Schnittholz oder Holzwerkstoffe könnte die emissionsbezogene Qualitätssicherung in der Holzindustrie erheblich verbessern. Durch die Integration der NIR-Technologie in Fertigungsprozesse könnten flächendeckende Emissionskontrollen etabliert werden, die eine kontinuierliche Überwachung der VOC-Potenziale ermöglichen.

Darüber hinaus bietet die Technologie die Möglichkeit, standardisierte Verfahren für die VOC-Analyse weiterzuentwickeln. Der Standard DIN EN 16516:2017 erfordert zeitlich aufwändige Analysemethoden zur Überwachung der Emissionen aus Holzprodukten. Die NIR-Modelle, die im Projekt TerpNIR entwickelt wurden, ermöglichen eine schnelle und zuverlässige Identifikation von Produkten mit einem definierten Emissionsprofil direkt im Produktionsprozess. Durch die Kombination von NIR-Technologie und standardisierten Verfahren können Produktionsprozesse optimiert und Strategien für die Einhaltung regulatorischer Vorgaben besser erarbeitet werden.

Insgesamt bietet die NIR-Spektroskopie ein großes Potenzial, um die emissionsbezogene Qualitätssicherung und Prozessoptimierung zu verbessern. Durch weitere Forschung und Entwicklung kann die Technologie noch weiter verbessert werden, um eine breite industrielle Anwendung zu ermöglichen. Die Ergebnisse des Projekts TerpNIR zeigen, dass die NIR-Spektroskopie zu einer nachhaltigen und umweltfreundlichen Entwicklung von Holzprodukten beitragen kann.

Literaturverzeichnis

- Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten [AgBB], 2024. 2024. Bewertungsschema für VOC aus Bauprodukten: Stand September 2024. [Online] 2024.
<https://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/kommissionen-arbeitsgruppen/ausschuss-zur-gesundheitlichen-bewertung-von#ausschuss-zur-gesundheitlichen-bewertung-von-bauprodukten-agbb->.
- Ayanleye, S. und Avramidis, S. 2021. Predictive capacity of some wood properties by near-infrared spectroscopy. *International Wood Products Journal*. 2021, Bd. 2, S. 83–94.
- Back, . L. 2000. The Location and Morphology of Resin Components in the Woods. [Buchverf.] Larry Allen Ernst L. Back. *E.L.Back and L.H. Allen (Hrsg.), Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. Atlanta, USA : TAPPI, 2000, S. 2-3.
- Back, E. L. und Allen, L. H. 2000. *Pitch control, wood resin and deresination*. Atlanta, Ga. : Tappi Press, 2000.
- Baillres, H., Davrieux, F. und Ham-Pichavant, F. 2002. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. *Ann. For. Sci. (Annals of Forest Science)*. 2002, S. 479–490.
- Bakke, I., et al. 2024. Prediction of volatile organic compound emission from Norway spruce: a chemometric approach combining FT-NIR and TD-GC-MS. s.l. : Journal of Wood Chemistry and Technology, 2024.
- Bannan, M. W. 1936. VERTICAL RESIN DUCTS IN THE SECONDARY WOOD OF THE ABIETINEAE. *New Phytologist*. 1936, S. 11–46.
- Birkett, M. D und Gambino, M. J. T. 1989. Estimation of pulp kappa number with near-infrared spectroscopy. *Tappi journal (USA)*. 1989, Bd. 72, 9, S. 193-197.
- Blanco, M. und Villarroya, I. 2002. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2002, S. 240–250.
- Buckland, N. J., Dalley, O. T. und Mathieson, C. J. 1953. The Distribution and Nature of Resinous Material in Pinus Radiata. 1953, 7, S. 165 ff.
- Butter, K. und Ohlmeyer, M. 2021. *Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen von Holz und Holzwerkstoffen*. Braunschweig : Johann-Heinrich-von-Thünen-Institut, 2021. S. 102. Bd. 86. 9783865762276.
- Champagne, E., et al. 2020. Predicting terpene content in dried conifer shoots using near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 2020, Bd. 28, 5-6, S. 308–314.
- Chen, H., et al. 2010. Qualitative and quantitative analysis of wood samples by Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Carbohydrate Polymers*. 2010, S. 772–778.
- Czajka, M., Fabisiak, B. und Fabisiak, E. 2020. Emission of Volatile Organic Compounds from Heartwood and Sapwood of Selected Coniferous Species. *Forests*. 2020, Bd. 1, S. 92.
- Da Silva, A. R., et al. 2013. Assessment of total phenols and extractives of mahogany wood by near infrared spectroscopy (NIRS). *Holzforschung*. 2013, S. 1-8.
- DIN EN 16516:2017 Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Bestimmung von Emissionen in die Innenraumluft; Deutsche Fassung EN 16516:2017
- DIN EN ISO 16000-9:2008 Innenraumluftverunreinigungen – Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen – Emissionsprüfkammer-Verfahren (ISO 16000-9:2006); Deutsche Fassung EN ISO 16000-9:2006
- Fengel, D. und Wegener, G. 1989. *Wood- Chemistry Ultrastructure Reactions*. Berlin : De Gruyter, 1989. pp. 184-187.
- Fujimoto, T., et al. 2008. Application of near Infrared Spectroscopy for Estimating Wood Mechanical Properties of Small Clear and Full Length Lumber Specimens. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 2008, Bd. 16, 6, S. 529–537.
- Gherardi, H., et al. 2010. Effects of sample preparation on NIR spectroscopic estimation of chemical properties of Eucalyptus urophylla S.T. Blake wood. *Holzforschung*. 2010.
- Gierlinger, N., et al. 2002. Rapid Determination of Heartwood Extractives in Larix sp. by Means of Fourier Transform near Infrared Spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 2002, Bd. 10, 3, S. 203–214.
- Gindl, W., et al. 2001. The Relationship between near Infrared Spectra of Radial Wood Surfaces and Wood Mechanical Properties. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 2001, S. 255–261.

- He, W. und Hu, H. 2013. Rapid Prediction of Different Wood Species Extractives and Lignin Content Using Near Infrared Spectroscopy. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2013, S. 52–64.
- Hesse, M., et al. 2016. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. s.l. : Georg Thieme Verlag KG, 2016.
- Hoffmeyer, P. und Pedersen, J. G. 1995. Evaluation of density and strength of Norway spruce wood by near infrared reflectance spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkstoff (Holz als Roh- und Werkstoff)*. 1995.
- Huang, C.-L., et al. 2003. Cell wall structure and wood properties determined by acoustics? a selective review. *Holz als Roh- und Werkstoff (Holz als Roh- und Werkstoff)*. 2003, S. 321–335.
- Keeling, C. I. und Bohlmann, J. 2006. Genes, enzymes and chemicals of terpenoid diversity in the constitutive and induced defence of conifers against insects and pathogens. *New Phytologist*. 2006, S. 657–675.
- Kelley, S., et al. 2004. Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood. *Wood Sci Technol (Wood Science and Technology)*. 2004, Bd. 4.
- Kempton, L., et al. 2022. A rapid review of the impact of increasing airtightness on indoor air quality. *Journal of Building Engineering*. 2022, Bd. 57, S. 104798.
- Kessler, W. 2007. *Multivariate Datenanalyse: für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- Lestander, T. A., et al. 2012. Near Infrared Image Analysis for Online Identification and Separation of Wood Chips with Elevated Levels of Extractives. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 2012, Bd. 20, 5, S. 591–599.
- Luan, Q., et al. 2022. Prediction and Comparisons of Turpentine Content in Slash Pine at Different Slope Positions Using Near-Infrared Spectroscopy. *Plants (Basel, Switzerland)*. 2022, Bd. 11, 7.
- Ma, T., et al. 2019. Rapid identification of wood species by near-infrared spatially resolved spectroscopy (NIR-SRS) based on hyperspectral imaging (HSI). *Holzforschung*. 2019, S. 323–330.
- Manninen, A.-M., Pasanen, P. und Holopainen, J. K. 2002. Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood. *Atmospheric Environment*. 2002, Bd. 11, S. 1763–1768.
- Niemz, P., et al. 1992. Orientierende Untersuchungen zur Anwendung der NIR-Spektroskopie für die Beurteilung des Mischungsverhältnisses Laubholz/Nadelholz und des Klebstoffanteils in Spangemischen. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 1992, Bd. 50, 1, S. 25–28.
- Nover, L., Weiler, E. W. und Kuhn, W. 2008. *Allgemeine und molekulare Botanik*. 1. Auflage. Stuttgart : Thieme, 2008. S. 928. 9783131527912.
- Ozaki, Y., et al. 2021. *Near-Infrared Spectroscopy*. Singapore : Springer Singapore, 2021. 978-981-15-8647-7.
- Poke, F. S., Wright, J. K. und Raymond, C. A. 2005. Predicting Extractives and Lignin Contents in Eucalyptus globulus Using Near Infrared Reflectance Analysis. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2005, Bd. 24, 1, S. 55–67.
- Rinnan, Å., van Berg, F. und Engelsen, S. B. 2009. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2009, Bd. 28, 10, S. 1201–1222.
- Rohman, A., Setyaningrum, D. L. und Riyanto, S. 2014. FTIR Spectroscopy Combined with Partial Least Square for Analysis of Red Fruit Oil in Ternary Mixture System. *International Journal of Spectroscopy*. 2014, Bd. 2014, S. 1–5.
- Sagunski, H. und Heinzow, B. 2003. Richtwerte für die Innenraumluft): Bicyclische Terpene (Leitsubstanz α -Pinen). *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz*. 46, 2003, Bd. 4, S. 346–352.
- Salthammer, T. und Uhde, E. 2009. *Organic Indoor Air Pollutants*. s.l. : Wiley, 2009. 9783527312672.
- Savitzky, A. und Golay, M. J. E. 1964. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Anal. Chem. (Analytical Chemistry)*. 1964, Bd. 8, S. 1627–1639.
- Schwanninger, M., Rodrigues, J. C. und Fackler, K. 2011. A Review of Band Assignments in near Infrared Spectra of Wood and Wood Components. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 2011, Bd. 19, 5, S. 287–308.
- Sprengard, C., Tremel, S. und Holm, A. H. 2014. Technologien und Techniken zur Verbesserung der Energieeffizienz von Gebäuden durch Wärmedämmstoffe - Metastudie Wärmedämmstoffe - Produkte - Anwendungen - Innovationen. Stuttgart : Fraunhofer IRB Verlag, 2014. 9783816792550.
- Teixeira Mancini, L., et al. 2021. Estimation of total extractive content of wood from planted and native forests by near infrared spectroscopy. *Journal of Building Engineering*. 2021, S. 18–25.
- Wagenführ, R. 1989. *Anatomie des Holzes*. Leipzig : Fachbuchverlag, 1989. S. 38ff.

- Wang, R., Shi, L. und Wang, Y. 2022. Physical and Mechanical Properties of Catalpa bungei Clones and Estimation of the Properties by Near-Infrared Spectroscopy. *Journal of Renewable Materials*. 2022.
- Wolf, T., et al. 2020. Potenziale von Bauen mit Holz-Erweiterung der Datengrundlage zur Verfügbarkeit von Holz als Baustoff zum Einsatz im Holzbau sowie vergleichende Ökobilanzierung von Häusern in Massiv und Holzbauweise. s.l. : Umweltbundesamt, 2020.
- Wolkoff, P. 2020. Indoor air chemistry: Terpene reaction products and airway effects. *International journal of hygiene and environmental health*. 2020, Bd. 225, S. 113439.
- Workman, J. und Weyer, L. 2008. *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*. Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2008. S. 332. 1-57444-784-X.

Anhang

Veröffentlichung im Journal „WOOD MATERIAL SCIENCE & ENGINEERING“ des Taylor&Francis Verlages:

Majer S., Ohlmeyer M. (2024) Determination of terpene-based VOCs emitted from pine wood using NIR spectroscopy. Wood Mat Sci Eng: Online First, Nov 2024, [DOI:10.1080/17480272.2024.2404958](https://doi.org/10.1080/17480272.2024.2404958)

Die Modell-Rohdaten sind öffentlich zugänglich unter:

Majer S. (2024) Determination of terpene-based VOCs emitted from pine wood using NIR spectroscopy_Raw Data [Datenpublikation] [online]. 7 XLSX files, 11 DOCX files, 4 CSV files, 4 JPG files. Göttingen: OpenAgrar, zu finden in <https://www.openagrar.de/receive/openagrar_mods_00098607> [zitiert am 19.09.2024], [DOI:10.3220/DATA20240807131438-0](https://doi.org/10.3220/DATA20240807131438-0)

Thünen Report

Bereits in dieser Reihe erschienene Hefte – *Volumes already published in this series*

1 - 106	siehe http://www.thuenen.de/de/infothek/publikationen/thuenen-report/
107	Heino Fock, Robin Dammann, Finn Mielck, Gerd Kraus, Rebecca A. M. Lauerburg, Alfonso López González, Pernille Nielsen, Margarethe Nowicki, Matthias Pauli, Axel Temming Auswirkungen der Garnelenfischerei auf Habitate und Lebensgemeinschaften im Küstenmeer der Norddeutschen Bundesländer Schleswig-Holstein, Hamburg und Niedersachsen (CRANIMPACT)
108	Maximilian Zinnbauer, Max Eysholdt, Martin Henseler, Frank Herrmann, Peter Kreins, Ralf Kunkel, Hanh Nguyen, Björn Tetzlaff, Markus Venohr, Tim Wolters, Frank Wendland Quantifizierung aktueller und zukünftiger Nährstoffeinträge und Handlungsbedarfe für ein deutschlandweites Nährstoffmanagement – AGRUM-DE
109	Nele Schmitz, Andreas Krause, Jan Lüdtko Critical review on a sustainable circular bio-economy for the forestry sector : Zirkuläre Bioökonomie in der Forst- und Holzwirtschaft für eine nachhaltige Entwicklung - Eine wissenschaftliche Einordnung
110	Verena Beck, Josef Efken, Anne Margarian Regionalwirtschaftliche Auswirkungen einer Reduzierung der Tierhaltung in Konzentrationsgebieten : Abschlussbericht zum Projekt ReTiKo
111	Tuuli-Marja Kleiner, Marie Kühn Engagement im Spiegel sozialer und räumlicher Ungleichheit : Empirische Analyseergebnisse auf Basis des Deutschen Freiwilligensurveys (2019) und des Sozio-oekonomischen Panels (2001–2019)
112	Maximilian Zinnbauer, Max Eysholdt, Peter Kreins Entwicklung eines Modells zur Quantifizierung landwirtschaftlicher Stickstoffbilanzen in Rheinland-Pfalz – AGRUM-RP
113	Hauke T. Tergast Produktionsökonomische Analyse von Tierwohlmaßnahmen in typischen Milchviehbetrieben Nordwestdeutschlands
114	Joachim Kreis Lebensverhältnisse in ländlichen Räumen – Bewertungen Befragter zu ihrer Gegend: Inhaltliche und methodische Analysen auf Grundlage einer repräsentativen Bevölkerungsbefragung
115	Wolf-Christian Lewin, Marc Simon Weltersbach, Josefa Eckardt, Harry V. Strehlow Stakeholder-Beteiligung – Erkenntnisse und Perspektiven für ein nachhaltiges Fischereimanagement
116	Andreas Tietz, Lena Hubertus Erweiterte Untersuchung der Eigentumsstrukturen von Landwirtschaftsfläche in Deutschland: Ergebnisse der deskriptiven Analyse
117	Marlen Haß, Martin Banse, Max Eysholdt, Alexander Gocht, Verena Laquai, Frank Offermann, Janine Pelikan, Jörg Rieger, Davit Stepanyan, Viktoriya Sturm, Maximilian Zinnbauer Thünen-Baseline 2024 – 2034: Agrarökonomische Projektionen für Deutschland



- 118** Annett Steinführer, Frank Osterhage (Hrsg.)
Vom Kommen, Gehen und Bleiben.
Wanderungsgeschehen und Wohnstandortentscheidungen aus der Perspektive ländlicher Räume
- 119** Mirko Liesebach, Ute Tröber (eds.)
Wald der Zukunft - Beitrag von Forstgenetik und Forstpflanzenzüchtung
8. Tagung der Sektion Forstgenetik/Forstpflanzenzüchtung vom 11. bis 13. September 2024 in Freiburg i. Br.
- 120** Fanny Barz, Simone Brüning, Ralf Döring, Tobias Lasner, Harry V. Strehlow
National Fisheries Profile Germany
- 121** Katja Butter, Christine Ida Hücke, Viviane Gallus, Christoph van Thriel, Martin Ohlmeyer
Wood for Good – Kontextbezogene gemisch- und konzentrationsabhängige Auswirkungen flüchtiger organischer Verbindungen verschiedener Holzarten auf neurophysiologische Prozesse und die chemosensorische Informationsverarbeitung des Menschen
- 122** Sarah Majer, Patrick Boelhauve, Joachim Hasch, Martin Ohlmeyer
Erarbeitung der Grundlagen zur Entwicklung eines opto-sensorischen Messsystems zur produktionsnahen Bestimmung von flüchtigen Terpenen aus Holzprodukten





THÜNEN

Thünen Report 122

Herausgeber/Redaktionsanschrift

Johann Heinrich von Thünen-Institut
Bundesallee 50
38116 Braunschweig
Germany

www.thuenen.de



9 783865 762726