



UNIVERSITY
OF APPLIED SCIENCES
UPPER AUSTRIA

MASTERSTUDIENGANG

Bio- und Umwelttechnik

3D-Modellierung des BVOC-Profiles der gemeinen Fichte mittels GC-MS-Analyse

ALS MASTERARBEIT EINGEREICHT

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science in Engineering (MSc)

von

Eva Olivia Huber

Wels, August 2025

Betreuung der Arbeit durch

DI (FH) Klaus Krennhuber

DANKSAGUNG

Hiermit möchte ich bei all jenen von Herzen bedanken, die mich beim Verfassen dieser Arbeit, während des Masterpraktikums und des gesamten Studiums unterstützt haben, insbesondere meinen Eltern, Freunden und Kommilitonen.

Meinen Kollegen der Forschungsgruppe Dⁱⁿ-Farm: FH-Prof. Dipl.oec.troph Claudia Probst Ph.D, Georg Roman Schneider MSc BSc, DI (FH) Gregor Maier-Lehner BEd und Thomas Penkner MSc BSc möchte ich einen ganz besonderen Dank aussprechen. Eure stete Unterstützung bedeutet mir sehr viel. Auch DI (FH) Klaus Krennhuber, meinem Betreuer, gebührt besonderer Dank.

Bedanken möchte ich mich zudem beim kompetenten Personal an der Fachhochschule Campus Wels, das mich stets mit Rat und Tat unterstützt hat.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benutzt und die den benutzten Quellen entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Die vorliegende Arbeit ist mit dem elektronisch übermittelten Textdokument identisch.

.....

Huber Eva Olivia

Wels, August 2025

KURZFASSUNG

Die Wälder Nord- und Mitteleuropas sind zunehmend durch Klimawandel, Monokulturen und Schädlingsbefall gefährdet. Besonders die gemeine Fichte (*Picea abies*), eine der wirtschaftlich wichtigsten Baumarten Österreichs, leidet stark unter massiven Befällen durch Fichtenborkenkäfer. Der Buchdrucker (*Ips typographus*) und der kleinere Kupferstecher (*Pityogenes chalcographus*) richten enorme Schäden an, da sie durch lange Trockenperioden und hohe Temperaturen begünstigt werden. Eine frühzeitige Erkennung von Baumstress ist entscheidend, da gestresste Fichten nachweislich anfälliger für Borkenkäferbefall sind und in der Folge eine unkontrollierte Ausbreitung der Schädlinge verhindert werden kann.

Um Zusammenhänge zwischen Stress und der Abwehrfähigkeit der Fichte aufzuzeigen, wurden ihre Emissionen biogener flüchtiger organischer Verbindungen (BVOCs) untersucht. Zwölf Jungfichten wurden unter kontrollierten Bedingungen im Labor verschiedenen Stressfaktoren wie Dürre und Staunässe ausgesetzt. Die BVOC-Emissionen wurden mittels Adsorption an Aktivkohleröhrchen im Labor sowie als Referenz im Freiland gesammelt und anschließend mittels Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS) analysiert.

Die Messergebnisse wurden statistisch ausgewertet und auch die Klassifizierung von gesunden und gestressten Fichten mit Machine-Learning-Methoden (LDA, SVM, Random Forest) untersucht. Dabei konnte eine klare Unterscheidung zwischen gesunden und gestressten Bäumen sowohl anhand des absoluten Ausstoßes der BVOCs als auch anhand der Zusammensetzung dieses chemischen Fingerprints erzielt werden. Ergänzend visualisiert ein 3D-Modell die räumliche Verteilung der ausgesendeten BVOC-Emissionen in festgelegten Abständen und Höhen um den Baum.

Die Erkenntnisse dieser Arbeit bilden die Basis für die Weiterentwicklung eines mobilen Gassensorsystems. Mit einer sogenannten „digitalen Nase“ soll Baumstress frühzeitig erkannt und ein Befall durch Schädlinge ebenfalls rechtzeitig erkannt oder bestenfalls gezielt verhindert werden.

ABSTRACT

The forests of Northern and Central Europe are increasingly threatened by climate change, monocultures and pest infestations. The European spruce (*Picea abies*), which is one of the most important tree species in Austria, is especially affected by damage from bark beetles. The European spruce bark beetle (*Ips typographus*) and the smaller six-toothed spruce bark beetle (*Pityogenes chalcographus*) cause significant damage and can spread more easily during long dry periods and warm temperatures. Early detection of tree stress is important, as stressed spruces are more vulnerable to bark beetle attacks.

To illustrate how stress affects a tree's defenses, this study examined the release of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) from spruces. Twelve young spruce trees were exposed to different stress conditions, such as drought and waterlogging, under controlled laboratory settings. The BVOC emissions were collected using activated carbon tubes placed inside a custom-built chamber enclosing each tree. To provide reference data, additional BVOC samples were collected directly in the forest by enclosing similar trees in airtight tubes made from PET foil and drawing air across them. All samples were subsequently analyzed using gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS).

The data was analyzed statistically and machine learning methods (LDA, SVM, Random Forest) were used to classify healthy and stressed spruces. The results show that healthy and stressed trees can be clearly distinguished both by the amount of BVOCs they release and by the composition of these BVOC fingerprints. Additionally, a 3D model was created to show the BVOCs emissions around the tree at certain heights and distances.

The findings of this study provide a basis for further development of a mobile gas sensor system “digital nose” to detect tree stress at an early stage in the forest and enable timely intervention to prevent pest damage.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
1.1	Ökosystem Wald	2
1.1.1	Die gemeine Fichte (<i>Picea abies</i>).....	5
1.1.2	Biotische und abiotische Störungen	7
1.1.3	Kommunikation im Wald	11
1.2	Biogene flüchtige organische Verbindungen (BVOCs).....	12
1.3	Screeningmethoden von Borkenkäferbefall	14
1.3.1	Fangbäume und Pheromonfallen.....	15
1.3.2	Screening mit Gassensorik	16
1.3.3	Screening mit Gaschromatograph - Massenspektrometer (GC-MS).....	17
1.3.3.1	GC-MS Kopplung	18
1.3.3.2	Adsorption und Desorption	19
1.4	Statistische Auswertungsmethoden	19
1.4.1	Student's t-Test.....	20
1.4.2	Konfidenzintervalle	20
1.4.3	Python.....	21
1.4.3.1	Lineare Diskriminantenanalyse (LDA)	21
1.4.3.2	Random Forest (RF)	22
1.4.3.3	Support Vector Machine (SVM)	22
1.5	Bildgebendes Verfahren mittels 3D Modellierung.....	23
1.6	Zielsetzung	24
2	Material und Methoden.....	25
2.1	Aufbau des Fichtenlabors	25
2.2	BVOC-Adsorption.....	27
2.2.1	Anwendung im Labor.....	27
2.2.2	Anwendung im Wald.....	28
2.2.3	Anwendung für die 3D-Modellierung.....	29
2.3	Bestimmung von BVOCs mittels GCMS.....	30
2.3.1	Probenelutierung von BVOCs	30
2.3.2	GC-MS Analyse	31

2.4	Datenanalyse.....	32
2.4.1	Statistische Auswertung mit Microsoft Excel	33
2.4.2	Statistische Auswertung mit Python.....	33
2.5	Bildgebendes Verfahren mittels 3D Modellierung.....	34
3	Ergebnisse	35
3.1	BVOC-Profil der Fichte	35
3.1.1	Qualitative Untersuchung der BVOCs	35
3.2	Statistische Analyse des BVOC-Profiles	39
3.2.1	Einfache statistische Analyse	39
3.2.2	Erweiterte statistische Analyse.....	45
3.3	3D-Modellierung des BVOC-Profiles.....	48
4	Diskussion	59
5	Abbildungsverzeichnis.....	61
6	Tabellenverzeichnis.....	63
7	Literaturverzeichnis.....	64

1 EINLEITUNG

Die Wälder Mittel- und Nordeuropas sowie Nordamerikas sind durch Klimawandel, Wetterextreme, Abholzung und das Fortschreiten von Monokulturen mit großen Herausforderungen konfrontiert. Laut Schätzungen werden jährlich 10 Millionen Hektar Wald gerodet. Die Konsequenzen manifestieren sich unter anderem in großflächigem Baumsterben durch Dürre oder Massenverbreitung von Insekten oder Pathogenen. Die gemeine Fichte, die wichtigste heimische Baumart, ist besonders stark betroffen [1, 2].

Die Fichte erlangte ihren heutigen Stellenwert im 18. und 19. Jahrhundert, als die Nachfrage nach Bau- und Brennholz stetig stieg und Eichenholz immer schwerer zu beschaffen war. Die rasch wachsende Baumart wurde als wirtschaftlich attraktive Alternative breit angepflanzt und durch flächendeckende Aufforstungsmaßnahmen wurde ihre industrielle Nutzung vorangetrieben. Die vorteilhaften Holzeigenschaften und die rasche Verfügbarkeit machten die Fichte zu einem zentralen Wirtschaftsfaktor in der Forstwirtschaft, welcher bis heute von enormer Bedeutung ist [3].

Der massive Borkenkäferbefall der letzten Jahre zeigt deutlich, wie fehlende genetische Diversität in Wäldern sowie klimatische Veränderungen die Abwehr der Bäume schwächen [3, 4]. Im Jahr 2022 machte das Schadholz mit 7,3 Millionen Festmetern in Österreich mehr als ein Drittel der gesamten Holzeinschläge aus, wobei die Schadensmenge fast zur Hälfte den Borkenkäfern zuzuschreiben war [1]. Die Europäische Fichte zeigt eine besondere Empfindlichkeit gegenüber Trockenheit und hohen Temperaturen, auf welche sie mit erhöhtem Ausstoß von biogenen flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (BVOCs) reagiert [3, 4]. Diese können mittels verschiedener Methoden detektiert werden. Fangbäume, Pheromonfallen, Gassensorik oder online GC-MS-Analytik werden im Feld eingesetzt, um Borkenkäferbefall zu verhindern oder Baumstress zu diagnostizieren, was in Kapitel 1.3 genauer behandelt wird.

Das Projekt „Digi-Nase“ hat sich zum Ziel gesetzt, ein mobiles Gerät zu entwickeln, das Baumstress im Wald frühzeitig erkennt. Diese Arbeit soll als Grundlage für die Entwicklung der digitalen Nase die BVOC-Emissionen der europäischen Fichte unter kontrollierten Laborbedingungen und im Feld erfassen und darstellen. Durch Untersuchung der BVOC-Fingerprints von gesunden und gestressten Fichten soll es möglich sein, diese zum gleichen Zeitpunkt oder bereits früher als der Borkenkäfer zu detektieren.

1.1 ÖKOSYSTEM WALD

Die Erde beheimatet rund 3 Billionen Bäume bzw. 2,3 Milliarden Hektar Waldfläche. Fast die Hälfte davon entfällt auf tropische und subtropische Wälder. Jährlich gehen durch Urbanisierung, Land- und Forstwirtschaft etwa 0,5 % des weltweiten Baumbestands verloren. Seit Beginn der menschlichen Zivilisation ist die global bewaldete Fläche um 46 % zurückgegangen. Die Folgen davon sind Klimaveränderungen, Verlust von Lebensräumen sowie Verschlechterung der Luft- und Wasserqualität [5, 6].

Die vom jahreszeitlichen Wechsel geprägte gemäßigte Klimazone Mitteleuropas beherbergt sogenannte temperierte Wälder, welche sich deutlich von Wäldern anderer Klimazonen unterscheiden, in denen die saisonalen Temperaturschwankungen weniger ausgeprägt sind. Diese temperierten Wälder bedecken schätzungsweise 800 Millionen Hektar unseres Planeten. Die meisten Laubbäume und Sträucher in diesen Wäldern sind im Winter blattlos und der Boden des Laubwaldes ist zu großen Teilen mit Blattwurf bedeckt, während das Nadelholz, mit einigen wenigen Ausnahmen, das ganze Jahr über grüne Nadeln trägt. Mit Ende der Wintermonate verändert sich der Wald hin zu einer bunten Gemeinschaft aus unzähligen Lebensformen. Er beherbergt eine große Anzahl an Pflanzen, Pilzen, Säugetieren, Vögeln, Insekten und Mikroorganismen, die alle in einem empfindlichen Gleichgewicht zusammenleben. Diese empfindlichen Lebensgemeinschaften werden auch Biozönosen genannt und sind von der Ausgangssituation der Gemeinschaft, dem Bestand und der Verfügbarkeit von Ressourcen und der gegenseitigen Beeinflussung der Mitglieder abhängig.

Abb. 1 stellt ein vereinfacht dargestelltes Ökosystem mitsamt den Stoff- und Energieeinflüssen sowie den Systemgrenzen (grün) dar. Es gilt zu erwähnen, dass Ökosysteme laut Definition unbegrenzt sind, jedoch auf den Untersuchungsgegenstand eingegrenzt werden. Deutlich wird, dass ein Ökosystem offen ist; es lässt äußere biotische und abiotische Einflüsse zu, was sehr gut am Beispiel des Menschen beobachtet werden kann. Nahezu jedes Ökosystem unseres Planetens ist im Laufe der Jahrhunderte durch menschliche Einflüsse verändert worden. Im Inneren des Systems laufen vor allem Kreisläufe ab, wie der Nährstoffkreislauf durch Produzenten, Konsumenten und Destruenten [8].

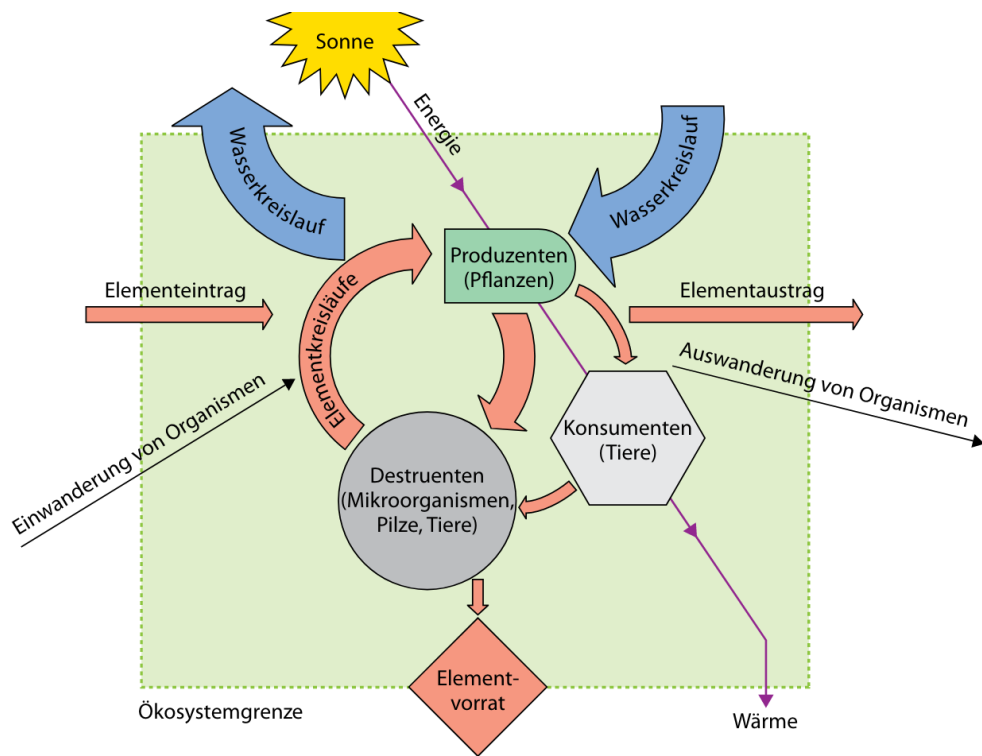


Abb. 1. Kreislauf nach Leuschner. Allgemeines Schema der Energie-, Wasser- und Elementkreisläufe in Ökosystemen [8]

Der Wald ist eine sehr robuste Lebensgemeinschaft, welche sich letztendlich fast überall durchsetzen kann. Die Pionierarbeit bei der Besiedelung von lebensfeindlichem Terrain leisten die sogenannte Frühbesiedler: Birken, Espen oder Salweiden. Diese zeichnen sich durch eine hohe Samenproduktion, hohe Lichtansprüche und eine geringe Lebensdauer aus, während die Spätbesiedler, wie Eichen, Buchen oder Linden, eine vergleichsweise geringe Samenproduktion und eine hohe Lebenserwartung aufweisen sowie mäßige Lichtansprüche stellen [8].

Einzig auf hoher Seehöhe oder extremer geographischer Breite stößt der Wald an seine (Kälte-) Grenzen. Gefährlich sind untypische Temperaturen für die jeweilige Jahreszeit, beispielsweise Frost im Frühsommer, welcher besonders für die jungen Triebe der Bäume bedrohlich ist, da deren Vorgang der Abhärtung noch nicht abgeschlossen ist.

Ein „Baum“ ist laut Definition ein langlebiges, mehr oder weniger hohes Holzgewächs mitsamt Krone, Zweigen und Wurzeln.

Es wird zwischen Nadel- und Laubbäumen unterschieden. Nadelbäume werden hinsichtlich der Blüten als Nacktsamer bezeichnet, wohingegen Laubbäume zu den Bedecktsamern gezählt werden. Die Blüten der Nadelbäume sind meist eingeschlechtlich und zapfenartig angeordnet, an Laubbäumen findet man jedoch häufig Staubblätter und Stempel zu einer zwittrigen Blüte vereint. Typische Früchte und Samen von Bäumen sind etwa Flügelfrüchte, Kapseln, Nüsse, Zapfen oder Hülsen [9]. Die Forstbotanik unterscheidet zwischen vier Gattungen von Nadelbäumen: Fichten (*Piceae*), Tannen (*Abies*), Kiefern (*Pinus*) und Lärchen (*Larix*).

Der Keimling eines Baumes sowie einer jeden höher entwickelten Pflanze, wird in Wurzel und Spross gegliedert. Der Spross betreibt mit seinen Blättern Photosynthese und versorgt so die gesamte Pflanze mit Nährstoffen. Die Blätter eines Baumes bestehen im adulten Stadium aus Blattstiel und Blattspreite und dienen der Atmung und der Transpiration. Die Wurzel übernimmt die Aufgabe der Befestigung im Boden, auch aber der Mineralstoff- und Wasseraufnahme.

Grundsätzlich wird zwischen drei Arten von Wurzeln unterschieden, welche in **Tab. 1** näher erläutert sind:

Tab. 1. Arten und Eigenschaften der Wurzel [9]

Art der Wurzel	Eigenschaften
Pfahlwurzel	starke Hauptwurzel und mehrere Seitenwurzeln
Herzwurzel	mehrere senkrecht verlaufende Wurzeln
Adventivwurzel	können an der Bodenoberfläche Laubspresse bilden

Die drei Kompartimente des Baumes - Krone, Stamm und Wurzeln - erfüllen neben biologischen Funktionen auch Umweltfunktionen. Die Krone beschattet beispielsweise den Baum und seine Umgebung und bietet anderen Lebewesen Lebensraum, während die Wurzeln den Boden auflockern, stabilisieren und mit Humus anreichern.

Der Stamm stellt eine mechanische Barriere für Wind und Wasser dar und lässt sich in drei Teile gliedern, was in **Tab. 2** beschrieben ist:

Tab. 2. Teile und Eigenschaften des Stammes [8]

Teil des Stammes	Eigenschaften
Borke (Rinde)	schützt den Baum vor äußeren Einflüssen
Phloem	beinhaltet Kambium, welches neue Zellen erzeugt; leitet Nährstoffe aus Blättern zu Speichern
Xylem	besteht aus Kernholz (dient der Stabilisierung) und Splintholz (ist saftführend)

Das primäre Wachstum des Baumes geschieht durch das teilungsfähige Gewebe an den Spitzen der Wurzeln und Sprossen zur Bildung von Blättern, Zweigen und Feinwurzeln. Das sekundäre Wachstum manifestiert sich als Zunahme des Durchmessers des Stammes und der Äste als Folge der Kambiumtätigkeit [8].

1.1.1 DIE GEMEINE FICHTE (*PICEA ABIES*)

Die gemeine oder Europäische Fichte ist ein immergrüner, kegelförmiger Nadelbaum, der 30 – 50 m hoch und bis zu 600 Jahre alt werden kann, wobei der Stamm meist nicht mehr als 1,5 m stark wird. Die dunkelgrünen Nadeln sind kreisförmig um den Zweig angeordnet, etwa 2 cm lang, 1 mm breit, im Querschnitt vierkantig und spitzig und sterben meist nach 6 – 7 Jahren ab. Sie ist einhäusig getrennt-geschlechtlich, man findet also weibliche und männliche Blüten am selben Baum.

Die männlichen Blüten der Fichte sind kaminrot gefärbt und bilden beim Aufblühen nach oben gerichtete Kätzchen, während die weiblichen, anfangs aufrechten purpurroten Blüten, sich nach der Befruchtung nach unten neigen und die typischen Zapfen bilden. Diese können bis zu 18 cm lang werden und beinhalten etwa 300 – 500 Samen.

Die Fichte blüht im Mai, die Samenreife findet im Oktober statt. Sie wächst in den ersten Jahren langsam, etwa ab dem 20. Lebensjahr beginnt ihr eigentliches Erwachsenenalter. Sie bildet oft erst mit 60 Jahren Samen aus und dies findet danach nur alle 4 – 8 Jahre statt. Die Fichte gedeiht unter passenden Bedingungen auch auf einer Seehöhe von 2000 m, was ihrem natürlichen Lebensraum entspricht. Weil ihr Holz vielseitig eingesetzt werden kann, wird die Fichte auch unterhalb von 500 m Seehöhe angepflanzt, was in den ersten Jahren üppigen Wuchs, später jedoch qualitativ schlechteres Holz bedeutet.

Die Wurzeln der Fichte sind flach und bilden Wurzelteller. Die nur knapp unter der Oberfläche liegenden Wurzeln können frisches Regenwasser sofort aufnehmen, bevor es versickert. Bei geringer Wasserzufuhr kann die Fichte allerdings nicht aus dem weiter unten liegenden Grundwasser zehren. In lockeren Böden kann sie bis zu 2 m tief wurzeln, in sehr kompakten und schlecht durchlüfteten jedoch teils nur 20 cm tief, weshalb der Halt im Boden in diesem Fall nur mäßig gut gegeben ist. Bei Stürmen verliert die Fichte schnell an Stabilität; somit ist sie anfällig für Windwurf.

Ihre Borke ist im jungen Alter glatt und rötlichbraun, mit zunehmendem Alter verändert sie sich und wird graubraun, wobei sich rundliche Schuppen bilden [8, 9]. Im Gegensatz zu anderen Nadelbäumen, wie etwa der Tanne oder der Eibe, besitzt das Holz der Fichte Harzkanäle, eine Eigenschaft, die sie sich mit Kiefern und Lärchen teilt. Das Holz der Fichte ist durch seine vielseitigen Einsatzmöglichkeiten das Bedeutendste aller Holzarten. Es wird als Bauholz für Balken, Fenster oder Böden sowie für die Herstellung von Möbeln, Spielzeugen, Papieren oder Viskose verwendet [9].

Die Fichte gedeiht gut in diversen Mischkulturen mit Laubholz und anderen Nadelhölzern. Kleine Mischformen wie beispielsweise Eiche-Fichte führen jedoch zu starkem Konkurrenzverhalten und hohem Pflegeaufwand [11].

In **Abb. 2.** sind die weiblichen und männlichen Blüten, der Zapfen und seine Einzelbestandteile, ein benadelter Zweig, ein Keimling und eine Nadel des Keimlings sowie der Querschnitt einer Nadel abgebildet.



Abb. 2. Blüten, Zapfen und Nadeln der Fichte. 1, 2: männliche und weibliche Blüte, 3: Karpellar(Frucht)blatt von oben, mit Samenknospen, 4: dazugehöriges Deckblatt, 5: reifer Zapfen, 6: Schuppe, 7: Deckblatt, 8: benadelter Zweig, 9: vergrößerte Nadel der Keimpflanze, 10: Keimling, 11: Nadel [9]

1.1.2 BIOTISCHE UND ABIOTISCHE STÖRUNGEN

Infektionen können durch Krankheitserreger wie Pilze, Bakterien, Viren oder parasitische Pflanzen ausgelöst werden und treten an Blättern oder Nadeln, Blüten, Früchten oder Wurzeln auf. Die Krankheitssymptome einer biotischen Störung sind oft nur schwer von denen abiotischer Störungen, zu denen Dürre zählt, zu unterscheiden.

Eine solche Infektion führt im Normalfall nicht sofort zum Absterben eines Baumes. Wenn es aber dazu kommt, begünstigt das einfallende Licht durch die Lücke im Kronendach das Wachstum kleinerer Pflanzen oder jüngerer Bäume am Waldboden. Ebenfalls ist das Totholz Lebensraum für zahlreiche weitere Pflanzen, Tiere und Mikroorganismen.

Eingeschleppte, exotische Pathogene hingegen können ganze Baumarten verdrängen, ein Beispiel ist das Eschensterben durch den asiatischen Pilz *Hymenoscyphus fraxineus*.

Die Ausbreitung dieser exotischen Krankheitserreger wird durch den Klimawandel und die Globalisierung begünstigt. Pathogene brauchen spezielle Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnisse, meist fühlen sie sich in wärmerem Klima wohl. Außerdem können sich Mikroorganismen durch die kurzen Generationszeiten viel schneller an die Gegebenheiten anpassen als Bäume.

Die genetische Vielfalt im Wald beeinflusst maßgeblich die Abwehr der Bäume gegen Krankheitserreger. So ist etwa der Baumbestand in Monokulturen anfälliger für viele Pathogene. Die Ausbreitung von blatt-, bast- und nadelfressenden Insekten wird ebenfalls durch die durchschnittlich höhere Temperatur und Luftfeuchtigkeit sowie die kürzeren, milderen Wintermonate begünstigt [12].

Neben Stürmen, Trockenheit oder Waldbränden wird der europäische und nordamerikanische Waldbestand zunehmend von Borkenkäferbefällen gefährdet. Im Jahr 2022 machte das Schadholz mit 7,3 Millionen Festmetern in Österreich mehr als ein Drittel der gesamten Holzeinschläge aus, wobei die Schadensmenge fast zur Hälfte den Borkenkäfern zuzuschreiben war [1]. Der Befall von Bäumen durch Borkenkäfer ist grundsätzlich kein krankhaftes Phänomen. In einem intakten Ökosystem helfen Borkenkäfer bei der natürlichen Regulierung des Baumbestandes. Sie befallen geschwächte oder bereits tote Bäume und bereiten sie für die Zersetzung und Besiedelung vieler Käferarten, Würmer, Larven, Pilze und Bakterien vor, welche das organische Material zu nährstoffreichem Humus abbauen. Dieser stellt wiederum die notwendigen Nährstoffe für das Wachstum junger Bäume zur Verfügung [15, 16, 17].

Der Borkenkäfer zählt zur Familie der Rüsselkäfer, jedoch ist sein Rüssel nur rudimentär ausgeprägt. Weltweit sind hunderte Arten von Borkenkäfern bekannt, die in Rinden- und Holzbrütern unterteilt werden. Borkenkäfer sind in der Regel auf den Befall ihres spezifischen Wirtsbaumes beschränkt, leben also monophag. Viele Baumarten zeigen Anfälligkeit für eine passende Art von Borkenkäfer, im Fall der europäischen Fichte sind dies hauptsächlich der Buchdrucker (*Ips typographus*), aber auch der kleinere Kupferstecher (*Pityogenes chalcographus*) [25, 26].

In **Abb. 3** sind die beiden heimischen Arten des Fichtenborkenkäfers, der Buchdrucker (links) und der kleinere Kupferstecher (rechts), zu sehen:

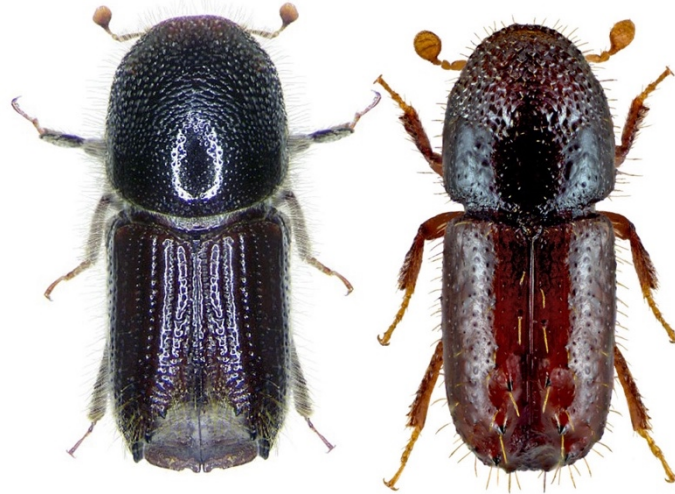


Abb. 3. Zwei heimische Arten von Fichtenborkenkäfern. Der Buchdrucker (*Ips typographus*, links) wird etwa 4 - 6 mm groß, der Kupferstecher (*Pityogenes chalcographis*, rechts) nur 2 - 3 mm [18]

Die Männchen finden ihre Wirtsbäume während des Dispersionsfluges durch die von den Bäumen ausgesandten Botenstoffe, wie Terpene und Alkohole, und durch optische Signale [28, 29]. Nach Auswahl eines geeigneten Baumes und im Anschluss an die Paarung legt das Weibchen die Eier in den Muttergang ab. Die Larven fressen sich durch den Bast, einer nahrhaften Schicht knapp unterhalb der Rinde, in dem die nährstoffführenden Leitungen liegen und legen dort die für Borkenkäfer typischen Gänge an [20]. Die Entwicklung vom Ei bis zum erwachsenen Käfer dauert je nach Temperatur zwischen 6 und 10 Wochen [27, 31]. Unter optimalen Bedingungen kann ein einzelnes Weibchen innerhalb eines Jahres bis zu 31.250 Nachkommen in der dritten Generation hervorbringen [22].

In **Abb. 4. Fraßbild des Buchdruckers** (*Ips typographus*) können die typischen Fressmuster der angelegten Gänge erkannt werden. Daher stammt auch die Bezeichnung Buchdrucker des *Ips typographus*, dessen Gänge Forschende an arabische Schriftzeichen erinnerten [23].



Abb. 4. Fraßbild des Buchdruckers (*Ips typographus*) mit den typischen Rammelkammern (rot eingekreist) und Gängen, der zentrale Gang (von der Rammelkammer wegführend) misst in Wirklichkeit etwa 10 cm (Bild: Eva O. Huber)

Durch Windwürfe können innerhalb kürzester Zeit große Mengen an Nahrung und Lebensraum für die Borkenkäfer entstehen. Dieses nicht mehr zur Abwehr fähige Holz legt die Grundlage für einen exponentiellen Anstieg ihrer Population. In weiterer Folge greifen die Käfer dann auch gesunde Bäume an [24]. Über 60 % der Neubefälle treten in einem Radius von 100 m um die befallenen Bäume des Vorjahres auf [25].

Der Baum schützt sich im Falle eines Borkenkäferangriffs in erster Linie mit dem Ausstoß von Harz, welches das befallene Areal absterben lässt. Das nekrotische Holz und die giftig wirkenden Terpenoide wirken sich negativ auf die Entwicklung der Käferbrut aus [26].

Eine borkenkäferbefallene Fichte lässt sich grundsätzlich an den Bohrlöchern der Käfer erkennen, aus denen Harz austritt, was an den weißlichen Spuren entlang des Stammes sichtbar wird. Außerdem entsteht durch den Angriff der Käfer sogenanntes Bohrmehl. Dieses sammelt sich am Stamm nahe dem Boden oder an umliegenden Sträuchern, wobei diese Anzeichen des Befalles leicht zu übersehen sind. Oft wird ein Borkenkäferbefall erst erkannt, wenn sich die Krone des Baumes braun färbt und in der Folge abstirbt. In so einem Fall ist es aber meist zu spät.

Um die Abwehrmechanismen einer gesunden Fichte zu umgehen, braucht es laut Schätzungen von Expert:innen die Zusammenarbeit von etwa 200 Käfern. Symbiotische Pilze unterstützen den Borkenkäfer während des Befalles, indem sie die Harzabwehr des Wirtsbaumes schwächen [21, 22, 23].

Hitze, Trockenheit oder starke Regenfälle lösen bei Pflanzen Stress aus, der sich unter anderem durch Aussendung von biogenen flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (BVOCs) äußert. Einige dieser BVOCs, wie Terpene, wirken anziehend auf Schädlinge wie den Borkenkäfer, da sie auf leichter zu übergehende Abwehrmechanismen hindeuten [5]. Mithilfe des von Fichten ausgestoßenen α -Pinens synthetisieren die Käfer das als Aggregationspheromon fungierende Verbenol. Es signalisiert ihre Paarungsbereitschaft und den erfolgreichen Befall des Wirtsbaumes. Steigt die Käferdichte im Baum zu stark an, wird der Alkohol Verbenol von den Käfern in das Keton Verbenon umgebaut und ausgestoßen. Es dient als Anti-Aggregationspheromon, das auf die umliegenden Käfer abstoßend wirkt. Dies beugt Nahrungskonkurrenz im Baum vor [24, 25].

1.1.3 KOMMUNIKATION IM WALD

Neben den Symbiosen von Pflanzen und Pilzen sind zahlreiche weitere Verbindungen bekannt, welche wiederum das Überleben des gesamten Systems sicherstellen. So konnte nachgewiesen werden, dass sich Bäume in einer Waldgemeinschaft in Not- oder Stresssituationen durch den Austausch von Nährstoffen gegenseitig unterstützen. Dies fördert eine gesunde und widerstandsfähige Population, besonders am Waldrand, welche die gesamte Gemeinschaft vor externen Einflüssen wie Windwurf schützen kann [29].

Viele Baumarten leben in engen Symbiosen mit Pilzen, die das Wurzelgeflecht erweitern und somit die Wasseraufnahme verbessern. Da Pilze als heterotrophe Organismen auf organisches Material angewiesen sind, erhalten sie im Gegenzug vom Baum Nährstoffe. Über dieses erweiterte Wurzelsystem erfolgt auch der Austausch von Signalen und Nährstoffen zwischen den Bäumen [30].

Ein schnellerer und effektiverer Kommunikationsweg erfolgt über biogene flüchtige organische Kohlenwasserstoffe (BVOCs). Gestresste Fichten reagieren in Folge von Dürre etwa mit vermehrten Emissionen dieser Stoffe.

Die über Blätter, Nadeln und Rinde freigesetzten VOCs dienen nicht nur der Signalübertragung, sondern beeinflussen auch den Stoffwechsel der Bäume [31]. Konkret werden über die Nadeln der Fichte sogenannte Green Leaf Volatiles wie α -Pinen, β -Pinen, Camphen und D-Limonen emittiert. Darüber hinaus werden auch Alkohole wie Ethanol, Methanol und Hexanol und andere Stoffe wie Aceton, Isopren und Hexanal freigesetzt [36, 37]. All diese Stoffe werden zur Gruppe der VOCs gezählt und haben, ähnlich wie das Insektensignal Verbenol, nicht nur eine Funktion in Kommunikation zwischen Insekten, sondern auch im Stoffwechsel der Bäume [27].

1.2 BIOGENE FLÜCHTIGE ORGANISCHE VERBINDUNGEN (BVOCS)

VOCs (volatile organic compounds oder flüchtige organische Verbindungen) bezeichnen kohlenwasserstoffhaltige Stoffklassen wie **Alkohole**, **Alkane**, **Alkene**, organische Säuren, **Ketone**, Aldehyde oder Ester. BVOCs, also biogene VOCs, werden von lebenden Organismen, in erster Linie von Pflanzen, aber auch von Tieren, Pilzen oder Bakterien als Reaktion auf Verletzungen, Parasitenbefall oder Luftverschmutzung ausgestoßen [34].

Alkohole werden durch die Wortendung -ol und durch eine oder mehrere Hydroxyl-, also OH-Gruppen gekennzeichnet. Je nach der Anzahl der OH-Gruppen wird zwischen ein-, zwei-, drei- und mehrwertigen Alkoholen unterschieden. Die polaren Eigenschaften der Hydroxylgruppe verleihen den Alkoholen ihre wasserlöslichen Eigenschaften, jedoch sind sie mit zunehmender molarer Masse weniger leicht in Wasser löslich. **Ketone**, mit der Wortendung -on, deren Carbonyl-C-Atom an zwei weitere C-Atome sowie mit einer Doppelbindung an ein O-Atom gebunden ist, sind Oxidationsprodukte sekundärer Alkohole.

Alkane (C_nH_{2n+2}) bezeichnen gesättigte Kohlenwasserstoffe, das heißt Kohlenwasserstoffketten ohne Doppelbindungen. Die einfachsten Vertreter dieser Stoffklasse sind Methan, Ethan oder Propan. Ihre Schmelz- und Siedepunkte steigen mit der Anzahl der C-Atome. Durch Abspaltung eines H-Atoms entstehen die funktionellen Gruppen Methyl, Ethyl oder Propyl – hier wird also die Wortendung „-an“ durch „-yl“ ersetzt. Man unterscheidet zwischen unverzweigten, verzweigten und zyklischen Alkanen.

Die komplexeren verzweigten Kohlenwasserstoffe werden nach dem längsten geradkettigen Teil der Verbindung benannt. **Alkene** (C_nH_{2n}) hingegen sind Kohlenwasserstoffketten mit einer oder mehreren Doppelbindungen, sie sind also ungesättigt. Die Wortendung “-an” wird hier zu “-en”. Als **Alkine** werden ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren $C\equiv C$ - Dreifachbindung bezeichnet [35].

Eine Unterart von Alkenen sind die Isoprene (C_5H_8 in **Abb. 5** dargestellt), welche aus einem Kopf- und einem Schwanzteil bestehen und sich auf verschiedene Weisen zu Terpenen verbinden. Der Begriff Terpen wird dem Wort Terpentin, einer anderen Bezeichnung für Kiefernharz, abgeleitet und beschreibt eine Stoffgruppe überwiegend pflanzlichen Ursprungs. Sie gehören zu den Lipiden und sind folgedessen schwer in Wasser löslich.

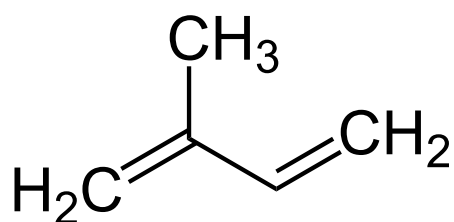


Abb. 5. Grundstruktur von Isopren, einer organischen Verbindung mit der Summenformel C_5H_8 mit zwei Doppelbindungen [36]

Man unterscheidet nach der Anzahl an Isopreneinheiten zwischen Hemiterpenen (C_5), Monoterpenen (C_{10}), Diterpenen (C_{20}) usw. Moleküle mit mehr als 45 Kohlenstoffatomen werden als Polyterpene bezeichnet. Die wichtigsten Vertreter der Terpene in der Natur sind die Monoterpene, die in azyklischer, bizyklischer und monozyklischer Form vorkommen [41, 42]. Terpene haben in der Natur viele Aufgaben, wie etwa Bestäuber anzulocken oder durch ihre teils toxische Wirkung Fressfeinde abzuwehren. Borkenkäfer können die Terpene ihrer Wirtsbäume nutzen, um Wachstumshormone oder Pheromone, wie Verbenol und Verbenon [27], zu synthetisieren. Hierbei wird dem Monoterpen α -Pinen eine OH-Gruppe bzw. ein O-Atom hinzugefügt, was in **Abb. 6** zu sehen ist.

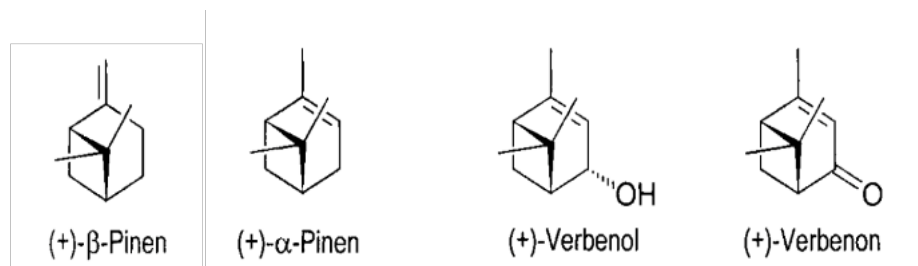


Abb. 6. Chemische Strukturen. Die Monoterpene (+)-β-Pinen ($C_{10}H_{16}$) und (+)-α-Pinen ($C_{10}H_{16}$) und die daraus synthetisierten Pheromone des Borkenkäfers (+)-Verbenol ($C_{10}H_{16}O$) und (+)-Verbenon ($C_{10}H_{14}O$) [37]

Pheromone sind chemische Signalstoffe, die der Kommunikation zwischen Individuen innerhalb einer Art dienen, vor allem um Informationen über Fortpflanzung, Orientierung, Sozialverhalten oder Verteidigung auszutauschen. Meist handelt es sich dabei nicht um einen einzelnen Stoff, sondern aus einem Gemisch aus Substanzen, sodass deren gezielter Ausstoß unmissverständlich verstanden werden kann. Die chemischen Strukturen von Pheromonen können sehr vielseitig sein, verbreitet sind vor allem Alkohole, Ester oder Aldehyde aber auch Alkene oder Ketone. Der Mensch nutzt die Pheromone von Insekten für Fallen oder in Fangbäumen [35].

Kairomone sind chemische Signale, ähnlich den Pheromonen, welche von einem Organismus einer Spezies ausgesendet und von einem Organismus einer anderen Spezies empfangen werden. Sie rufen beim Empfänger eine Verhaltensänderung oder physiologische Reaktion hervor, die entweder beiden (Synomone) oder nur dem Empfänger nutzt (Allomone) [38]. Als Beispiel kann hierbei α-Pinen dienen, dessen übermäßiger Ausstoß dem Borkenkäfer signalisiert, dass der Baum geschwächt ist. Dies nützt also nur dem Empfänger und nicht dem Sender.

1.3 SCREENINGMETHODEN VON BORKENKÄFERBEFALL

Es stehen derzeit bereits verschiedene Methoden zur Überwachung, Vorhersage und auch zur gezielten Bekämpfung von Borkenkäferbefall zur Verfügung. Dazu zählen vor allem das Aufstellen von Pheromonfallen mit artspezifischen Lockstoffen, das Platzieren von Fallbäumen, eine regelmäßige Begehung und visuelle Inspektion, (KI-gestützte) Fernerkennung mittels Satelliten oder Drohnen, sensorbasierte, also akustische oder chemische Detektion oder speziell trainierte Spürhunde.

Diese Verfahren bedürfen teils großem zeitlichen, finanziellen und personellem Aufwand. Eine visuelle Begutachtung durch geschultes Personal ist einfach und kostengünstig durchzuführen, jedoch wird der Befall meist zu spät entdeckt. Die Käferbrut ist zu diesem Zeitpunkt oft bereits weit entwickelt oder sogar schon geschlüpft. Eine Fernerkundung mittels Satelliten und Drohnen, oft in Kombination mit multispektralen Sensoren oder Indizes wie dem NDVI (Normalized Difference Vegetation Index), welcher als Maß für die Vitalität und Dichte von Vegetation dient, zeigt großes Potential. Theoretisch können große Flächen in kurzer Zeit systematisch abgesucht werden, allerdings zeigen aktuelle Studien, dass die gelieferten Ergebnisse noch nicht zuverlässig sind und der Befall meist erst im Endstadium entdeckt werden kann. Außerdem werden gute Witterungsbedingungen benötigt. Mithilfe hochempfindlicher Mikrofone wird versucht, die Aktivität der Käferbrut in Bäumen aufzuzeichnen, können doch nur wenige Bäume mit einem Gerät überwacht werden, was den finanziellen Aufwand eines großflächigen Monitorings nicht rechtfertigen würde. Ebenfalls eingesetzt werden speziell trainierte Spürhunde, die den borkenkäfertypischen Geruch wahrnehmen können. Der Einsatz solcher Hunde gilt als sehr effektiv, aber kostenintensiv, außerdem können diese nur über eine kurze Zeitdauer arbeiten [44, 45].

1.3.1 FANGBÄUME UND PHEROMONFALLEN

Ein Fangbaum ist ein gezielt, meist am Waldrand platzierter Baum, welcher schwärmende Käfer anlocken und einfangen soll. Eine frisch geschlagene Fichte sendet charakteristische Stoffe aus, die zuerst die männlichen und in späterer Folge die weiblichen Käfer anlocken. Nach der Eiablage wird der Baum meist entfernt, um das Schlüpfen und Ausschwärmen der Käferbrut zu verhindern. Die Kontrolle und Betreuung von Fallbäumen erfordern viel Expertise und hohen Personalaufwand, dennoch sind sie effektiv. Oft werden zusätzlich zum Auslegen von Fallbäumen auch Pheromonfallen aufgestellt, die mit einem käferspezifischen Pheromon bestückt sind. Die Käfer können diese Lockstoffe über weite Entfernungen wahrnehmen und werden in einem Fangbehälter entweder lebend oder tot aufgefangen. Die synthetischen Lockstoffe sind Mischungen aus verschiedenen Chemikalien. Bei korrekter Platzierung der Fallen können gute Ergebnisse erzielt werden, allerdings müssen für eine großflächige und effektive Eindämmung der Käferpopulation viele Pheromonfallen an strategisch bedeutenden Orten aufgestellt, regelmäßig geleert und die Pheromondispenser gewechselt werden.

Außerdem muss ein Mindestabstand zu benachbarten Bäumen eingehalten werden, was den Einsatz in dichten Wäldern ausschließt. Zudem können nie alle oder auch nur die meisten Käfer eingefangen werden, was das Aufstellen von Pheromonfallen primär zu einem Monitoring-Werkzeug und nicht zu einer eigentlichen Bekämpfungsmethode macht [43, 44].

1.3.2 SCREENING MIT GASSENSORIK

Die Anwendung von Gassensorik zur Früherkennung von biotischem wie abiotischem Stress in Pflanzenbeständen gewinnt zunehmend an Bedeutung. Diese Systeme, oft „electronic noses“ oder „e-noses“ genannt, sind in der Lage, VOCs, welche auf Schädlingsbefall hindeuten, bereits wenige Tage nach dem Erstbefall nachzuweisen.

Eine elektronische Nase besteht aus einem Array aus verschiedenen Gassensoren und verarbeitet die Signale meist mit einer auf maschinellem Lernen basierender Mustererkennungskomponente. Ergebnisse von Studien zeigen, dass diese Systeme zuverlässig gesunde Bäume von gestressten bzw. befallenen unterscheiden können [42].

Vorteile von elektronischen Nasen sind die sofortige Verfügbarkeit der Daten, vergleichsweise niedrige Kosten sowie leichter Transport. Jedoch werden die Messdaten stark von Temperatur und Feuchte beeinflusst, was im Feld oft schwer zu kompensieren ist. Außerdem reagieren die Sensoren meist auf eine Stoffklasse und nicht auf spezifische Stoffe, was Fehldiagnosen zur Folge haben kann [43, 44].

Das Forschungsprojekt „Digi-Nase“ entwickelt ein System aus Gassensoren, welches der frühzeitigen Erkennung von Veränderungen in Wäldern dient. Der Prototyp besteht aus einer Kombination aus Metalloxid (MOx)-Halbleiter-Gassensoren und einem Arduino Due (einem Mikrocontroller-Board) zur Datenübertragung auf einer Leiterplatte. Zukünftig ist der Einbau in ein Rohr mit Ventilator vorgesehen, um einen konstanten Luftzug im Feld zu garantieren. Die MOx-Sensoren sind zwar empfindlich, jedoch wenig selektiv. Das bedeutet, dass die Gefahr einer Kreuzselektivität besteht, weil sie auf mehrere Gase gleichzeitig reagieren. Dennoch ist ein solches System aufgrund seiner Benutzerfreundlichkeit und niedrigen Kosten durchaus sinnvoll.

Abb. 7 Der Prototyp "Digi-Nose" ist hier, ausgestattet mit 18 Gassensoren, zu sehen.

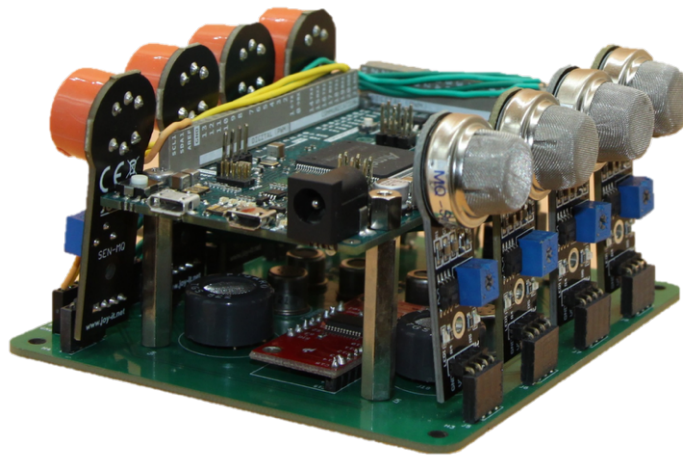


Abb. 7. Prototyp der "Digi-Nose". bestehend aus Metalloxid (MOx)-Halbleiter-Gassensoren, einem Arduino Due und einer Leiterplatte

Zur Auswertung der großen Datenmengen, welche das System liefert, werden Hauptkomponentenanalysen (PCA) und Lineare Diskriminantenanalysen (LDA) im Python durchgeführt. In einer vorangegangenen Arbeit wurde der Prototyp sowohl im Labor als auch im Wald an gesunden und gestressten Fichten sowie mit Reinsubstanzen getestet. Dabei konnte gezeigt werden, dass das System unterschiedliche Substanzen und Gesundheitszustände voneinander unterscheiden kann [45].

1.3.3 SCREENING MIT GASCHROMATOGRAPH - MASSENSPEKTROMETER (GC-MS)

Eine weitere gängige Methode zur Überwachung von Waldgesundheit und Detektion von Borkenkäferbefall ist die Gaschromatographie-Massenspektrometrie, welche nicht nur den Nachweis, sondern auch die Quantifizierung von BVOCs ermöglicht. Studien wie jene von Ghimirie et al. zeigen mittels GC-MS Analytik, dass borkenkäferbefallene Fichten deutlich höhere Emissionen an α -Pinen oder D-Limonen aufweisen als gesunde Baumbestände [46]. Amin et al. Konnten durch ähnliche Methoden nachweisen, dass der totale VOC-Ausstoß befallener Bäume etwa 9-mal höher ist als der von gesunden Individuen. Der Einsatz des GC-MS-Screenings ist nicht invasiv und bietet eine breite Anwendbarkeit, jedoch bringt es einen hohen technischen und finanziellen Aufwand mit sich und ist anfällig für Beeinflussung durch Umweltfaktoren wie Temperatur oder Lichtverhältnisse [47].

1.3.3.1 GC-MS KOPPLUNG

Das Prinzip der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) lässt sich anhand der schematischen Darstellung in **Abb. 8** erklären: Im automatischen Probensampler (Autosampler), der flüssige oder feste Proben aufnehmen kann, wird eine definierte Menge entnommen. Im Injektor, meist als Split/Splitless-Injektor (SSL) oder Programmable Temperature Vaporizer (PTV) ausgeführt, wird die Probe bei konstanter Temperatur injiziert und verdampft. Das Gasgemisch wird dann bei einer Anfangstemperatur auf den Kopf der GC-Säule geleitet und im Säulenofen schrittweise bis in den Siedebereich der Analyten erhitzt.

Das Trennprinzip basiert auf der Adsorption der Analyten an der stationären Phase und ihrer Desorption durch die mobile Phase. Die verdampfte Probe wird mit dem Trägergas durch die Säule transportiert, wobei das Trägergas selbst keine Wechselwirkungen eingeht. Die Säulen sind meist offene Kapillarsäulen mit sehr kleinem Innendurchmesser (100–500 µm) und bis zu 100 m Länge, meist aus Polyimid-ummanteltem Quarzglas. Die Komponenten interagieren unterschiedlich mit der stationären Phase, werden daher verschieden stark zurückgehalten und so getrennt. Der Siedepunkt der Analyten wird dabei über ein programmiertes Temperaturprofil erreicht.

Die neutralen Moleküle gelangen anschließend über die Schnittstelle ins Massenspektrometer, wo sie meist durch Elektronenstoßionisation (EI) ionisiert werden. Dabei treffen Elektronen mit hoher Energie auf die Moleküle, die in charakteristische Bruchstücke zerfallen. Die Ionen werden im massenselektiven Analysator getrennt, der hier als Single-Quadrupol ausgeführt ist und ein elektromagnetisches Feld nutzt. Alternativ gibt es Ionenfallen-, Flugzeit- oder Orbitrap-Analysatoren. Die Bestimmung erfolgt über das spezifische Masse-zu-Ladungs-Verhältnis, das für jede Verbindung typisch ist. Abschließend werden die Massenspektren mit Datenbanken abgeglichen, um die Probenbestandteile zu identifizieren [48].

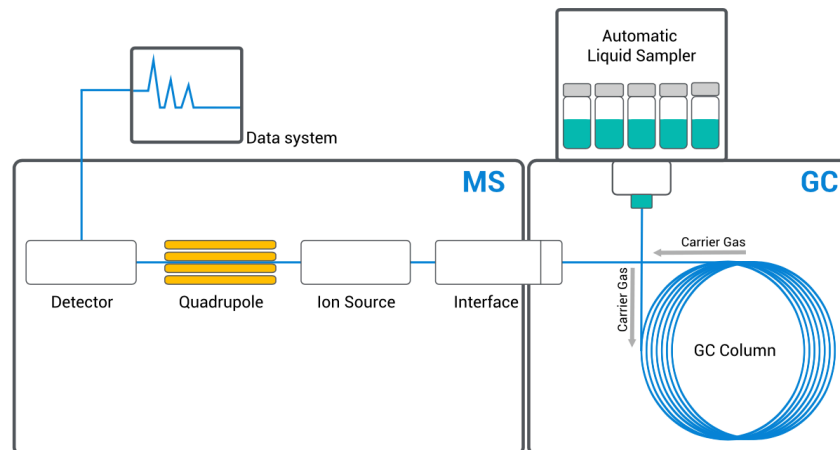


Abb. 8. Einfacher Aufbau der GC-MS bestehend aus Autosampler, Säule der GC sowie Ionenquelle, Quadrupol und Detektor des MS [49]

1.3.3.2 ADSORPTION UND DESORPTION

Die Trennprozesse der Chromatographie beruhen zu großen Teilen auf den Gesetzen der Adsorption und Desorption sowie der Verteilungschromatographie innerhalb der stationären Phase. Adsorption bezeichnet die Anlagerung von Molekülen, Atomen oder Ionen (Adsorbat) an der Oberfläche eines Feststoffes oder einer Flüssigkeit (Adsorbens). Im Gegensatz zur Absorption dringt das Adsorbat nicht ins Adsorbens ein. Es wird zwischen Physisorption, also physikalischer, und Chemisorption, also chemischer Adsorption unterschieden. Die erstere beruht auf schwachen, nicht-kovalenten physikalischen Kräften wie Van-der-Waals-Kräften und ist leichter reversibel, wohingegen die letztere durch chemische Bindungen (Valenzkräfte) entsteht und irreversibel bzw. nur unter Energiezufuhr umkehrbar ist. Im Gegensatz dazu steht die Desorption, welche den Umkehrprozess der Adsorption darstellt. Sie bezeichnet das Lösen des Adsorbats von der Oberfläche des Adsorbens [48], [50], [51].

1.4 STATISTISCHE AUSWERTUNGSMETHODEN

Für die statistische Auswertung der Daten kamen sowohl klassische deskriptive Kennwerte wie Mittelwert, Standardabweichung und Varianz zum Einsatz als auch erweiterte Methoden wie der Student's t-Test sowie verschiedene Verfahren des maschinellen Lernens wie die Lineare Diskriminanzanalyse (LDA), Random Forest und Support Vector Machines (SVM), die zur Klassifikation und Mustererkennung in den Messdaten verwendet wurden.

1.4.1 STUDENT'S T-TEST

Der Student's t-Test ist eine statistische Methode, mit deren Hilfe man Aussagen über den signifikanten Unterschied zwischen den Mittelwerten zweier Gruppen treffen kann. Wichtig ist, dass die Stichprobengröße eher klein (< 30) ist und die Daten annähernd normal verteilt sind. Um den t-Test durchzuführen, wird zuerst entweder die Nullhypothese H_0 , also dass kein Unterschied zwischen den Mittelwerten besteht, oder die Alternativhypothese H_1 , also dass ein Unterschied besteht, angenommen. Anschließend wird mit **Formel 1** der t-Wert errechnet.

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{S / \sqrt{n}} \quad (1)$$

\bar{x} = arithmetischer Mittelwert der Stichprobe

μ = Erwartungswert laut Nullhypothese

S = Standardabweichung der Stichprobe

n = Stichprobengröße

Dieser t-Wert wird dann mit dem zugehörigen p-Wert oder dem kritischen Wert aus der t-Verteilungstabelle verglichen, welcher abhängig vom Signifikanzniveau α und dem Freiheitsgrad ($v = n - 1$) ist. Ist der p-Wert kleiner als α (z. B. 0,05), oder der berechnete t-Wert größer als der kritische Wert, gilt der Unterschied als statistisch signifikant [52].

1.4.2 KONFIDENZINTERVALLE

Konfidenzintervalle geben an, in welchem Bereich der Mittelwert einer Datenmenge mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (z.B.: 95 %) liegt. Der z-Wert ist abhängig von dieser relativen Wahrscheinlichkeit und wird einer Tabelle entnommen. Diese Konfidenzintervalle werden in Diagrammen oft mithilfe von Fehlerbalken verbildlicht. Sie können mit **Formel 2** berechnet werden [52].

$$KI = \bar{x} \pm z * \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

\bar{x} = arithmetischer Mittelwert der Stichprobe

z = z-Wert für das jeweilige Konfidenzintervall

S = Standardabweichung der Stichprobe

n = Stichprobengröße

1.4.3 PYTHON

Python ist eine einfache, interpretierte Programmiersprache, welche vor allem in der Datenanalyse, im Machine Learning, im wissenschaftlichen Rechnen und in der Bild- und Signalverarbeitung Anwendung findet. Sie wird von der Python Software Foundation (PSF) verwaltet und von einer weltweiten Open-Source-Community fortlaufend verbessert und erweitert. Jupyter Notebook ermöglicht eine webbasierte Kombination aus Code, Text, Graphik und Formel. Zur Datenanalyse werden typischerweise viele Bibliotheken herangezogen, deren Funktionen in der Basisversion von Python nicht enthalten sind, dazu zählen NumPy, Pandas oder Matplotlib [53].

Der Einsatz von Python erleichtert die Verarbeitung großer Datenmengen, welche im Laufe dieses Projektes gesammelt wurden, immens. Besonders das Einlesen, die Bearbeitung und Analyse der Sensordaten kann deutlich erleichtert werden.

1.4.3.1 LINEARE DISKRIMINANTENANALYSE (LDA)

Die Lineare Diskriminanzanalyse reduziert die Dimensionen einer Datenmenge. Hierbei wird versucht, die Daten zu klassifizieren und dadurch klar voneinander zu trennen, was durch Heranziehen der Varianz zwischen und innerhalb der Klassen geschieht. Dabei werden die Daten aus einer Richtung betrachtet und in einen neuen Merkmalsraum projiziert, in dem die Separierung zwischen den Gruppen am größten ist. Die Achsen der LDA sind Kennzahlen der gewichteten Kombinationen aller ausschlaggebenden Variablen.

Ein besonderer Vorteil der LDA ist, dass die Analyse robust gegenüber Korrelationen zwischen Features ist, was in unserem Fall durch die Temperaturabhängigkeit der Widerstandswerte der Sensorik gegeben ist [54].

Abb. 9. [55] zeigt vereinfacht die Funktionsweise der Linearen Diskriminanzanalyse, welche eine Achse zur klaren Trennung von zwei Datensätzen bestimmt. Die Datenpunkte werden dabei senkrecht (normal) auf diese Achse projiziert. Dadurch entsteht ein dimensionsreduziertes Abbild der ursprünglichen Daten, in dem die Klassen möglichst gut voneinander unterscheidbar sind.

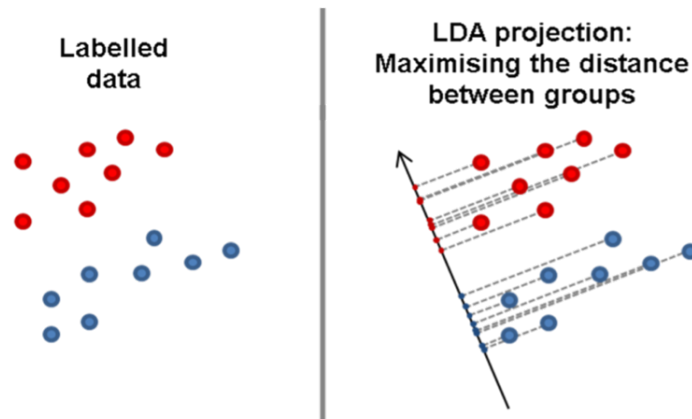


Abb. 9. Funktionsweise der LDA durch Trennung der Klassen im Vergleich zu einem Rohdatensatz [55]

1.4.3.2 RANDOM FOREST (RF)

Ein Entscheidungsbaum ist ein simples Klassifikationsmodell, welches einen Datensatz anhand seiner Merkmale so aufteilt, dass die Unordnung innerhalb des Datensatzes möglichst reduziert wird. Die Merkmale mit dem höchsten Informationsgewinn werden dabei nahe der Wurzel des Baumes gesetzt, um die Trennung möglichst klar zu gestalten. Da diese Bäume oft dazu neigen, die Trainingsdaten zu genau abzubilden, und daher auf neue Daten schlecht reagieren, wird das Konzept des Random Forest angewandt. Hier wird nicht nur ein Baum konzipiert, sondern viele unterschiedliche Entscheidungsbäume aus zufälligen Teilmengen. Die Vorhersagen werden danach kombiniert, was die Genauigkeit und Stabilität des Modells verbessert [56].

1.4.3.3 SUPPORT VECTOR MACHINE (SVM)

Eine Support Vector Machine (SVM) ist ein Verfahren zur Klassifikation, welches Klassen durch eine lineare Grenze mit möglichst großem Abstand zu trennen versucht. Die Parameter werden so bestimmt, dass dieser Abstand maximal ist. Vorteil dieses Systems ist, dass auch bei Überlappung der Klassen und nichtlinearen Klassengrenzen modelliert werden kann, jedoch mit vergleichsweise hohem Rechenaufwand [54].

Die beschriebenen statistischen Verfahren und Machine-Learning-Algorithmen werden in **Kapitel 2.4** auf die gewonnenen Messdaten angewendet, um eine differenzierte Auswertung der VOC-Profile unter verschiedenen Stressbedingungen zu ermöglichen.

Die Methoden der linearen Diskriminanzanalyse (LDA), des Random Forest (RF) und der Support Vector Machines (SVM) finden im Projekt „Digi-Nase“ Anwendung, da sie sich besonders für die Verarbeitung hochdimensionaler Daten eignen. Solche Datensätze sind mit klassischen Verfahren nur schwer handhabbar, da sie oft mit einem hohen Rechenaufwand und einem erhöhten Fehlrisk einhergehen. Durch den Einsatz dieser Verfahren können relevante Muster extrahiert und gleichzeitig Überfitting minimiert werden. Zudem ermöglichen sie eine visuelle Darstellung komplexer Zusammenhänge, wodurch die Interpretierbarkeit der Ergebnisse deutlich verbessert wird ohne dabei wesentliche Informationen zu verlieren.

1.5 BILDGEBENDES VERFAHREN MITTELS 3D MODELLIERUNG

Auch für die 3D-Visualisierung der VOC-Verteilung wurde die Programmiersprache Python verwendet, die sich durch die große Verfügbarkeit von wissenschaftlichen Bibliotheken auszeichnet. Die Bibliothek PyVista stellt einen benutzerfreundlichen Weg der 3D-Visualisierung durch einfache Erstellung, Manipulation und Darstellung von geometrischen Objekten. Für diese Arbeit wird PyVista konkret verwendet, um die Form und Struktur des Baumes sowie die VOC-Verteilung präzise zu modellieren, indem Gitternetze angelegt werden, an die Punktdaten geknüpft sind und diese schließlich farblich dargestellt werden, um die räumliche Verteilung sichtbar zu machen. Diese interaktive Oberfläche ermöglicht dem Projekt „Digi-Nase“, die gesammelten Daten über den VOC-Ausstoß der Fichte graphisch darzustellen und ein intuitives Verständnis dafür aufzubauen, wie sich Emissionen unter natürlichen Bedingungen in unterschiedlichen Höhen und Abständen vom Baumstamm ausbreiten. Diese Darstellung liefert wichtige Hinweise für die optimale Positionierung mobiler Messsysteme im Feld [53].

1.6 ZIELSETZUNG

Der Klimawandel verursacht nachweislich Stress bei Fichten, worauf sie mit erhöhtem Ausstoß von BVOCs reagieren [5, 6]. Diese BVOCs signalisieren dem Borkenkäfer eine leichter zu überwindende Harzabwehr, welche durch fehlende Wasserzufuhr entsteht [57]. Die frühe Erkennung von borkenkäferbefallenen Bäumen ist von großer wirtschaftlicher und ökologischer Wichtigkeit, da eine massenhafte Verbreitung des Käfers massiven Schaden anrichten kann. Bisherige Screeningmethoden sind jedoch oft unzuverlässig oder mit großem Aufwand verbunden [14].

Ziel dieser Arbeit ist es, die Entwicklung des mobilen Geräts „Digi-Nase“ zu unterstützen, das Waldbesitzer:innen und Förster:innen dabei helfen soll, vom Borkenkäfer befallene oder gefährdete Fichten frühzeitig zu erkennen. Hierzu werden Bäume unter definierten Stressbedingungen (z. B. Dürre oder Staunässe) untersucht und die freigesetzten flüchtigen organischen Verbindungen mittels Adsorption an Aktivkohle und anschließender GC-MS-Analyse erfasst. Diese Daten sollen die Grundlage für ein Frühwarnsystem bilden, das präventive Maßnahmen in der Forstwirtschaft ermöglicht. Zusätzlich wird ein 3D-Modell erstellt, welches die räumliche Verteilung und Konzentration der ausgestoßenen Stoffe visualisiert, um den Einsatz der digitalen Nase im Feld zu optimieren.

2 MATERIAL UND METHODEN

2.1 AUFBAU DES FICHTENLABORS

Da Messungen an gesunden Jungfichten im Feld nur während weniger Monate im Jahr möglich sind, wurden 12 Fichten im Alter von etwa 8–12 Jahren aus einem Waldstück in Geinberg, Oberösterreich entnommen. Beim Entnehmen der Bäume aus dem Waldboden wurde darauf geachtet, den Wurzelballen so wenig wie möglich zu verletzen, weswegen jeder Baum mitsamt eines Stückes Waldboden ($d = 25\text{ cm}$) aus der Erde gestochen wurde. Die Bäume waren für BVOC-Adsorptionsmessungen im Labor vorgesehen, wurden jedoch zuvor im Wald zweimal im Wochenabstand beprobt, um Referenzdaten zu erheben. Die Töpfe, in die die Fichten umgepflanzt wurden, hatten einen kreisrunden Durchmesser von 30 cm und wurden mit Flies, Sand, Tonkugeln und einer Mischung aus Sand, Walderde und Pflanzeerde (von unten nach oben) gefüllt, was in **Abb. 10** schematisch dargestellt ist:

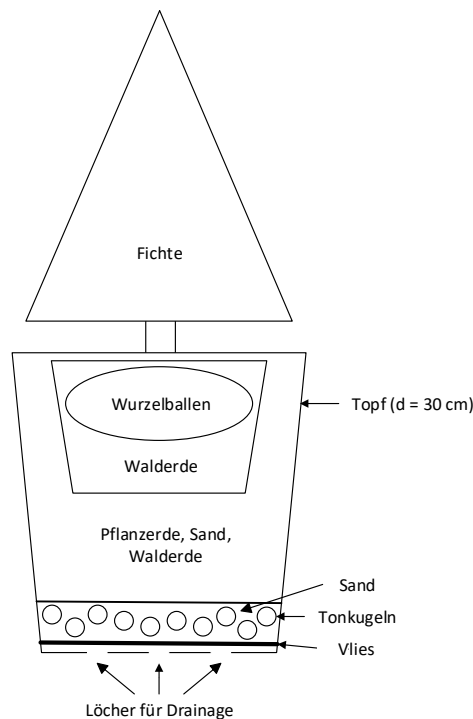


Abb. 10. Schichten in den Töpfen (von unten nach oben). Vlies, Tonkugeln, Sand, Mischung aus Pflanzeerde, Sand und Walderde sowie Wurzelballen der Fichte mit Walderde.

Anschließend wurden die Bäume in 3 Gruppen eingeteilt (Stress durch Dürre, Stress durch Staunässe und gesund) und in 3 speziellen Wachstumszelten der Firma Mars Hydro EU an die im Labor herrschenden Bedingungen gewöhnt.

Im Dürrezelt herrschte durch den Einsatz von Heizmatten (orange in **Abb. 11**) heißes, trockenes Klima mit einer Durchschnittstemperatur von etwa 26 °C, um realitätsnahe Trockenstressbedingungen nachzubilden. Den Bäumen im Dürrezelt stand während der gesamten Testperiode von 5 Monaten kein Wasser zur Verfügung. Im Staunässezelt standen die Fichten in mit Wasser gefüllten Wannen (blau in **Abb. 11**), wodurch die Erde im Topf und der Wurzelballen andauernd nass gehalten wurden. Im diesem zweiten Zelt herrschten, wie im Kontrollzelt, Temperaturen von durchschnittlich 23 °C, wobei die Bäume in Letztgenanntem über ein Tonkegelbewässerungssystem der Firma Sunshine Smile mit Wasser versorgt wurden. Das System arbeitete nach dem Siphon-/Kapillarprinzip, denn bei trockener Erde sogen die Bäume das erforderliche Wasser eigenständig aus einem Reservoir.

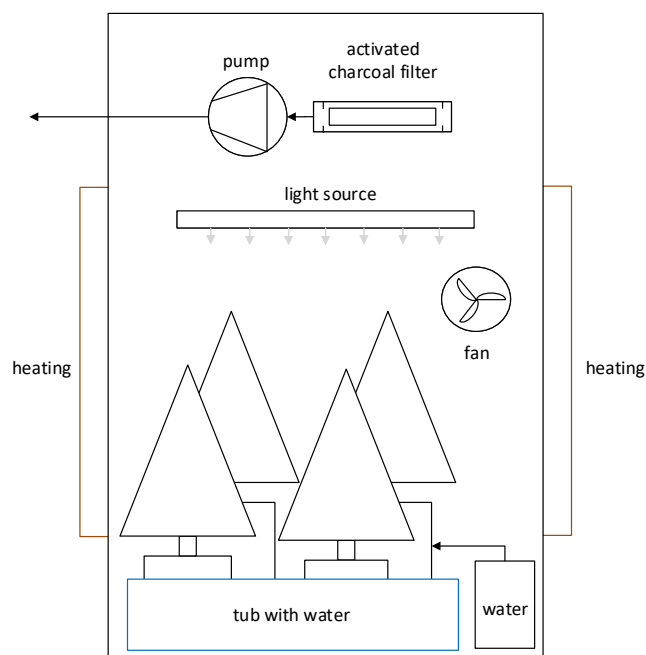


Abb. 11. Schematischer Aufbau der Wachstumszelte. Die blau bzw. orange gefärbten Teile repräsentieren die spezifisch zum Staunässe- bzw. Dürrezelt gehörenden Eigenschaften, also die Heizmatten zur Temperaturregulierung und die Wasserwannen.

In **Tab. 3** sind die Bedingungen in den Wachstumszelten, also Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit, aufgelistet.

Tab. 3. Temperatur und Feuchtigkeit in den Wachstumszelten

Bedingungen	Temperatur (°C)	Rel. Luftfeuchtigkeit (%)
Dürre	26	23,5
Staunässe	23	46,6
Gesund Labor	23	27,6

Die Lichtverhältnisse in den 3 Zelten unterschieden sich nicht. Die Mars Hydro FC-E3000 (max. 2,8 $\mu\text{mol/J PPE}$, max. 840 $\mu\text{mol/s PPF}$) Pflanzenlampe beleuchtete die Bäume jeden Tag von 6:00 – 18:00 mit Licht. Die Umgebungsluft in den Zelten wurde durch Aktivkohlefilter (Mars Hydro EU 6" Inline mit Speed-Controller) ständig gereinigt und mit ca. 250 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ umgewälzt. Zusätzlich wurden über Ventilatoren leichte Luftbewegungen simuliert (siehe **Abb. 11**).

2.2 BVOC-ADSORPTION

Für die Messungen der von Fichten emittierten BVOCs wurden sowohl Methoden zur Probenahme im Labor als auch im Wald entwickelt und angewandt. Die Probenahme erfolgte mit einer Frequenz von zwei Messungen pro Woche. Für alle Adsorptionsversuche wurden die BVOCs mittels Membranpumpen von VWR (Typ PM204005-86.18) über chemisch inerte PTFE-Schläuche transportiert durch die Aktivkohleröhrchen (ORBO32, Supelco, Mesh 60-80) gezogen bzw. gedrückt. Zusätzlich wurde vor das System ein Aktivkohlefilter (Eigenanfertigung, DARCO, Mesh 4-12) geschaltet, um Verunreinigungen aus der Umgebung zu entfernen.

2.2.1 ANWENDUNG IM LABOR

In **Abb. 12** ist die angewandte Methode der BVOC-Adsorption, angelehnt an Stewart-Jones et al. [58] und Raguso et al. [59], schematisch dargestellt. Um die ausgestoßenen flüchtigen Substanzen der Fichten einzufangen, wurden die Bäume in einer speziell angefertigten Vitrine aus Acrylglas (40 * 40 * 110 cm) platziert. Eine Membranpumpe vor der Vitrine drückte die Luft mit einem Volumenstrom von 6 L min^{-1} durch einen Aktivkohlefilter (L = 30 cm), um die sich in der Raumluft befindenden BVOCs

herauszufiltern. Die Vitrine war mit Schlauchanschlüssen für Luftzufuhr bzw. -absaugung und einer Aussparung für die digitale Nase ausgestattet. Die mit BVOCs angereicherte Luft verlies die Vitrine über chemisch inerte PTFE-Schläuche und wurde über ein ORBO32 Aktivkohleröhrchen geführt, an welchem sich die flüchtigen Stoffe anlagerten. Zusätzlich zog eine weitere, baugleiche Membranpumpe die Luft vor dem Aktivkohleröhrchen an, um den Luftstrom über das System hinweg zu stabilisieren. Die Messung wurde für 30 min durchgeführt, wobei das System zuvor für 15 min mit gereinigter Luft gespült wurde, die durch den oben genannten Aktivkohlefilter geleitet wurde, um eine BVOC-freie Umgebung sicherzustellen.

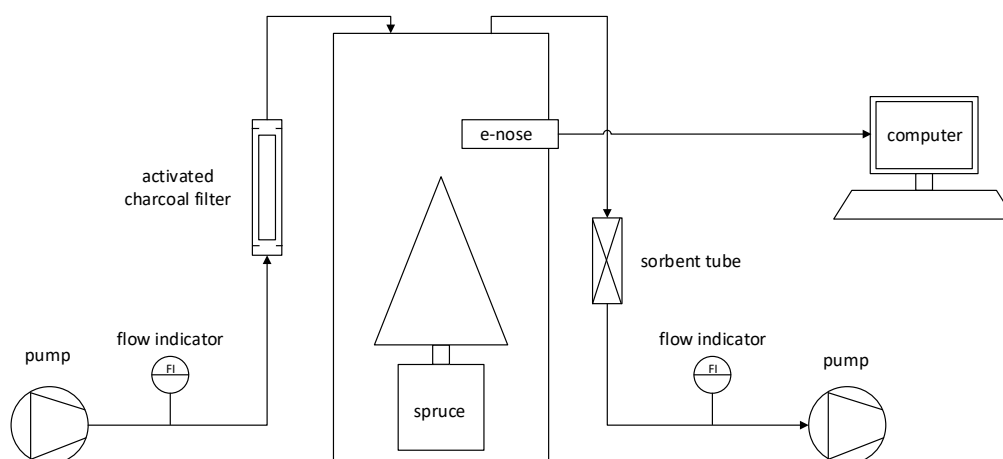


Abb. 12. BVOC-Adsorption im Labor. Die vorgereinigte Luft wird mit Membranpumpen durch die Kammer, in der sich die Fichte befindet, gedrückt. Das ORBO32-Aktivkohleröhrchen adsorbiert die BVOCs, die sich in der Luft anreichern.

Auch die digitale Nase wurde im System platziert und übertrug die Widerstandswerte der Sensorik an einen angeschlossenen Computer, welche dort gespeichert wurden.

2.2.2 ANWENDUNG IM WALD

Die Probenahme im Feld (Geinberg, Oberösterreich) unterschied sich von der im Feld, da die Anwendung mit der Acrylglas-Vitrine aus praktischen Gründen nicht möglich war. Es kamen zwar zwei Pumpen zum Einsatz, jedoch wurden beide am Anfang des Systems platziert. Die von einem Aktivkohlefilter gereinigte Umgebungsluft wurde durch einen PET-Bratenschlauch (Toppits[®] Bratenschlauch, 3 m) gedrückt, in dem sich ein Fichtenbaum, der in etwa gleich groß und alt wie die Fichten im Labor war, befand.

Der Bratenschlauch wurde im Vorhinein für 2 h bei 120 °C im Trockenschrank [58] ausgebacken, um etwaige Verunreinigungen zu entfernen. Diese mit den BVOCs des Baums angereicherte Luft wurde anschließend über ein T-Stück geteilt, ein Teil wurde an der Aktivkohle des ORBO32 Röhrchens adsorbiert und ein Teil wurde über eine Box geleitet, in der sich die digitale Nase befand, welche auch hier die Daten an einen Computer übertrug. Vor der Messung wurde das System für 10 min mit gereinigter Luft gespült, welche über den Aktivkohlefilter geleitet worden war. In **Abb. 13** ist die BVOC-Probenahme im Wald schematisch dargestellt.

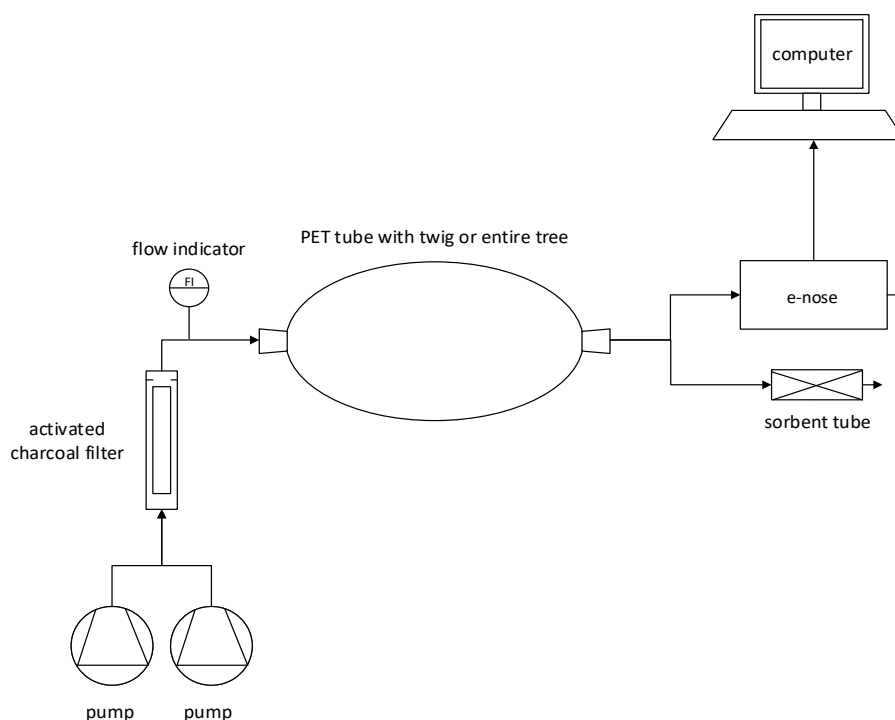


Abb. 13. BVOC-Adsorption im Wald. Die vorgereinigte Luft wird mit Membranpumpen durch einen PET-Schlauch, in dem sich die Fichte befindet, gedrückt. Das ORBO32-Aktivkohleröhrchen adsorbiert die BVOCs, die sich in der Luft anreichern.

2.2.3 ANWENDUNG FÜR DIE 3D-MODELLIERUNG

Angelehnt an „Pilot Study of 3D Spatial Distribution of α -Pinen emitted by Norway Spruce“ von Stríbrská et al. [60] wurde für die 3D-Modellierung eine etwa 6 m hohe Fichte aus einem Stück Mischwald in Steinhaus bei Wels, Oberösterreich, ausgewählt, deren Zugänglichkeit gut gewährleistet war. Die BVOC-Adsorption wurden auf Höhen von 2 m, 4 m, und 6 m sowie in den Abständen von 1 m, 1,5 m und 2 m ($n=3$) in allen Himmelsrichtungen durchgeführt, was insgesamt 36 Messpunkte bzw. 108 Messungen ergab (**Abb. 14**).

Es wurde ein Gerüst gebaut, welches die Membranpumpen, Silikonschläuche sowie die ORBO32-Röhrchen stützte. Es wurde darauf geachtet, die Schlauchlängen sowie die Förderhöhen der Pumpen bei allen Messpunkten gleich zu halten, um die Bedingungen vergleichbar zu halten.

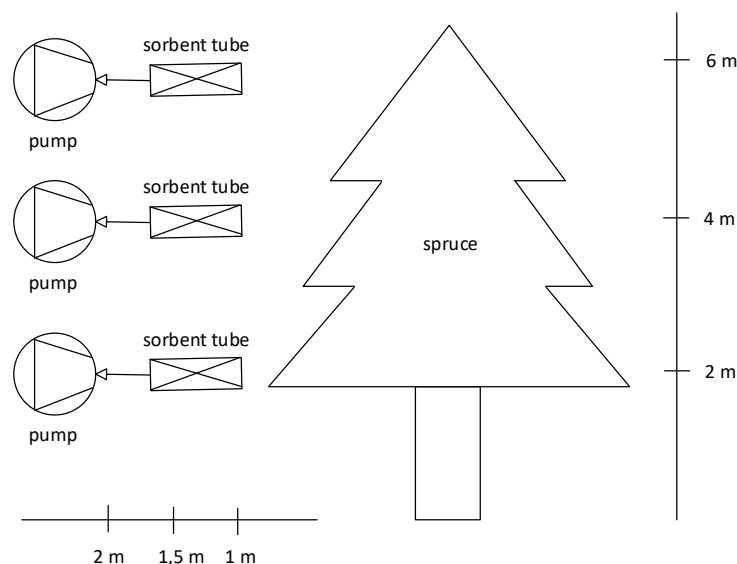


Abb. 14. BVOC-Adsorption für die 3D-Modellierung. Die mit BVOCs angereicherte Luft wird auf Höhen von 2 m, 4 m, und 6 m und in Abständen von 1 m, 1,5 m, und 2 m in allen Himmelsrichtungen mit Membranpumpen über ORBO32-Aktivkohleröhrchen gesogen.

2.3 BESTIMMUNG VON BVOCs MITTELS GCMS

2.3.1 PROBENELUIERUNG VON BVOCs

Nach der Adsorption der BVOCs an der Aktivkohle der ORBO32-Röhrchen während der Probenahme wurden die gebundenen Stoffe mittels eines organischen Eluenten desorbiert [58] und in die Flüssigphase überführt, um sie in weiterer Folge in der GC-MS Kopplung bestimmen zu können.

Im Vorhinein wurden Versuche mit verschiedenen organischen Eluenten durchgeführt, wobei sich Petroleumbenzin als am besten geeignet herausstellte. Die in den ORBO32-Aktivkohleröhrchen adsorbierten BVOCs wurden mit 1,0 mL Petroleumbenzin (VWR Chemicals, 40 ... 60 °C, PESTINORM® für Kapillar-GC-Analysen) in 100 µL-Schritten in ein Eppendorf Reaktionsgefäß eluiert und das Röhrchen mit Stickstoff (Air liquid 5.0) ausgeblasen, um Rückstände zu entfernen [59].

Anschließend wurde das Eluat in ein Mikrofläschchen (Thermo Scientific™ SureSTART™, 0,3 ml-Mikrofläschchen aus Glas mit Bördelverschluss für < 2 ml-Proben, Stufe 3 Hochleistungsanwendungen) pipettiert und mittels GC-MS analysiert.

2.3.2 GC-MS ANALYSE

Im Gaschromatographen (Shimadzu GC 2010 Plus) wurden je 3 µL Probe bei 200 °C im Splitless Mode mit dem Autosampler (Thermo Scientific, TriPlus RSH) injiziert. Der Temperaturgradient der Säule (Agilent DB 5 MS 30 m * 0,25 mm * 0,25 µm) begann bei 40 °C und wurde für 5 min gehalten. Anschließend wurde mit 6 °C min⁻¹ zuerst auf 130 °C und danach mit 15 °C min⁻¹ auf 240 °C erhitzt. Als mobile Phase diente Helium (Linde Gas, He 5.0) mit dem das Eluat bei 3 mL min⁻¹ Purge Flow und einem konstanten Fluss über die Säule geführt wurde. Die Temperatur in der Transferline zum Massenspektrometer (Shimadzu, GCMS-QP2020) betrug 200 °C und die der Ionisierungsquelle 240 °C. Die Detektion erfolgte im Scan Mode zwischen 41 und 300 m/z. Gemessen wurde der TIC-(Total Ion Count)-Flächenwert der detektierten Peaks, welcher als Maß für die Menge ab adsorbierten BVOCs diente.

Als Referenzsubstanzen kamen die Reinsubstanzen α -Pinen (SIGMA-ALDRICH, (+)- α -Pinen, 98 %), D-Limonen (SIGMA-ALDRICH, (R)-(+)-Limonene, 97 %, 98 % ee (GLC)), 3-Caren (SIGMA-ALDRICH, 3-Carene, 90 %) und cis-Verbenol (SIGMA-ALDRICH, (S)-cis-Verbenol, 95 %) zur Anwendung. Diese wurden in Petroleumbenzin in Konzentrationen von $\beta = 1 \text{ mg L}^{-1}$, 10 mg L^{-1} und 100 mg L^{-1} gelöst und mittels GC-MS gemessen. Zur Identifikation der gemessenen Analyten im BVOC-Profil der Fichte kamen der Abgleich der Retentionszeiten mit jenen der Reinsubstanzen, der Vergleich der Massenspektren mit Einträgen aus der NIST-Datenbank und die Berechnung des Kovats-Retentionsindex anhand eines n-Alkan-Standards (Supelco, C₈–C₄₀, in Dichlormethan) zum Einsatz [61, 62]. Die Berechnung der Kovats-Indizes erfolgte gemäß der Definition nach Kovats, angepasst an die verwendete temperaturprogrammierte Trennmethode mit konstanter Heizrate. Die dafür verwendete **Formel 3** basiert auf den linearen Retentionszeiten und berücksichtigt die Retentionszeit des Analyten sowie jener der benachbarten n-Alkane erlaubt so eine standardisierte Charakterisierung der Verbindungen [1].

$$I^T = 100 \times \left[\frac{t_{Ri}^T - t_{Rz}^T}{t_{R(z+1)}^T - t_{Rz}^T} + z \right] \quad (3)$$

I^T = Retentionsindex für temperaturprogrammierte Analyse mit konstanter Heizrate

t_{Ri}^T = Retentionszeit des Analyten

t_{Rz}^T = Retentionszeit des n-Alkans unmittelbar vor dem Analyten

$t_{R(z+1)}^T$ = Retentionszeit des n-Alkans unmittelbar nach dem Analyten

z = Kohlenstoffzahl des n-Alkans unmittelbar vor dem Analyten

2.4 DATENANALYSE

Die GC-MS-Files wurden nach der Messung im mzXML-Format exportiert, um eine plattformunabhängige Weiterverarbeitung und eine Verringerung der Dateigröße zu ermöglichen. Zur Auswertung wurde ein Programm in Python geschrieben, welche die mzXML-Daten einliest, sortiert und zu einem vollständigen Chromatogramm zusammenfügt. Die resultierenden Daten wurden anschließend als kompakte CSV-Datei gespeichert, was die Handhabung vereinfachte und die Datengröße im Vergleich zu den Originaldateien deutlich reduzierte. Hierzu wurden die Libraries NumPy zur numerischen Berechnung, Pyteomics zur Interpretation der mzXML-Daten, Matplotlib.pyplot zur graphischen Darstellung und scipy.signal zur automatischen Peak-Erkennung und -Integration zu Hilfe gezogen.

Zur gezielten Identifizierung und automatischen Integration, wurden die Retentionszeiten der gesuchten Peaks im Skript definiert. Die Intensitätsdaten der Total Ion Count (TIC) wurden geglättet, um Rauschen zu reduzieren und die Peak-Erkennung zu optimieren. Laut ÖNORM [63] wird der mittlere Rauschpegel im Umfeld eines Peaks ermittelt, indem der Bereich von zehn Halbwertsbreiten vor und nach dem Peak zur Berechnung herangezogen wird. Die Ergebnisse wurden anschließend in übersichtlicher Form als CSV-Datei exportiert, um die Weiterverarbeitung zu erleichtern. Die Daten der Messungen im Labor sowie im Wald zur Bestimmung des typischen BVOC-Profiles der Fichte dienten als Grundlage für Hypothesentests (t-Tests) in Microsoft Excel (**Kapitel 2.4.1**), sowie für statistische Modelle wie LDA (Lineare Diskriminantenanalyse), SVM (Support Vector Machines) und Random Forest in Python (**Kapitel 2.4.2**), um die Ergebnisse zusätzlich zu validieren. Die Daten der Probenahmen für die 3D-Modellierung wurden direkt in Python verarbeitet und visualisiert (**Kapitel 2.5**)

2.4.1 STATISTISCHE AUSWERTUNG MIT MICROSOFT EXCEL

Zuerst wurden die absoluten Peakflächen der GC-MS-Messungen (**Tab. 4**) entsprechend den Klassen (Dürrestress, Staunässestress, gesund Labor und gesund Feld) geordnet. Anschließend wurden aus diesen Werten und deren Summen die relativen Anteile der einzelnen Peakflächen an der Gesamtfläche berechnet. Dies war von Bedeutung, da die Fichten aufgrund von äußeren Einflüssen sowie unterschiedlicher Nadelmassen abweichende absolute Mengen an BVOCs ausstießen und die absoluten Flächenwerte somit nicht direkt miteinander verglichen werden konnten. Auf Basis dieser Daten wurden dann mit der Funktion T.TEST unabhängige, zweiseitige Student's t-Tests mit gleichen Varianzen mit den Daten der verschiedenen Klassen durchgeführt. Damit wurde versucht zu validieren, dass sich der (absolute) Ausstoß und die Zusammensetzung dieser BVOC-Emissionen von gesunden und gestressten Fichten unterschieden. Da das Signifikanzniveau (α) mit 0,05 festgelegt wurde, signalisierte ein $p\text{-Wert} \leq 0,05$ einen statistisch signifikanten Unterschied zwischen zwei Gruppen. Zusätzlich wurden die 95-prozentigen Konfidenzintervalle mit der Funktion CONFIDENCE.T berechnet. Diese geben den Bereich an, in dem der wahre Mittelwert der Population mit 95 -prozentiger Sicherheit liegt, und liefern somit eine zusätzliche quantitative Einschätzung der Unsicherheit der gemessenen Unterschiede.

2.4.2 STATISTISCHE AUSWERTUNG MIT PYTHON

Für weiterführende Klassifikationsanalysen wurden die Daten als CSV exportiert und in Python weiterverarbeitet. Die Daten wurden zuerst eingelesen und anschließend wahlweise in Prozentwerte umgerechnet oder mittels Min-Max-Normalisierung skaliert. Die im nächsten Schritt durchgeführte Lineare Diskriminantenanalyse (LDA) reduzierte die Informationen auf zwei Hauptkomponenten und die eigentliche Klassifikation erfolgte mittels eines Random-Forest-Klassifikators und einer Support Vector Machine (SVM). Zur Bewertung der Ergebnisse wurden die Accuracy, der F1-Score und die Wahrheitsmatrizen ausgegeben und interpretiert. Die Accuracy gibt an, wie viele Messungen insgesamt korrekt klassifiziert werden können. Der F1-Score zeigt den Zusammenhang zwischen Präzision, also Genauigkeit der Vorhersagen, und Recall, also die Vollständigkeit der Klassenerfassung. Die Wahrheitsmatrizen stellen konkret graphisch dar, welche Klassen richtig oder falsch zugeordnet wurden.

2.5 BILDGEBENDES VERFAHREN MITTELS 3D MODELLIERUNG

Um die gewonnenen Daten über die räumliche Ausbreitung der BVOCs abzubilden, wurde ein bildgebendes Verfahren in Form eines 3D-Modells entwickelt. Dieses Python-Programm nutzt die Bibliothek *PyVista* zur geometrischen Konstruktion und Visualisierung. Zunächst wurden die Bestandteile des Baumes – ein Zylinder als Stamm und ein Kegel als Krone – modelliert, wobei Parameter wie Stammhöhe und Kronenradius festgelegt wurden.

Zur Darstellung der räumlichen BVOC-Verteilung wurden konzentrische Kegelschalen um die Baumkrone gelegt, die die verschiedenen Messdistanzen (1 m, 1,5 m, 2 m) sowie die Höhen (2 m, 4 m, 6 m), in denen die Proben entnommen worden waren, repräsentierten. Die durch die GC-MS-Messungen ermittelten Peakflächen der BVOCs, wurden anschließend manuell in das Skript eingefügt (Angabe von Höhe, Entfernung und Himmelsrichtung). Zur besseren Verständlichkeit und Visualisierung wurde eine Normalisierung der Messwerte vorgenommen. Die Farbskala reicht dabei von 0 (Minimum) bis 1 (Maximum).

3 ERGEBNISSE

Die vorliegende Arbeit untersuchte die BVOC-Profile gesunder und gestresster Fichten. Dazu wurden im Labor und im Feld Messdaten erhoben, diese statistisch in Excel ausgewertet und mit Machine-Learning-Methoden (LDA, RF und SVM) klassifiziert. Ergänzend wurde ein 3D-Modell der BVOC-Ausbreitung erstellt. Die Ergebnisse bilden eine Grundlage für ein Gassensorsystem, das künftig im Wald eingesetzt werden kann, um Baumstress schnell und zuverlässig zu detektieren.

3.1 BVOC-PROFIL DER FICHTE

In den Chromatogrammen der GC-MS Analyse der Fichten wurden die Peaks von 20 chemischen Verbindungen identifiziert, welche in Bezug auf diese Forschung von Relevanz sein könnten. Um Verunreinigungen durch Material und Umwelteinflüsse bestmöglich auszuschließen, wurden Blindproben in die Bewertungen miteinbezogen.

3.1.1 QUALITATIVE UNTERSUCHUNG DER BVOCS

In **Tab. 4.** sind die detektierten chemischen Verbindungen aufgelistet. Die Spalte „Wahrscheinlichkeit (%)“ bezieht sich auf die Wahrscheinlichkeit, mit der es sich bei den detektierten Peaks um die genannten Stoffe handelt. Diese wurde aus der Software der GC-MS übernommen und berechnet sich aus der Übereinstimmung der Massenspektren mit jenen der im System hinterlegten Datenbank (NIST). Die Validierung erfolgte mittels Berechnung und Vergleich der Retentionsindizes der detektierten Peaks und jenen aus der NIST sowie durch Abgleich mit Literatur.

Tab. 4. Detektierte Verbindungen mit ihren Retentionszeiten, der CAS-Nummer [64], der Stoffgruppe (Art), der Wahrscheinlichkeit der richtigen Benennung in % (P) laut NIST, den Retentions-Indizes laut NIST und den berechneten Retentions-Indizes laut Kováts

Name	RT (min)	CAS	Art	P (%)	Ret.-Index berechnet	Ret.-Index (NIST)
4-Methylheptan	4,14	589-53-7	Alkane	83	755	752
3-Ethylhexan	4,66	619-99-8	Alkane	90	778	770
2,4-Dimethylheptan	5,20	2213-23-2	Alkane	93	800	788
3,4,5-Trimethylheptan	5,67	20278-89-1	Alkane	93	813	823
4,4-Dimethylheptan	5,95	1068-19-5	Alkane	92	821	831
2,4-Dimethyl-1-Heptene	6,64	19549-87-2	Alkene	97	840	819
1-Octen-3,4-dimethyl	7,20	56728-11-1	Alkene	88	855	852
4-Methyloctan	7,49	2216-34-4	Alkane	97	863	852
α -Pinen	9,86	80-56-8	Monoterpene	97	931	948
Camphen	10,41	79-92-5	Monoterpene	95	948	943
β -Pinen	11,33	127-91-3	Monoterpene	97	975	943
3-Caren	12,35	13466-78-9	Monoterpene	95	1007	948
2,6-Dimethylnonan	12,48	17302-28-2	Alkane	92	1011	986
D-Limonen	13,01	5989-27-5	Monoterpene	90	1029	1018
3,6-Dimethyldecan	13,78	17312-53-7	Alkane	93	1055	1086
3,7-Dimethyldecan	13,94	17312-54-8	Alkane	93	1061	1086
1-Octanol, 3,7-dimethyl	14,38	106-21-8	Alkohole	88	1076	1130
1-Octanol, 2,7-dimethyl	14,50	15250-22-3	Alkohole	88	1080	1130
cis-Verbenol	16,21	1820-09-3	Terpenalkohole	97	1142	1136
5-Isobutylnonan	19,59	62185-53-9	Alkane	97	1175	1185

Zur Bestimmung der Retentionsindizes wurde ein n-Alkan-Standard (C₈–C₂₀) vermessen, und die so erhaltenen Retentionszeiten dienten als Referenz zur Berechnung der Kováts-Indizes der Peaks. Das Chromatogramm diesen Standards kann in **Abb. 15** erkannt werden.

Die x-Achse des Chromatogramms zeigt die Retentionszeit in Minuten, also die Zeit, die eine Verbindung benötigt, um die Säule zu durchlaufen und den Detektor, in diesem Fall das Massenspektrometer, zu erreichen. Die y-Achse stellt die Signalintensität in TIC (Total Ion Count) dar, die proportional zur detektierten Menge der Verbindung ist.

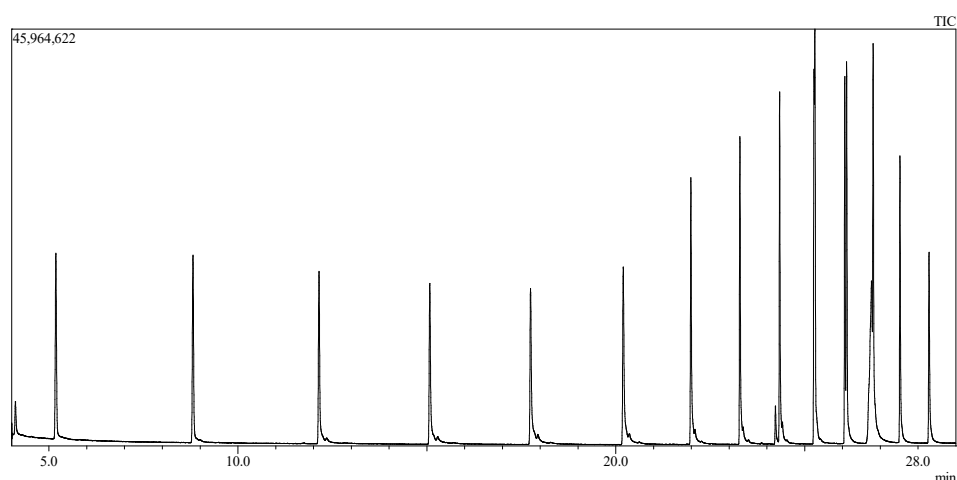


Abb. 15. GC-MS-Chromatogramm des n-Alkan-Standards mit Peaks C₈ - C₂₀.

Im Vergleich dazu zeigt **Abb. 16** ein exemplarisches GC-MS-Chromatogramm einer beprobten Fichte. Hier sind die charakteristischen Peaks der detektierten BVOCs zu sehen, wie sie in **Tab. 4** aufgelistet sind. Neben den Peaks der typischen Monoterpene wie α -Pinen (Ret. Zeit 9,86 min), β -Pinen (Ret. Zeit 11,33 min) oder D-Limonen (Ret. Zeit 13,01 min), treten auch kleinere Peaks weiterer identifizierter Substanzen auf.

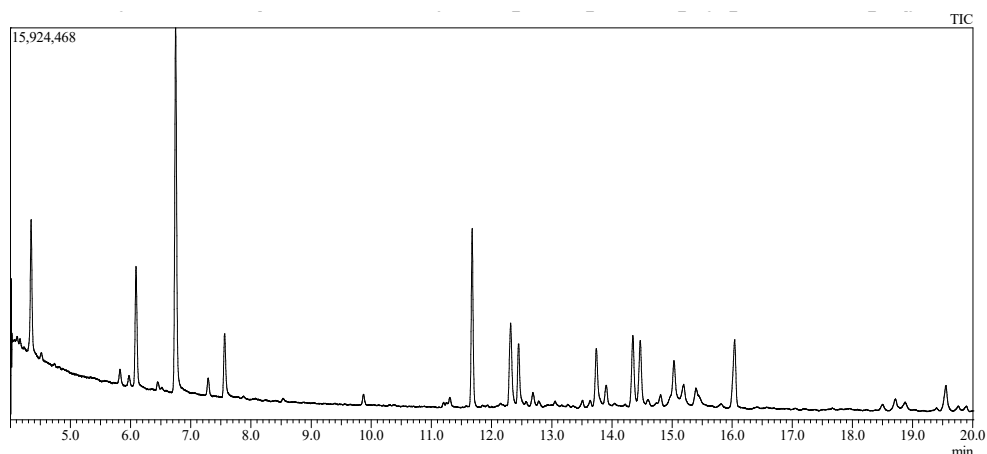


Abb. 16. Exemplarisches GC-MS-Chromatogramm einer beprobten Fichte mit den typischen Peaks der Monoterpene, Alkane und Alkene sowie den Peaks des Lösungsmittel (Petroleumbenzin)

Hierbei ist anzumerken, dass eine eindeutige Identifizierung der Substanzen, selbst unter Berücksichtigung der Retentionsindizes (RI), nicht in allen Fällen möglich war. Es wurde jedoch darauf geachtet, die Abweichung zwischen dem RI des detektierten Peaks und dem der referenzierten Substanz so gering wie möglich zu halten, um die Wahrscheinlichkeit einer korrekten Zuordnung zu erhöhen.

Dennoch ist für eine verlässliche Identifizierung ein Abgleich mit den Massenspektren von Reinsubstanzen erforderlich. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit exemplarisch für α -Pinen, 3-Caren, D-Limonen und cis-Verbenol durchgeführt (**Abb. 17**). Allerdings kann nicht davon ausgegangen werden, dass alle identifizierten Substanzen tatsächlich auch Teil des BVOC-Profiles der Fichte sind. Besonders die am Anfang der Tabelle angeführten Alkane und Alkene gelten als untypisch für Fichtenemissionen und könnten aus der Umgebung, dem Lösungsmittel oder dem Analysesystem stammen. Auch cis-Verbenol wird nicht von Bäumen synthetisiert; es ist Bestandteil des Aggregationspheromons des Borkenkäfers, stammt also mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der Waldumgebung.

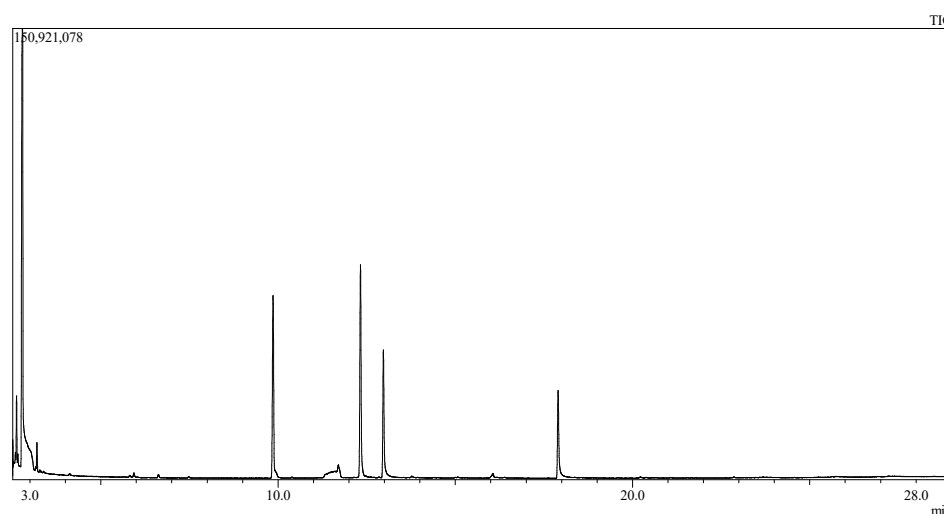


Abb. 17. GC-MS-Chromatogramm des Terpenstandards aus α -Pinen (Retentionszeit 9,86 min), 3-Caren (12,35 min), D-Limonen (13,01 min) und cis-Verbenol (16,21 min)

Dies deutet darauf hin, dass selbst durch Vorsichtsmaßnahmen, wie einen Einsatz von Aktivkohlefiltern und Blindproben, eine Kontamination durch Umweltfaktoren oder durch das verwendete Material nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

3.2 STATISTISCHE ANALYSE DES BVOC-PROFILS

3.2.1 EINFACHE STATISTISCHE ANALYSE

Die Peakflächen der GC-MS-Messungen wurden mit Python integriert, exportiert und anschließend in Microsoft Excel statistisch ausgewertet. Dabei wurden Kennwerte wie Mittelwert, Standardabweichung sowie die relativen Anteile der einzelnen Peakflächen an der Gesamt-Peakfläche berechnet. Zudem kam die Funktion **T.TEST** zur Durchführung des unabhängigen, zweiseitigen Student's t-Tests mit gleichen Varianzen zum Einsatz. Ein Unterschied wurde als statistisch signifikant betrachtet, wenn der durch Durchführung des t-Tests generierte p-Wert kleiner als 0,05 war. Für die grafische Darstellung der Ergebnisse wurden mit der Funktion **CONFIDENCE.T** zusätzlich 95-prozentige Konfidenzintervalle berechnet, denn nicht überlappende Intervalle stützen die Interpretation statistisch signifikanter Unterschiede. Auf diese Weise konnte ein vollständiges BVOC-Profil der Fichte unter verschiedenen Bedingungen erstellt werden.

Mittels des Student's t-Test ließ sich nur bei der absoluten Peakfläche von 2,6-Dimethylnonan ein signifikanter Unterschied ($p\text{-Wert} \leq 0,05$) zwischen Fichten unter Dürrestress und solchen unter Stress durch Staunässe nachweisen (siehe Spalte 2 in **Tab. 5** und **Tab. 6**). Um die Datenbasis zu erweitern, wurden daher die Messwerte der Klassen „Stress durch Dürre“ und „Stress durch Staunässe“ zu einer gemeinsamen Klasse „Stress“ zusammengefasst.

Tab. 5 gibt einen vollständigen Überblick über die berechneten p-Werte der Klassenvergleiche Stress Dürre ($n = 6$) / Stress Staunässe ($n = 6$), gesund Feld ($n = 12$) / gesund Labor ($n = 12$), gesund Labor / Stress und gesund Feld / Stress ($n = 12$) für alle 20 untersuchten BVOCs. Ergänzend dazu zeigt **Tab. 6** die p-Werte für die relativen Peakflächenanteile der einzelnen Stoffe. Auch hier wurden die Gruppenvergleiche durchgeführt, um Unterschiede in der Zusammensetzung der BVOC-Profile unter den jeweiligen Bedingungen zu bewerten.

Tab. 5. *p*-Werte der Vergleiche von absoluten Peakflächen zwischen verschiedenen Klassen: Stress Dürre (*n* = 6) / Stress Staunässe (*n* = 6), gesund Feld (*n* = 12) / gesund Labor (*n* = 12), gesund Labor / Stress und gesund Feld / Stress (*n* = 12); signifikante *p*-Werte (*p* ≤ 0,05) sind grün gefärbt. Nicht alle Verbindungen konnten in allen Proben in signifikantem Ausmaß nachgewiesen werden, wodurch einige Werte in der Tabelle mit dem Symbol * ersetzt sind.

Name	Stress Dürre / Stress Staunässe	gesund Feld / gesund Labor	gesund Labor / Stress	gesund Feld / Stress
4-Methylheptan	7,25E-01	8,37E-06	9,32E-01	5,01E-05
3-Ethylhexan	4,59E-01	3,23E-04	3,01E-02	3,43E-04
2,4-Dimethylheptan	1,08E-01	9,32E-05	2,39E-01	8,79E-06
3,4,5-Trimethylheptan	2,45E-01	4,29E-09	1,45E-01	2,59E-04
4,4-Dimethylheptan	2,32E-01	3,95E-06	6,53E-01	6,88E-05
2,4-Dimethyl-1-Hepten	2,81E-01	1,74E-08	3,44E-03	8,56E-07
1-Octen-3,4-dimethyl	2,32E-01	1,21E-07	6,89E-02	2,50E-04
4-Methyloctan	2,40E-01	2,95E-08	3,79E-03	3,47E-05
α-Pinen	1,66E-01	5,95E-03	7,41E-01	1,04E-02
Camphen	8,85E-01	6,40E-03	3,78E-01	4,18E-03
β-Pinen	5,10E-02	4,40E-03	5,52E-01	7,80E-03
3-Caren	1,55E-01	4,78E-03	2,69E-02	1,02E-03
2,6-Dimethylnonan	2,15E-02	8,98E-04	9,96E-04	5,10E-05
D-Limonen	*	4,16E-04	*	*
3,6-Dimethyldecan	2,22E-01	1,88E-03	1,84E-02	5,25E-04
3,7-Dimethyldecan	7,05E-01	6,28E-04	9,90E-03	1,07E-04
1-Octanol, 3,7-dimethyl	2,66E-01	8,29E-03	1,39E-03	4,18E-04
1-Octanol, 2,7-dimethyl	3,40E-01	1,10E-03	8,15E-05	3,20E-05
cis-Verbenol	*	*	*	*
5-Isobutylnonan	8,02E-01	2,53E-03	1,16E-01	1,38E-03

Tab. 6. *p*-Werte der Vergleiche von relativen Peakflächenanteilen zwischen verschiedenen Klassen: Stress Dürre (*n* = 6) / Stress Staunässe (*n* = 6), gesund Feld (*n* = 12) / gesund Labor (*n* = 12), gesund Labor / Stress und gesund Feld / Stress (*n* = 12); signifikante *p*-Werte ($p \leq 0,05$) sind grün gefärbt. Nicht alle Verbindungen konnten in allen Proben in signifikantem Ausmaß nachgewiesen werden, wodurch einige Werte in der Tabelle mit dem Symbol * ersetzt sind.

Name	Stress Dürre / Stress Staunässe	gesund Feld / gesund Labor	gesund Labor / Stress	gesund Feld / Stress
4-Methylheptan	1,00E-01	5,09E-01	3,35E-01	5,76E-02
3-Ethylhexan	1,29E-01	3,56E-04	7,49E-02	1,45E-09
2,4-Dimethylheptan	3,52E-01	1,45E-01	4,31E-01	3,12E-01
3,4,5-Trimethylheptan	8,19E-01	1,26E-01	2,78E-02	5,92E-03
4,4-Dimethylheptan	5,64E-01	1,09E-02	3,50E-02	9,57E-05
2,4-Dimethyl-1-Hepten	2,98E-01	1,51E-15	1,82E-04	4,07E-05
1-Octen-3,4-dimethyl	3,99E-01	8,24E-01	1,63E-02	5,83E-03
4-Methyloctan	2,35E-01	7,65E-07	1,54E-04	2,50E-01
α -Pinen	8,26E-01	3,36E-03	3,86E-01	1,43E-01
Camphen	2,40E-01	3,46E-05	4,73E-01	1,62E-03
β -Pinen	4,19E-01	5,91E-06	5,75E-01	1,31E-03
3-Caren	2,62E-01	2,75E-06	9,87E-02	1,72E-04
2,6-Dimethylnonan	1,09E-01	8,38E-07	4,74E-03	5,54E-02
D-Limonen	*	8,00E-04	*	9,00E-05
3,6-Dimethyldecan	8,44E-01	1,77E-13	5,42E-01	1,15E-03
3,7-Dimethyldecan	5,16E-01	1,30E-15	6,03E-01	7,46E-03
1-Octanol, 3,7-dimethyl	3,00E-01	1,47E-06	2,63E-03	4,70E-02
1-Octanol, 2,7-dimethyl	6,97E-01	4,10E-05	1,93E-03	9,43E-01
cis-Verbenol	*	*	*	*
5-Isobutylnonan	8,67E-01	2,44E-14	2,81E-01	2,70E-03

Die absoluten Peakflächen der BVOCs (**Abb. 18**) zeigen deutliche Unterschiede zwischen gesunden Fichten im Feld und gesunden Fichten im Labor sowie zu Fichten unter Stressbedingungen im Labor. Die p-Werte für diese Vergleiche liegen durchgehend unter 0,05 (**Tab. 5**), was darauf hinweist, dass die Umweltbedingungen im Wald einen großen Einfluss auf den BVOC-Ausstoß haben, was auch Hakola et al. bestätigten [65]. So ist der durchschnittliche absolute BVOC-Ausstoß der gesunden Fichten im Feld um etwa 262 % höher als jener der gesunden Fichten im Labor, und 279 % höher als jener der gestressten Fichten im Labor. Die 95-prozentigen Konfidenzintervalle, welche sich bei keinen der grünen und blauen Balken im Diagramm überlappen, unterstützen diese statistisch signifikanten Unterschiede. Nicht alle Verbindungen konnten in allen Proben in signifikantem Ausmaß nachgewiesen werden, wodurch einige Balken im Diagramm mit dem Symbol * ersetzt wurden.

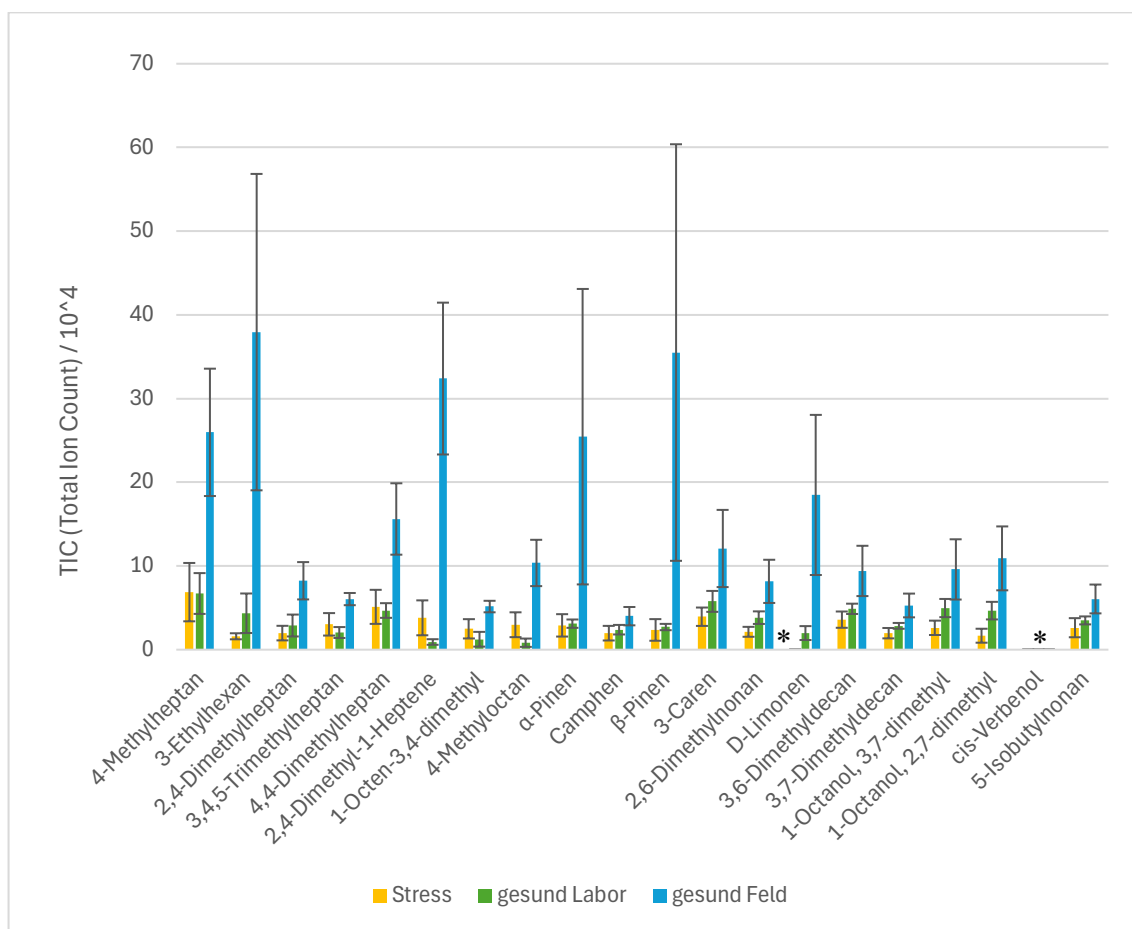


Abb. 18. absolute Peakflächen der gestressten Fichten im Labor (gelb), der gesunden Fichten im Labor (grün) und der gesunden Fichten im Feld (blau). Die Indikatoren zeigen die obere und untere Grenze bei einem Konfidenzintervall von 95 % an.

Auch der Vergleich zwischen den gesunden Fichten im Labor und den gestressten Fichten im Labor zeigt signifikante Unterschiede in den absoluten BVOC-Mengen, wie die p-Werte aus **Tab. 5** bestätigen. 3-Ethylhexan, 2,4-Dimethyl-1-Hepten, 1-Octen-3,4-dimethyl, 4-Methyloctan, 3-Caren, 2,6-Dimethylnonan, 3,6-Dimethyldecan, 3,7-Dimethyldecan, 1-Octanol 3,7-dimethyl und 1-Octanol 2,7-dimethyl unterscheiden sich in ihren Emissionsmengen signifikant ($p \leq 0,05$) zwischen den Gruppen gesund im Labor und gestresst im Labor. Diese Ergebnisse stützen die Annahme, dass Stressbedingungen den BVOC-Ausstoß der Fichten beeinflussen.

Darüber hinaus wurden die statistischen Tests nicht nur auf die absoluten Peakflächen, sondern auch auf die relativen Peakflächenanteile der BVOCs (Fingerprints) angewandt, was im Diagramm in **Abb. 19** abgebildet ist. Da Faktoren wie Nadelmasse und Baumgröße den Gesamt-BVOC-Ausstoß beeinflussen, liefern die relativen Anteile ergänzende Informationen zur Zusammensetzung der Emissionen unabhängig von der Gesamtmenge. Hier zeigen sich ebenfalls signifikante Veränderungen, was darauf hinweist, dass sich nicht nur die Menge, sondern auch das Emissionsprofil der BVOCs unter Stressbedingungen verändert.

Bei den relativen Peakflächenanteilen zeigten sich signifikante Unterschiede zwischen den Klassen. So unterscheiden sich im Vergleich „gesund Feld / gesund Labor“ der relative Anteil von 3-Ethylhexan, 4,4-Dimethylheptan, 2,4-Dimethyl-1-Hepten, 4-Methyloctan, α -Pinen, Camphen, β -Pinen, 3-Caren, 2,6-Dimethylnonan, D-Limonen, 3,6-Dimethyldecan, 3,7-Dimethyldecan, 1-Octanol 3,7-dimethyl, 1-Octanol 2,7-dimethyl sowie 5-Isobutylnonan. Im Vergleich „gesund Labor / Stress“ hingegen, konnten signifikante Unterschiede bei den relativen Peakflächenanteilen von 3,4,5-Trimethylheptan, 4,4-Dimethylheptan, 2,4-Dimethyl-1-Hepten, 1-Octen-3,4-dimethyl, 4-Methyloctan, 2,6-Dimethylnonan sowie 1-Octanol 3,7-dimethyl und 1-Octanol 2,7-dimethyl gezeigt werden.

Beim Vergleich „gesund Feld / Stress“ wurden signifikante Unterschiede bei den relativen Emissionen von 3-Ethylhexan, 3,4,5-Trimethylheptan, 4,4-Dimethylheptan, 2,4-Dimethyl-1-Hepten, 1-Octen-3,4-dimethyl, Camphen, β -Pinen, 3-Caren, D-Limonen, 3,6-Dimethyldecan, 3,7-Dimethyldecan, 1-Octanol 3,7-dimethyl sowie 5-Isobutylnonan nachgewiesen.

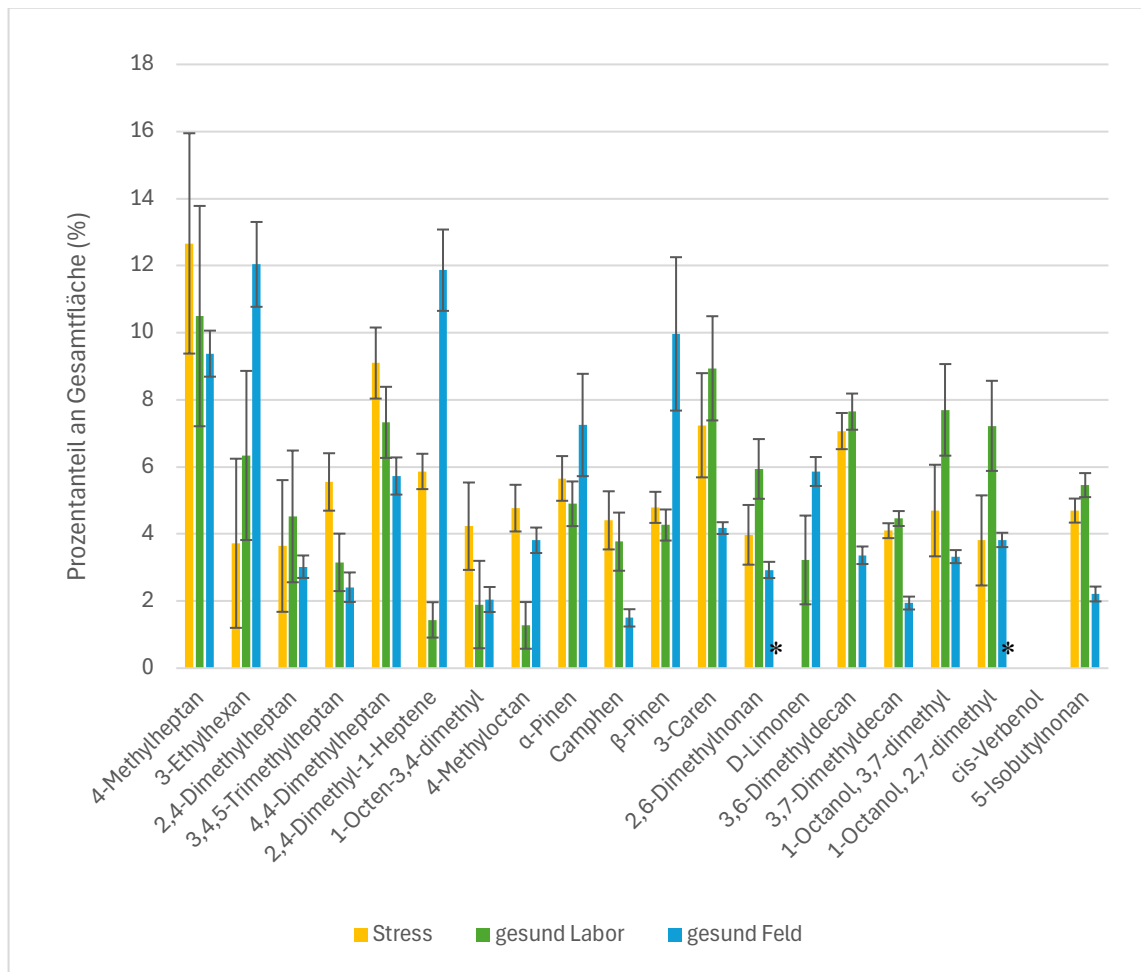


Abb. 19. Relative Peakflächenanteile der gestressten Fichten im Labor (gelb), der gesunden Fichten im Labor (grün) und der gesunden Fichten im Feld (blau). Die Indikatoren zeigen die obere und untere Grenze bei einem Konfidenzintervall von 95 % an.

Auffällig ist, dass 4,4-Dimethylheptan, 2,4-Dimethyl-1-Hepten, 4-Methyloctan, 2,6-Dimethylnonan und 1-Octanol 3,7-dimethyl in allen drei Vergleichen („gesund Feld / gesund Labor“, „gesund Labor / Stress“ und „gesund Feld / Stress“) signifikante Unterschiede aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass gerade diese BVOCs wichtige Marker für Veränderungen im BVOC-Profil und Erkennung von Stress bei Fichten sind.

Die Ergebnisse der BVOC-Untersuchungen stimmen weitgehend mit jenen anderen Publikationen überein. Besonders Terpene wie α -Pinen, β -Pinen oder 3-Caren werden in den allermeisten Studien, wie in jener von Esposito et al. [66], in den BVOC-Emissionen der Fichte nachgewiesen. Ebenso bestätigt werden konnten die Ergebnisse der Studie von Hakola et al. [65], die besagt, dass biotische und abiotische Stressoren die Zusammensetzung der Emissionen verändern können.

3.2.2 ERWEITERTE STATISTISCHE ANALYSE

Zusätzlich wurde untersucht, ob sich gesunde und gestresste Bäume mithilfe von Methoden des Machine Learnings unterscheiden lassen. Auch hierbei wurden die Klassen „Stress durch Dürre“ und „Stress durch Staunässe“ zu einer gemeinsamen Klasse „Stress“ zusammengefasst. Die Analysen erfolgten sowohl mit den absoluten Werten der Peakflächen als auch mit den relativen Anteilen der Peakflächen am gesamten Fingerprint. Insgesamt wurden 42 Datensätze ausgewertet.

In **Tab. 7** sind die Accuracy- und F1-Scores für die Klassifikationen mit Random Forest (RF) und Support Vector Machine (SVM) dargestellt. Bei der Verwendung der relativen Peakflächenanteile erreichen beide Modelle eine hohe Klassifizierungsleistung mit Accuracy-Werten von 0,88 (RF) bzw. 0,89 (SVM) und F1-Scores von 0,85 (RF) und 0,92 (SVM). Die Modelle können somit 88 % bis 89 % der Daten korrekt klassifizieren. Bei der Verwendung der absoluten Peakflächenwerte sinken die Werte etwas auf eine Accuracy von 0,78 (RF und SVM) und F1-Scores von 0,76 (RF) bzw. 0,73 (SVM).

Tab. 7. Übersicht der Klassifikationsleistung von Random Forest und Support Vector Machine bei der Unterscheidung der Fichten anhand der absoluten Peakflächenwerte und der relativen Peakflächenanteile. Die Tabelle zeigt die Accuracy sowie den F1-Score für beide Modelle und beide Datentypen.

	absolut	relativ
Random Forest Accuracy	0,78	0,88
Random Forest F1 Score	0,76	0,85
Support Vector Machine Accuracy	0,78	0,89
Support Vector Machine F1 Score	0,73	0,92

Abb. 20 und Abb. 21 zeigen die Ergebnisse der linearen Diskriminanzanalyse (LDA) zur Klassifizierung der Fichtenproben in die Gruppen gesund Feld (blau), gesund Labor (grün) und Stress (gelb). Die Analyse wurde sowohl mit den absoluten Peakflächen (**Abb. 20**) als auch mit den relativen Peakflächenanteilen (**Abb. 21**) durchgeführt. In beiden Fällen gelingt eine klare Trennung der drei Klassen, was die Eignung der LDA in Kombination mit den ausgewählten BVOC-Daten unterstreicht.

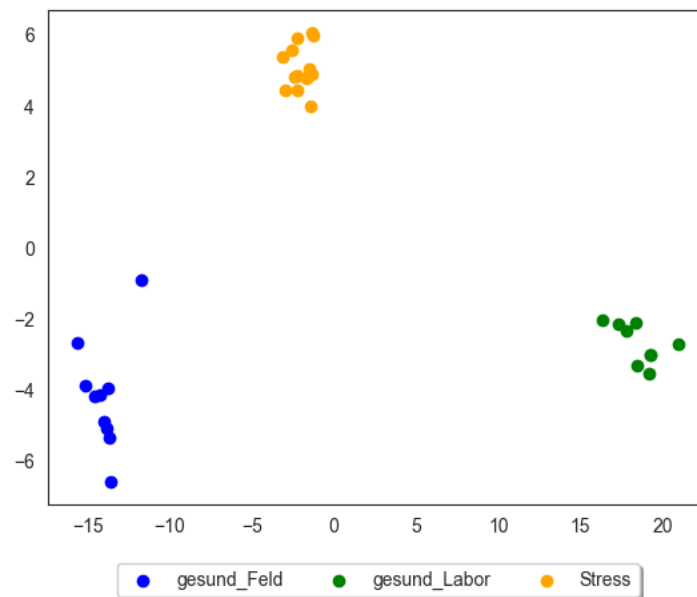


Abb. 20. Lineare Diskrimantenanalyse, kombiniert mit Support Vector Machine und Random Forest Classifier: Die Klassen gesund Feld (blau), gesund Labor (grün) und Stress (gelb) (absolute Peakflächen) können gut separiert werden.

Wie vermutet, beeinflusst die individuelle Nadelmasse auch hier die Variabilität der absoluten Peakflächen, weshalb die Analyse der relativen Peakflächenanteile (**Abb. 21**) eine schärfere Trennung der Klassen ermöglicht.

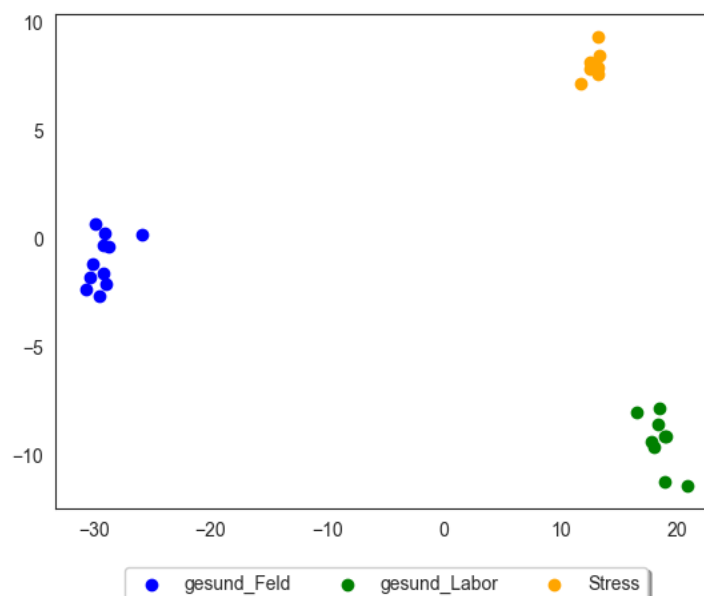


Abb. 21. Lineare Diskrimantenanalyse, kombiniert mit Support Vector Machine und Random Forest Classifier: Die Klassen gesund Feld (blau), gesund Labor (grün) und Stress (gelb) (relative Peakflächenanteile) können gut separiert werden.

Die zugehörigen Wahrheitsmatrizen in **Abb. 22** (absolute Peakflächen) und **Abb. 23** (relative Peakflächenanteile) veranschaulichen die Genauigkeit der Klassenzuordnung durch die verwendeten Machine-Learning-Modelle RF und SVM. Die Modelle weisen bei den relativen Daten eine höhere Klassifikationsgenauigkeit auf als bei den absoluten Peakflächen, was auf individuelle Unterschiede in der Nadelmasse zurückgeführt werden könnte. Insgesamt bestätigen die Wahrheitsmatrizen die gute Separierbarkeit der Klassen und die Zuverlässigkeit der Ergebnisse.

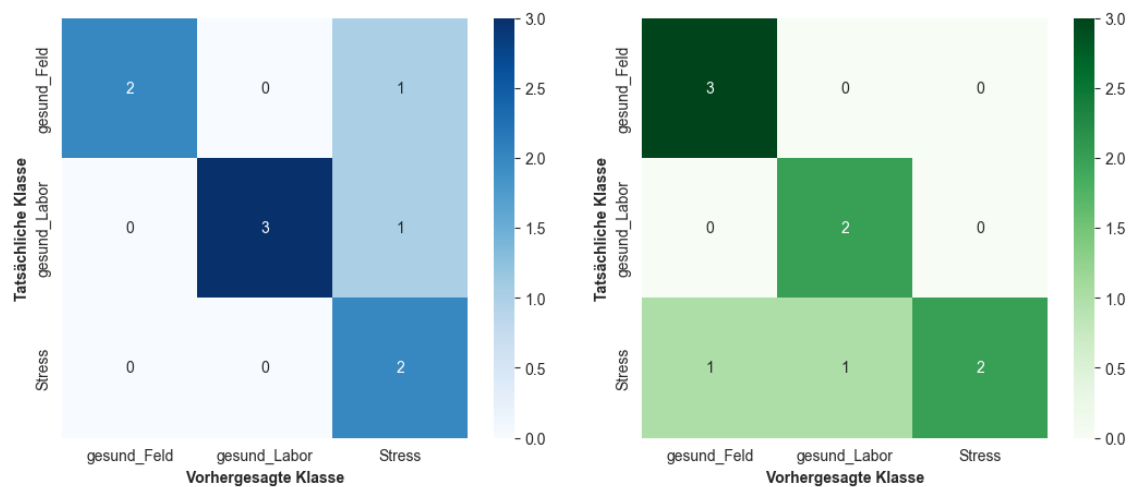


Abb. 22. Wahrheitsmatrizen des Random Forest und der Support Vector Machine (absolute Peakflächen)

Die Wahrheitsmatrizen in **Abb. 23** zeigen, dass die Modelle die Klassen bei den relativen Peakflächen genauer zuordnen als bei den absoluten Peakflächen in **Abb. 22**.

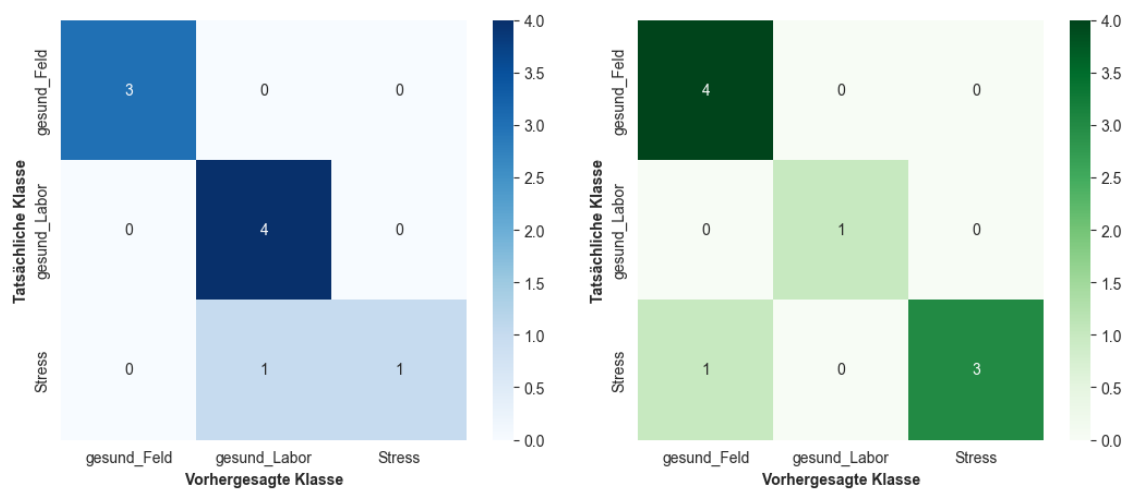


Abb. 23. Wahrheitsmatrizen des Random Forest und der Support Vector Machine (relative Peakflächenanteile)

3.3 3D-MODELLIERUNG DES BVOC-PROFILS

Zur besseren Visualisierung der Ergebnisse der BVOC-Probenahmen der freistehenden Fichte wurde eine 3D-Modellierung der Emissionen des Baumes erstellt. Dies wurde durch ein Python-Programm ermöglicht, welches die Bibliothek PyVista nutzt. Grundlage bildeten die mittels GC-MS gemessenen Total Ion Count (TIC)-Peakflächen der Terpene α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren, Camphen und D-Limonen. Die Peakflächen wurden für jede Verbindung integriert, summiert und anschließend min-max-normalisiert (Wertebereich 0 – 1), um Unterschiede in der Verteilung besser darzustellen. Die Normalisierung erfolgte jeweils verbindungsspezifisch, sodass die dargestellten Werte nicht direkt zwischen den einzelnen Substanzen verglichen werden können. Um Überlagerungen zu vermeiden, werden die einzelnen „Schalen“ (1 m, 1,5 m und 2 m Abstand vom Stamm) getrennt abgebildet.

In **Abb. 24** kann die BVOC-Ausbreitung im Abstand von 1 m um den Baum erkannt werden. Hier stehen die gelben und orangen Flächen für eine hohe gemessene Konzentration in der Luft. Besonders im Süden und Osten sind die Emissionen hoch. Die normalisierten Werte der Messungen sind in der Abbildung eingetragen.

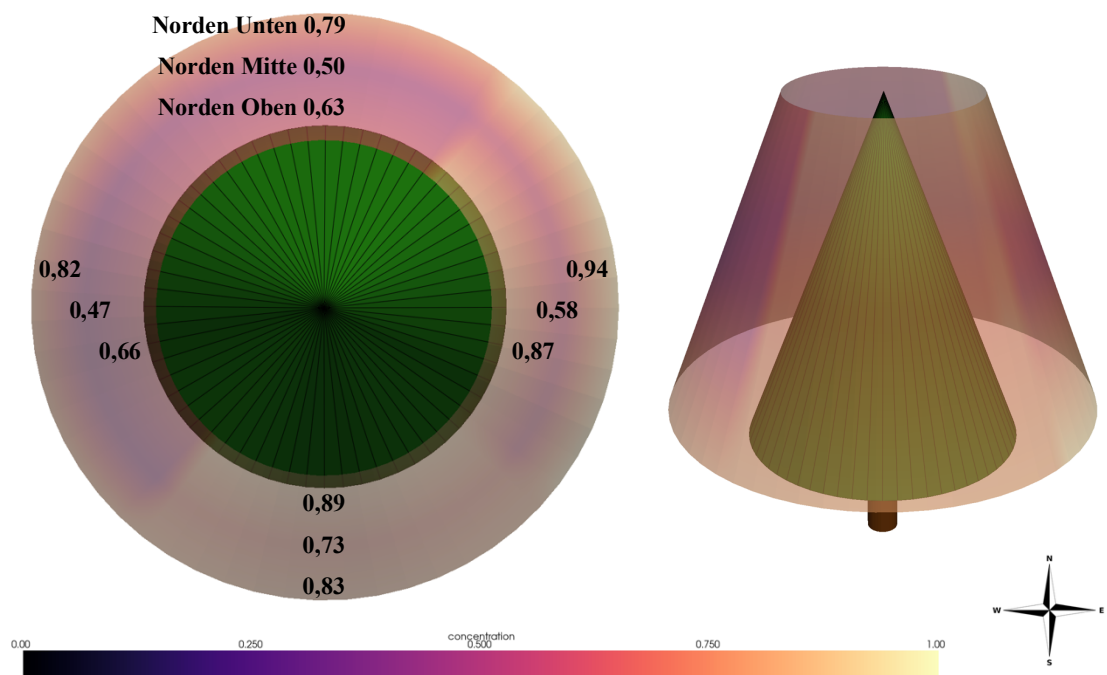


Abb. 24. 3D-Modellierung der BVOC-Emissionen der gesunden Fichte im Feld: die 1 m - Schale um den Baum zeigt hohe Konzentrationen an BVOCs besonders im Süden und Osten

Bemerkenswert ist, dass beim 1 m-Ring die höchsten Konzentrationen in Bodennähe gemessen wurden. Da die Messungen am Vormittag durchgeführt wurden, könnte dies dadurch erklärt werden, dass die vertikale Durchmischung in der bodennahen Luftschicht geringer ist als später am Tag, was Xiao-Bing Li et al. bestätigen konnten [67].

Im Gegensatz dazu stehen die BVOC-Emissionen (vgl. **Abb. 25**) der Messungen im Abstand von 1,5 m, die deutlich geringer ausfallen als jene im Abstand von 1 m. Auffällig ist, dass die gemessenen Konzentrationen in 1,5 m Entfernung über alle Höhenstufen und Himmelsrichtungen hinweg insgesamt niedrig bleiben. Eine mögliche Ursache dafür könnten die zum Zeitpunkt der Messung herrschenden Temperaturen und Windbedingungen sein.

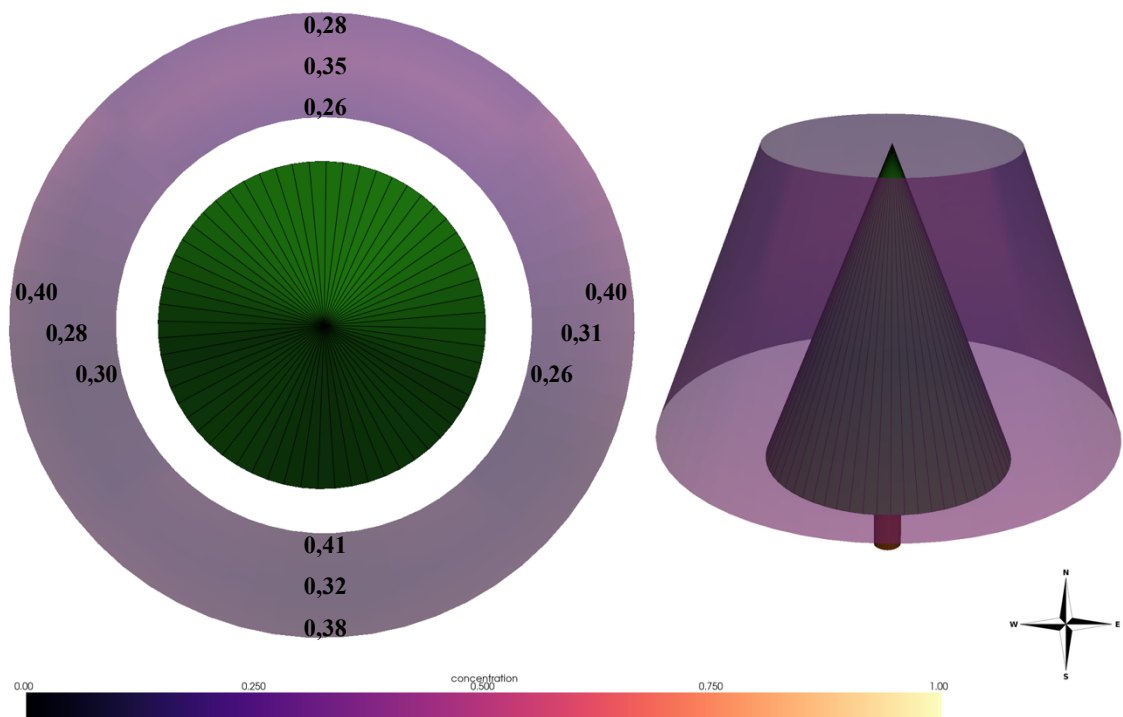


Abb. 25. 3D-Modellierung der BVOC-Emissionen der gesunden Fichte im Feld: die 1,5 m - Schale um den Baum zeigt niedrige Konzentrationen an BVOCs in allen Richtungen

In der folgenden **Abb. 26** sind die Messungen im Abstand von 2 m dargestellt, bei denen wieder leicht erhöhte Konzentrationen zu erkennen sind, insbesondere im Westen und Norden. Dies deutet darauf hin, dass die Verteilung der VOCs über größere Distanzen und längere Zeiträume hinweg stark schwanken kann. Ein möglicher Einflussfaktor ist der Wind, denn bei stärkerem Wind könnten die Emissionen weiter transportiert werden, während sie bei Windstille rascher zerfallen oder sich in Bodennähe anreichern, was auch Zhand et al. [68] in einer Studie untersuchten.

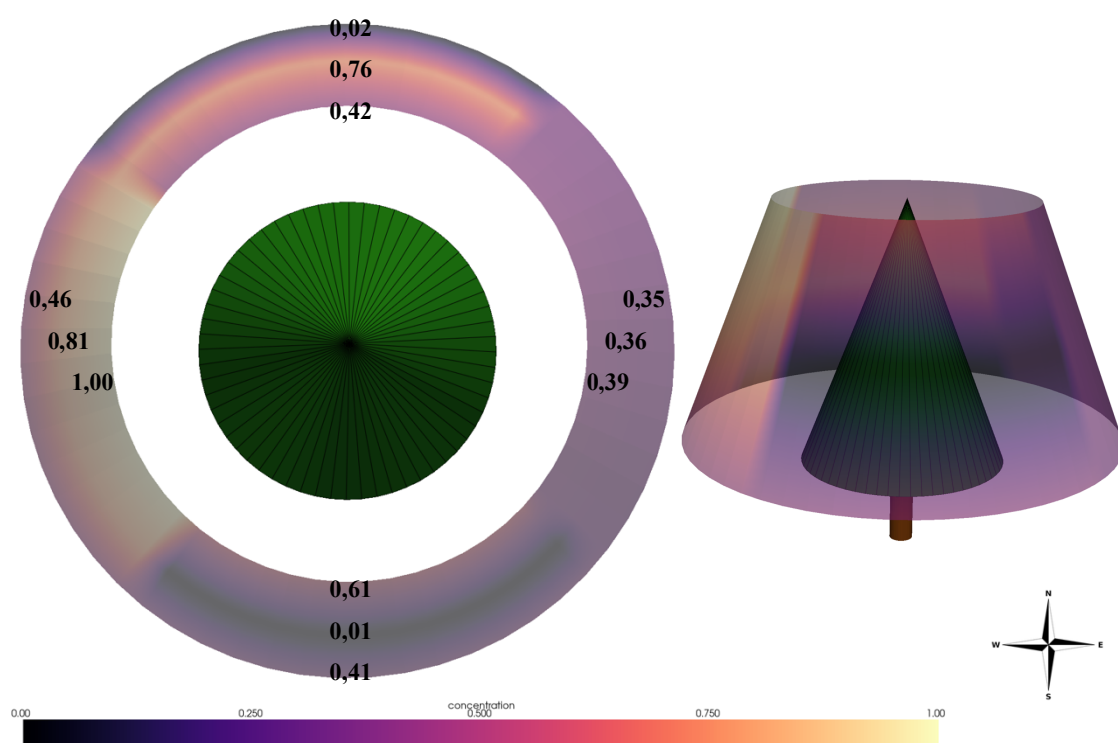


Abb. 26. 3D-Modellierung der BVOC-Emissionen der gesunden Fichte im Feld: die 2 m - Schale um den Baum zeigt hohe Konzentrationen an BVOCs

Es ist sichtbar, dass die Ausbreitung der BVOCs in den Himmelsrichtungen unregelmäßig auftritt, was auf die Asymmetrie des Baumes zurückzuführen sein könnte. Beim 1 m-Ring wurde im Süden und Osten eine höhere Konzentration gemessen, wo auch deutlich mehr Nadelmasse vorhanden war, während beim 2 m-Ring im Norden und Westen höhere Werte auftraten. Möglicherweise stammen die meisten BVOC-Emissionen aus der Nähe des Stammes, ähnlich wie in „Pilot Study of 3D Spatial Distribution of α -Pinen emitted by Norway Spruce“ von Stríbrská et al., die nur den Stamm untersuchten [60].

Um diese Zusammenhänge besser zu verstehen, wären weiterführende Korrelationsanalysen zwischen BVOC-Ausstoß und Einflussgrößen wie lokale Nadelmasse, Windgeschwindigkeit, Temperatur und Luftfeuchte notwendig.

Einen Überblick über die tatsächlich gemessenen absoluten Emissionsmengen bietet **Abb. 27**. Daraus geht hervor, dass 3-Caren das flächenmäßig dominierende Terpen darstellt, gefolgt von α -Pinen. Dies bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, dass auch die höchsten Konzentrationen von 3-Caren am Standort vorhanden waren, da nicht direkt von TIC-Fläche des Chromatogramms auf die absolute Konzentration geschlossen werden kann.

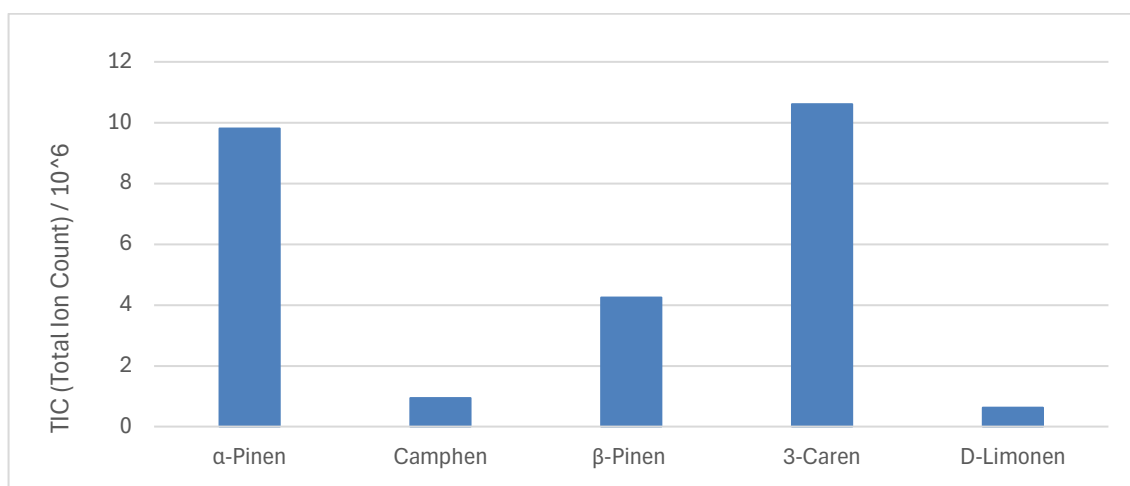


Abb. 27. Vergleich der Total Ion Counts der BVOCs α -Pinen, Camphen, β -Pinen, 3-Caren und D-Limonen der Fichte im Feld

Abb. 28 zeigt die räumliche Verteilung der Emissionen von α -Pinen (links) und β -Pinen (rechts) der Fichte im Feld. Die Min-Max-normalisierten Werte der α -Pinen- und β -Pinen-Messungen sind in **Tab. 8** zu finden. Zur besseren Orientierung wurden einmalig exemplarische Positionen der Messungen markiert. In beiden Fällen treten ähnliche räumliche Verteilungsmuster auf. Erhöhte Konzentrationen finden sich in der äußeren Zone, insbesondere im Norden und Westen, während im inneren Ring vor allem im Osten und Süden höhere Werte gemessen wurden. Die Ursachen könnten etwa Windrichtung und -geschwindigkeit [68] oder die Asymmetrie des Baumes sein.

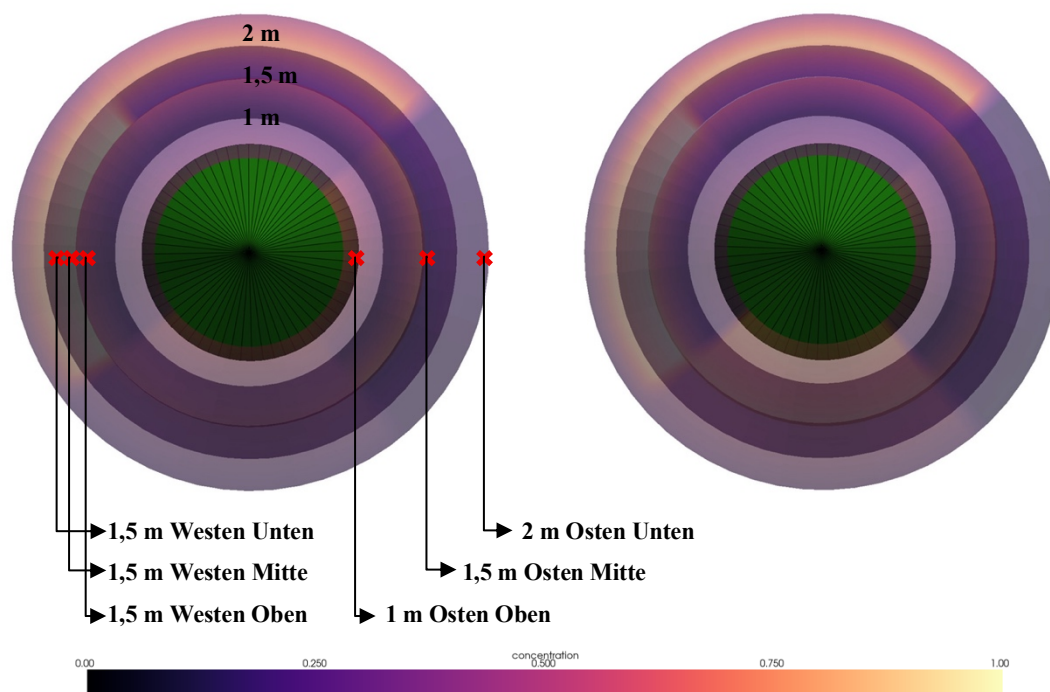


Abb. 28. Ausbreitung von BVOC-Emissionen: α -Pinen (links) und β -Pinen (rechts) der gesunden Fichte im Feld in den Abständen 1 m, 1,5 m und 2 m und den Höhen 2 m, 4 m und 6 m in allen Himmelsrichtungen

Tab. 8 zeigt die korrespondierenden Werte der Emissionen von α -Pinen und β -Pinen, welche durch Min-Max-Normalisierung skaliert wurden.

Tab. 8. Min-Max-normalisierte Werte der Emissionen der BVOCs α -Pinen und β -Pinen in Abhängigkeit von Himmelsrichtung (Norden, Osten, Süden, Westen), Abstand (1 m, 1,5 m, 2 m) und Höhe (Unten = 2 m, Mitte = 4 m, Oben = 6 m)

	α -Pinen			β -Pinen		
	1 m	1,5 m	2 m	1 m	1,5 m	2 m
Norden Unten	0,61	0,15	0,45	0,61	0,18	0,43
Norden Mitte	0,26	0,22	0,75	0,23	0,26	0,81
Norden Oben	0,42	0,11	0,26	0,38	0,13	0,29
Osten Unten	0,76	0,29	0,20	0,68	0,29	0,16
Osten Mitte	0,33	0,15	0,21	0,27	0,15	0,18
Osten Oben	0,60	0,12	0,23	0,50	0,12	0,25
Süden Unten	0,58	0,25	0,25	0,80	0,27	0,34
Süden Mitte	0,46	0,19	0,36	0,65	0,22	0,48
Süden Oben	0,62	0,26	0,45	0,75	0,40	0,53
Westen Unten	0,59	0,26	0,36	0,77	0,31	0,31
Westen Mitte	0,27	0,14	0,78	0,26	0,19	0,80
Westen Oben	0,45	0,15	1,0	0,41	0,21	1,00

Während sich bei α -Pinen und β -Pinen ähnliche Verteilungsmuster zeigen, weist Camphen (links in **Abb. 29**) in der äußeren Zone deutlich geringere Werte auf. Dies könnte darauf hindeuten, dass Camphen im Vergleich zu den anderen Verbindungen eine höhere Reaktivität besitzt und somit schneller zerfällt, bevor es in größere Entfernungen transportiert werden kann [69]. Auffällig ist zudem die großflächige, überwiegend pink und orange bis gelblich gefärbte Konzentrationsverteilung bei 3-Caren (rechts in der Abbildung), die auf gleichmäßig erhöhte Werte über das gesamte 3D-Modell hinweist. Dies könnte eine höhere Stabilität dieser Verbindung gegenüber Abbauprozessen bedeuten, welche durch Ozon-Einfluss noch deutlich verlängert wird [70], dies wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, Es ist zu berücksichtigen, dass diese Muster stark durch standortspezifische Faktoren wie Windrichtung und -geschwindigkeit [68], Temperatur sowie Luftfeuchtigkeit beeinflusst werden können. Ebenso spielt die Reaktion der einzelnen Terpene auf diese Umwelteinflüsse eine entscheidende Rolle, sodass weiterführende Messungen und detaillierte Korrelationen notwendig wären, um diese Zusammenhänge eindeutig zu erklären.

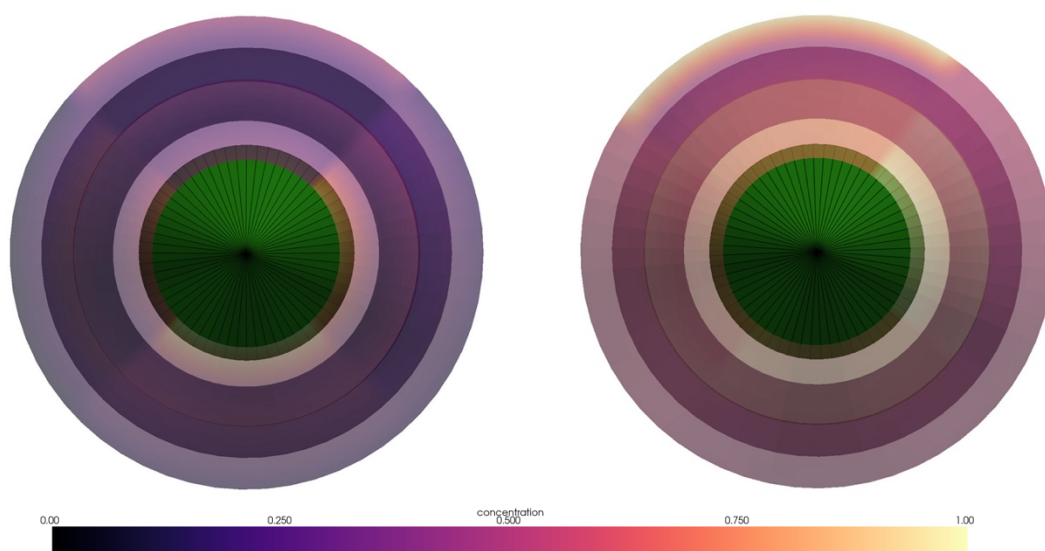


Abb. 29: Ausbreitung von BVOC-Emissionen: Camphen (links) und 3-Caren (rechts) der gesunden Fichte im Feld in den Abständen 1 m, 1,5 m und 2 m und den Höhen 2 m, 4 m und 6 m in allen Himmelsrichtungen

Tab. 9 zeigt die korrespondierenden Werte der Emissionen von Camphen und 3-Caren, welche durch Min-Max-Normalisierung skaliert wurden.

Tab. 9. Min-Max-normalisierte Werte der Emissionen der BVOCs Camphen und 3-Caren in Abhängigkeit von Himmelsrichtung (Norden, Osten, Süden, Westen), Abstand (1 m, 1,5 m, 2 m) und Höhe (Unten = 2 m, Mitte = 4 m, Oben = 6m)

	Camphen			3-Caren		
	1 m	1,5 m	2 m	1 m	1,5 m	2 m
Norden Unten	0,42	0,08	0,48	0,79	0,42	0,98
Norden Mitte	0,26	0,12	0,23	0,77	0,45	0,48
Norden Oben	0,43	0,05	0,20	0,75	0,46	0,53
Osten Unten	0,55	0,21	0,19	0,94	0,45	0,54
Osten Mitte	0,38	0,20	0,32	0,86	0,47	0,53
Osten Oben	0,79	0,10	0,22	1,00	0,44	0,50
Süden Unten	0,59	0,17	0,19	0,81	0,48	0,52
Süden Mitte	0,48	0,20	0,37	0,83	0,43	0,53
Süden Oben	1,00	0,19	0,50	0,81	0,45	0,60
Westen Unten	0,40	0,16	0,12	0,82	0,48	0,55
Westen Mitte	0,30	0,08	0,26	0,69	0,45	0,56
Westen Oben	0,62	0,07	0,51	0,76	0,47	0,61

In **Abb. 30** sind D-Limonen und der Gesamtausstoß der gemessenen Terpene dargestellt. D-Limonen zeigt geringe Konzentrationen in der mittleren wie äußeren Schale, während die höchsten Werte konnten in der inneren Schale im Osten und Süden gemessen wurden. Der Gesamtausstoß der Terpene spiegelt weitgehend die Muster der dominierenden Einzelverbindungen wider, insbesondere jene von 3-Caren und α -Pinen, die aufgrund ihrer hohen Anteile den Gesamtausstoß maßgeblich prägen.

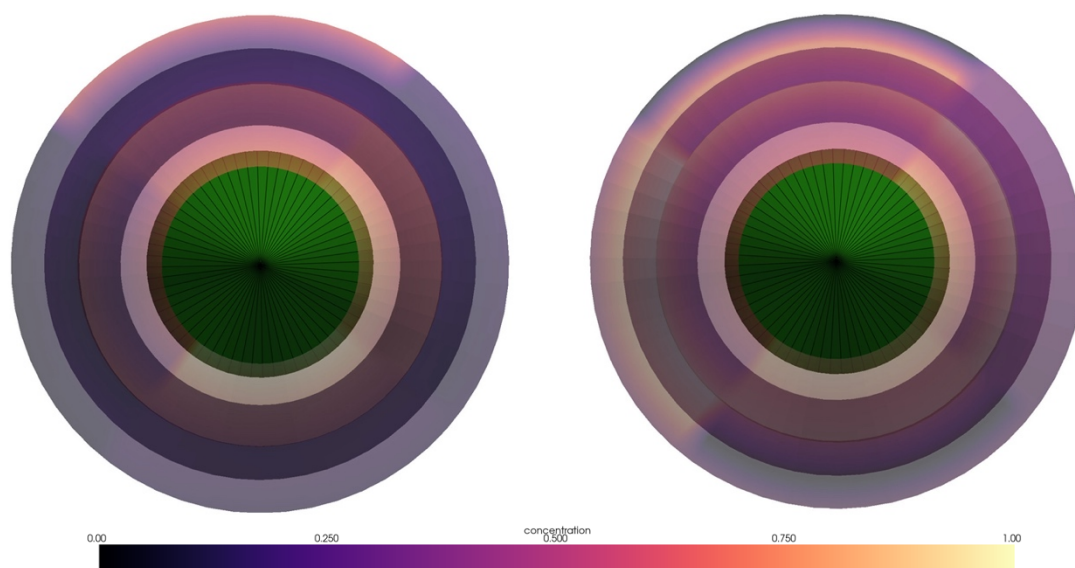


Abb. 30: Ausbreitung von BVOC-Emissionen: D-Limonen (links) und der Gesamtausstoß (rechts) der gesunden Fichte **im** Feld in den Abständen 1 m, 1,5 m und 2 m und den Höhen 2 m, 4 m und 6 m in allen Himmelsrichtungen

Tab. 10 zeigt die korrespondierenden Werte der Emissionen von D-Limonen und dem Gesamtausstoß, welche durch Min-Max-Normalisierung skaliert wurden.

Tab. 10. Min-Max-normalisierte Werte der Emissionen der BVOCs Camphen und 3-Caren in Abhängigkeit von Himmelsrichtung (Norden, Osten, Süden, Westen), Abstand (1 m, 1,5 m, 2 m) und Höhe (Unten = 2 m, Mitte = 4 m, Oben = 6m)

	D-Limonen			Gesamtausstoß		
	1 m	1,5 m	2 m	1 m	1,5 m	2 m
Norden Unten	0,68	0,12	0,65	0,79	0,28	0,02
Norden Mitte	0,52	0,16	0,19	0,50	0,35	0,76
Norden Oben	0,75	0,10	0,22	0,63	0,26	0,42
Osten Unten	0,69	0,15	0,19	0,94	0,40	0,35
Osten Mitte	0,62	0,14	0,15	0,58	0,31	0,36
Osten Oben	0,86	0,07	0,20	0,87	0,26	0,39
Süden Unten	0,56	0,11	0,18	0,83	0,38	0,41
Süden Mitte	0,73	0,10	0,24	0,73	0,32	0,01
Süden Oben	1,00	0,18	0,23	0,89	0,41	0,61
Westen Unten	0,65	0,23	0,10	0,82	0,40	0,46
Westen Mitte	0,37	0,09	0,15	0,47	0,28	0,81
Westen Oben	0,67	0,12	0,17	0,66	0,30	1,00

Bei der Betrachtung der Gesamtemissionen in Abhängigkeit von den Himmelsrichtungen (**Abb. 31**) zeigt sich, dass die höchsten Emissionswerte im Westen gemessen wurden. Der gesamte BVOC-Ausstoß in dieser Himmelsrichtung betrug etwa über 7 Millionen TICs. In südlicher und östlicher Richtung waren die Emissionen vergleichbar und etwas geringer, während im Norden die niedrigsten Werte gemessen wurden. Allerdings sind die Unterschiede zwischen den Himmelsrichtungen, trotz der Asymmetrie der beprobten Fichte, insgesamt nicht massiv ausgeprägt, was auch Stříbrská et al. in ihrer Studie [60] untersuchten und bestätigten.

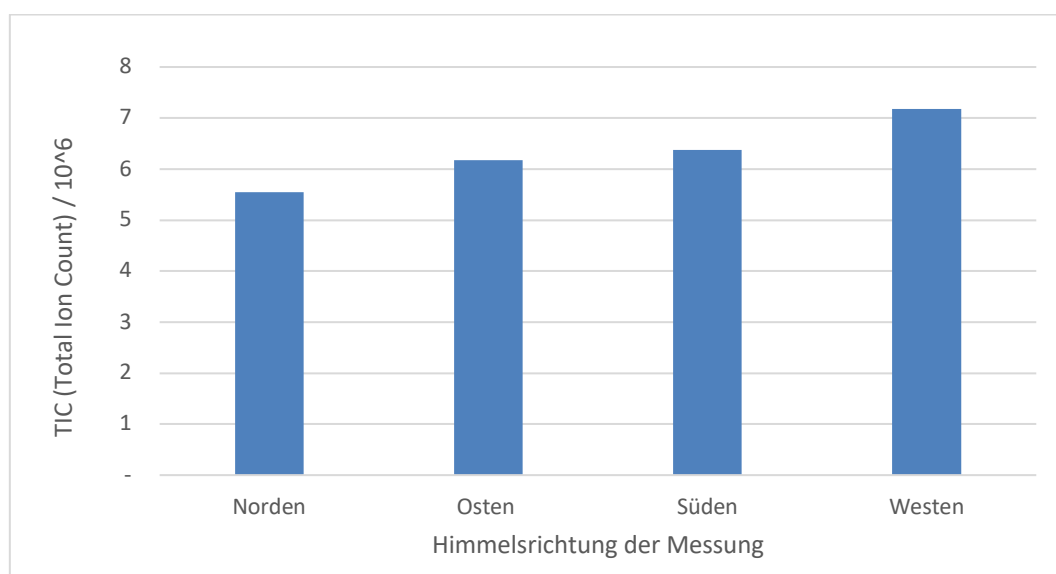


Abb. 31: Vergleich der Total Ion Counts der gesamten BVOC-Emissionen der Fichte im Feld in den Himmelsrichtungen

Hinsichtlich der Verteilung nach Höhenlagen lässt sich in **Abb. 32** erkennen, dass die meisten Emissionen, mit mehr als 9 Millionen TICs, am obersten Messpunkt gemessen wurden. Dieser lag mit 6 m auf Höhe der Baumkrone. Die Emissionen am mittleren Messpunkt (4 m) fielen geringer aus, wobei der Ausstoß auf 2 m Höhe wieder etwas zunahm.

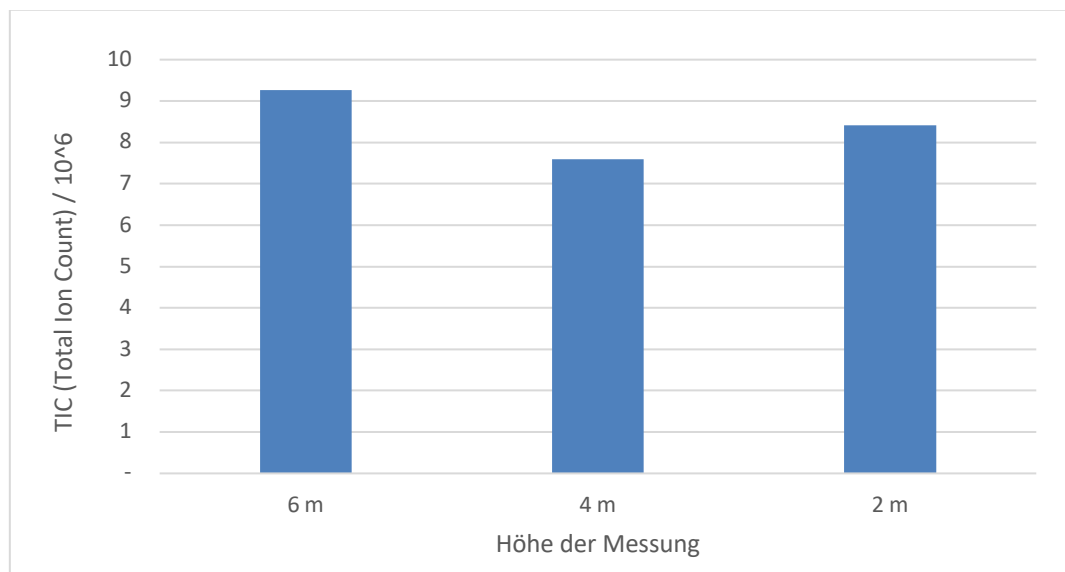


Abb. 32: Vergleich der Total Ion Counts der gesamten BVOC-Emissionen der Fichte im Feld in den Höhen der Probenahmen: 2 m, 4 m und 6 m

Besonders auffällig ist jedoch, dass die Emissionen in der Messung auf 1 m die höchsten Werte aufwiesen (**Abb. 33**). Hier betrug der gemessene Gesamtausstoß etwa 12 Millionen TICs, also doppelt so viel wie im Abstand von 1,5 m und ein Drittel mehr als im Abstand von 2 m.

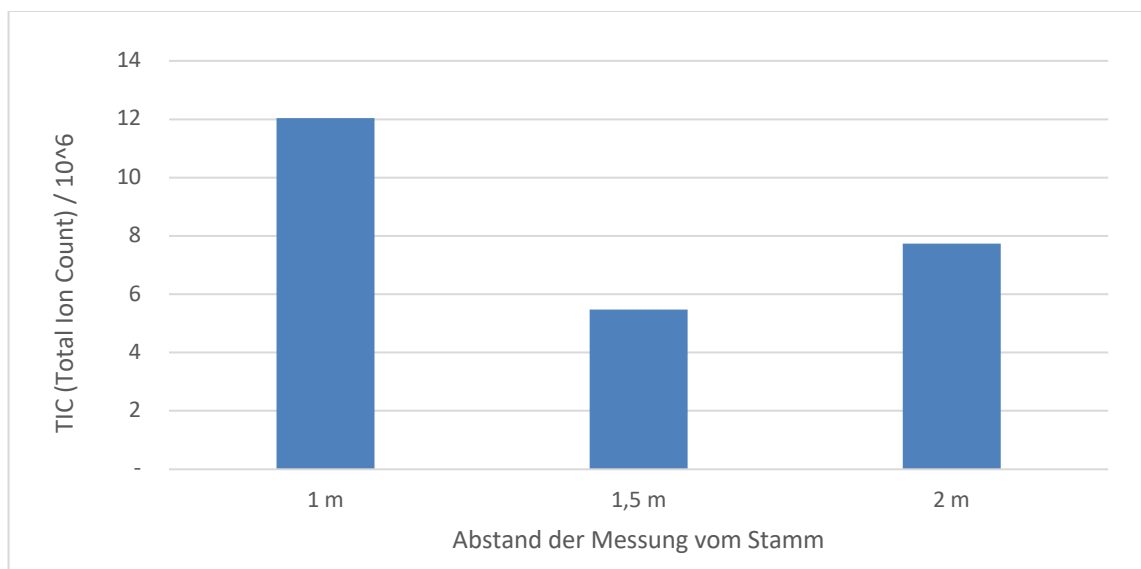


Abb. 33: Vergleich der Total Ion Counts der gesamten BVOC-Emissionen der Fichte im Feld in den Abständen der Probenahmen: 1 m, 1,5 m und 2 m

Auffällig ist, dass die Emissionen in 2 m Höhe höher ausfielen als jene in 1,5 m, obwohl ein kontinuierlicher Abfall mit zunehmender Distanz vom Stamm zu erwarten gewesen wäre. Ebenso zeigt sich ein deutlicher Einbruch der Emissionswerte zwischen 1 m und 1,5 m Abstand. Möglicherweise spielen die zu den jeweiligen Messzeitpunkten herrschenden Temperatur- und Windbedingungen eine Rolle, da diese die Durchmischung und Verdünnung der Luft beeinflussen können [68]. Um diese Hypothese zu überprüfen, wären Korrelationsanalysen mit den begleitenden Temperatur- und Winddaten erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden

Die Daten aus **Abb. 32** legen nahe, dass ein Einsatz der digitalen Nase auf Höhe der Baumkrone, beispielsweise durch Montage auf einer Drohne, am sinnvollsten wäre, da dort die höchsten Emissionen auftraten. Jedoch kann in **Abb. 33** sowie in **Abb. 24**, **Abb. 25** und **Abb. 26** erkannt werden, dass der Gesamtausstoß der BVOCs dieser beprobten Fichte im Abstand von 1 m um den Stamm und dort am untersten Messpunkt (2 m) die höchsten Werte aufwies. Dies empfiehlt wiederum einen Einsatz der mobilen digitalen Nase auf 2 m Höhe sowie im Abstand von 1 m vom Stamm, was durch eine Kombination aus besagter Nase und einer fahrbaren Plattform zustande kommen könnte.

Diese Ergebnisse liefern wichtige Hinweise darauf, an welchen Positionen eine digitale Nase zur Früherkennung von Baumstress im Wald optimal platziert werden sollte. Durch die gezielte Erfassung dieser Emissionen in Bodennähe kann das Gerät frühzeitig Stressreaktionen der Bäume erkennen und somit zur besseren Überwachung der Waldgesundheit beitragen.

Die Studie „Pilot Study of 3D Spatial Distribution of α -Pinene Emitted by Norway Spruce (L.) Karst Recently Infested by *Ips typographus*“ bietet Vergleichsdaten für das 3D-Profil der α -Pinen-Emissionen von Fichten. Allerdings wurden in dieser Studie vom Borkenkäfer befallene Individuen untersucht. Dennoch können Vergleiche angestellt werden, etwa dass die α -Pinen-Konzentration in Bodennähe am höchsten ist und mit zunehmender Höhe abnimmt. Unterschiede gibt es hinsichtlich der Messmethoden, denn die oben genannte Studie verwendeten Methoden wie die dynamische Absorption und die Festphasenmikroextraktion (SPME) in Kombination mit Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion (GC-FID) [60], also könnten Versuche mit diesen Messmethoden weitere vergleichbare Daten generieren.

4 DISKUSSION

Das erstellte BVOC-Profil der gesunden und gestressten Fichte basiert auf einer begrenzten Anzahl an Proben ($n = 42$). Ein größerer und vielfältigerer Datensatz würde nicht nur die Aussagekraft erhöhen, sondern auch eine robustere statistische Auswertung ermöglichen. Für die Auswertung der Daten wurden die Statistik-Tools von Microsoft Excel sowie die Lineare Diskriminanzanalyse (LDA) durch Python verwendet. Zukünftig sollen weitere Klassifikations- und Regressionsverfahren angewandt werden, die die Klassen innerhalb des Datensatzes möglicherweise besser trennen, und die digitale Nase beim Einsatz im Feld besser unterstützen können. So verwendeten Zhang-Turpeinen et al. die Partial Least Squares Regression, ein Regressionsverfahren, welches für Sensorwerte eingesetzt werden kann, und erzielten gute Ergebnisse damit [71]. Dennoch sind die hohen erzielten Accuracy-Werte und F1-Werte mit den Ergebnissen von Zhang-Turpeinen et al. vergleichbar. Ein Methodenvergleich könnte zeigen, welche Modelle für die jeweiligen Datenstrukturen am besten geeignet sind und ob sich die Ergebnisse dadurch verbessern lassen.

Darüber hinaus spielt der Standort der Fichte eine wichtige Rolle für die BVOC-Emissionen. Einflüsse wie Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Sonneneinstrahlung und jahreszeitliche Veränderungen könnten systematisch erfasst und in die Auswertung integriert werden, wie bei Zhang-Turpeinen et al. [68]. Auch Asymmetrien in der Baumkrone könnten eine Rolle spielen und sollten mit den gemessenen Emissionen korreliert werden.

Ein weiterer limitierender Faktor liegt darin, dass bislang nur ein einzelner Baum untersucht wurde. Um repräsentative Aussagen treffen zu können, sollten künftig mehrere Bäume an unterschiedlichen Standorten, wie in der Studie von Stríbrská et al. [60], und unter verschiedenen Umweltbedingungen und über verschiedene Vegetationsperioden hinweg betrachtet werden, um die BVOC-Emissionen besser zu verstehen. Dies soll auch dabei helfen, die „Digi-Nose“ robuster gegen natürliche Einflüsse wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit sowie Windbedingungen zu machen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt betrifft die Bestimmung der chemischen Verbindungen. In dieser Arbeit wurden die Substanzen anhand von Retentionsindizes (RI), der hinterlegten NIST-Datenbank des Analysegeräts und Literaturangaben identifiziert. Um die Analysen noch verlässlicher zu machen, wäre es jedoch sinnvoll, künftig auch Vergleichsmessungen mit Reinstoffen durchzuführen. Auf Basis dieser Referenzstoffe könnten gezielt Gassensoren für die digitale Nase kalibriert werden, die spezifisch auf einzelne BVOCs reagieren.

Allerdings zeigen neuere Studien wie jene von Jensen et al., dass sich durch den Einsatz eines sogenannten PTR-Data-Toolkits (PTR-DT), also eines rechnergestützten Kalibrationsframeworks, die Validierung von PTR-ToF-MS (Proton-Transfer-Reaktions-Time-of-Flight-Massenspektrometer) -Daten auch ohne Referenzsubstanzen realisieren lässt. Dieses Toolkit schätzt die Sensitivität nicht kalibrierter VOCs anhand typischer Reaktionskinetik und bekannter Standardempfindlichkeiten mit einer durchschnittlichen Abweichung von nur $\pm 8\%$ im Vergleich zu echten Kalibrationsstandards ein. Allerdings ist der methodische Aufwand hoch und vergleichsweise kostenintensiv [72]. Besonders die detektierten Alkane und Alkene könnten auf Verunreinigungen des Materials hinweisen, jedoch könnten sie auch aus der Umgebung, etwa dem Waldboden stammen, was auch Peñuelas et al. in einer Studie untersuchten. Diese besagte, dass Forstböden unter anderem geringe Mengen an Propan, Pentan, Hexan und Heptan emittierten [73].

Abschließend lässt sich festhalten, dass die durchgeführten Tests und Methoden die Weiterentwicklung der „Digi-Nose“ deutlich vorantreiben. Im Fokus steht nun, alle erhobenen Daten in das System zu integrieren und die Datenbank gezielt zu erweitern, um die Genauigkeit weiter zu steigern. Parallel dazu sollen Feldtests die im Labor erzielten Ergebnisse unter realen Bedingungen validieren und für den Praxiseinsatz der „Digi-Nose“ optimieren.

5 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1. Kreislauf nach Leuschner [8]	3
Abb. 2. Blüten, Zapfen und Nadeln der Fichte [9].....	7
Abb. 3. Zwei heimische Arten von Fichtenborkenkäfern [18]	9
Abb. 4. Fraßbild des Buchdruckers (<i>Ips typographus</i>)	10
Abb. 5. Grundstruktur von Isopren [36].....	13
Abb. 6. Chemische Strukturen [37].....	14
Abb. 7. Prototyp der "Digi-Nase"	17
Abb. 8. Einfacher Aufbau der GC-MS [49]	19
Abb. 9. Funktionsweise der LDA [55].....	22
Abb. 10. Schichten in den Töpfen.....	25
Abb. 11. Schematischer Aufbau der Wachstumszelle	26
Abb. 12. BVOC-Adsorption im Labor.....	28
Abb. 13. BVOC-Adsorption im Wald.....	29
Abb. 14. BVOC-Adsorption für die 3D-Modellierung.....	30
Abb. 15. GC-MS-Chromatogramm des n-Alkan-Standards.....	37
Abb. 16. Exemplarisches GC-MS-Chromatogramm einer bepropten Fichte	37
Abb. 17. GC-MS-Chromatogramm des Terpenstandards.....	38
Abb. 18. absolute Peakflächen der Fichten im Labor und im Feld.....	42
Abb. 19. Relative Peakflächenanteile der Fichten im Labor und im Feld.	44
Abb. 20. LDA, SVM und RF: absolute Peakflächen	46
Abb. 21. LDA, SVM und RF: relative Peakflächenanteile.....	46
Abb. 22. Wahrheitsmatrizen des RF und der SVM: absolute Peakflächen	47
Abb. 23. Wahrheitsmatrizen des RF und der SVM: relative Peakflächenanteile	47
Abb. 24. 3D-Modellierung der BVOC-Emissionen der gesunden Fichte: 1 m	48
Abb. 25. 3D-Modellierung der BVOC-Emissionen der gesunden Fichte: 1,5 m	49
Abb. 26. 3D-Modellierung der BVOC-Emissionen der gesunden Fichte: 2 m	50
Abb. 27. Vergleich der TICs von BVOCs der Fichte im Feld.....	51
Abb. 28. Ausbreitung α -Pinen und β -Pinen der gesunden Fichte im Feld.....	52
Abb. 29: Ausbreitung von Camphen und 3-Caren der gesunden Fichte im Feld	53
Abb. 30: Ausbreitung von D-Limonen und der Gesamtausstoß der gesunden Fichte im Feld.....	55

Abb. 31: Vergleich der gesamten BVOC-Emissionen in den Himmelsrichtungen	56
Abb. 32: Vergleich der gesamten BVOC-Emissionen in den Höhen	57
Abb. 33: Vergleich der gesamten BVOC-Emissionen in den Abständen.....	57

6 TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1. Arten und Eigenschaften der Wurzel [9]	4
Tab. 2. Teile und Eigenschaften des Stammes [8]	5
Tab. 3. Temperatur und Feuchtigkeit in den Wachstumszelten.....	27
Tab. 4. Detektierte chemische Verbindungen im Fichten-Duftprofil	36
Tab. 5. p-Werte der Vergleiche von absoluten Peakflächen.....	40
Tab. 6. p-Werte der Vergleiche von relativen Peakflächenanteilen.....	41
Tab. 7. Vergleich der Klassifikationsleistungen von RF und SVM von absoluten Peakflächen und relativen Peakflächenanteile.	45
Tab. 8. Normalisierte Werte der BVOC-Emissionen von α -Pinen und β -Pinen.....	52
Tab. 9. Normalisierte Werte der BVOC-Emissionen von Camphen und 3-Caren	54
Tab. 10. Normalisierte Werte der BVOC-Emissionen von D-Limonen und dem Gesamtausstoß.....	55

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bauer und M. Grollnigg, „Holzeinschlagsmeldung über das Kalenderjahr 2022“, Apr. 2023.
- [2] H. Ritchie, „Deforestation and Forest Loss“, *Our World in Data*, 2021. Zugriffen: 3. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://shorturl.at/EAnVj>
- [3] G. Schwedt, *Forstbotanik: Vom Baum zum Holz*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2021. doi: 10.1007/978-3-662-63407-3.
- [4] W. Altenkrich, C. Majunke, und B. Ohnesorge, *Waldschutz: Auf ökologischer Grundlage*. Stuttgart: Eugen Ulmer, 2002.
- [5] N. Korolyova u. a., „Primary and secondary host selection by *Ips typographus* depends on Norway spruce crown characteristics and phenolic-based defenses“, *Plant Sci.*, Bd. 321, S. 111319, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.plantsci.2022.111319.
- [6] T. W. Crowther u. a., „Mapping tree density at a global scale“, *Nature*, Bd. 525, Nr. 7568, S. 201–205, Sep. 2015, doi: 10.1038/nature14967.
- [7] R. Raši, „State of Europe’s Forests“, *FOREST EUROPE*, Bratislava, 2020. Zugriffen: 3. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://shorturl.at/Puy99>
- [8] N. Bartsch und E. Röhrig, *Waldökologie: Einführung für Mitteleuropa*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. doi: 10.1007/978-3-662-44268-5.
- [9] G. Schwedt, *Forstbotanik: Vom Baum zum Holz*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2021. doi: 10.1007/978-3-662-63407-3.
- [10] G. Stinglwagner, I. Haseder, und R. Erlbeck, *Der Kosmos Wald- und Forstlexikonm*. Stuttgart, 2026.
- [11] W. Ruhm und S. Schüler, „Waldbaukonzepte in Mischung mit und ohne Fichte“, *BFW-Praxisinformation*, Bd. 49, S. 11–14, 2. April 2020.
- [12] M. Pautasso, „5.1 Baumkrankheiten als ökologische Störungen“, 2020.
- [13] J. Müller, H. Bußler, M. Goßner, T. Rettelbach, und P. Duelli, „The European spruce bark beetle *Ips typographus* in a national park: from pest to keystone species“, *Biodivers. Conserv.*, Bd. 17, Nr. 12, S. 2979–3001, Nov. 2008, doi: 10.1007/s10531-008-9409-1.
- [14] B. Beudert u. a., „Bark Beetles Increase Biodiversity While Maintaining Drinking Water Quality: Bark beetles, biodiversity and drinking water“, *Conserv. Lett.*, Bd. 8, Nr. 4, S. 272–281, Juli 2015, doi: 10.1111/conl.12153.
- [15] J. Zuo, J. H. C. Cornelissen, und M. M. Hefting, „The (w)hole story: Facilitation of dead wood fauna by bark beetles?“, *Soil Biol. Biochem.*, Bd. 95, S. 70–77, 2016.

-
- [16] K. F. Raffa, J.-C. Grégoire, und B. Staffan Lindgren, „Natural History and Ecology of Bark Beetles“, in *Bark Beetles*, Elsevier, 2015, S. 1–40. doi: 10.1016/B978-0-12-417156-5.00001-0.
- [17] S. Ebner und A. Scherer, *Die wichtigsten Forstschädlinge. Insekten – Pilze – Kleinsäuger*. Graz - Stuttgart: Leopold Stocker Verlag, 2001.
- [18] „Borkenkäferbekämpfung Strategien gegen Borkenkäfer für einen gesunden Wald“. witasek PflanzenSchutz GmbH, 2023. Zugegriffen: 24. Juli 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://shorturl.at/DJk5P>
- [19] M. Saint-Germain, C. Buddle, und P. Drapeau, „Primary attraction and random landing in host-selection by wood-feeding insects: a matter of scale?“, *Agric. For. Entomol.*, Nr. 9, S. 227–235, 2007.
- [20] B. Wermelinger und M. Seifert, „Analysis of the temperature dependent development of the spruce bark beetle *Ips typographus* (L) (Col., Scolytidae)“, *J. Appl. Entomol.*, Bd. 122, Nr. 1–5, S. 185–191, Jän. 1998, doi: 10.1111/j.1439-0418.1998.tb01482.x.
- [21] R. John, H. Delb, K. Hielscher, und R. Hurling, *Borkenkäfer an Nadelbäumen erkennen, vorbeugen, kontrollieren.*, 8. Aufl. Bonn, 2016.
- [22] NW-FVA, „Integrierte Bekämpfung rindenbrütender Borkenkäfer“, NW-FVA (2015): Praxis-Information Nr. 1 – 04/2015, Integrierte Bekämpfung riNordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt Abteilung Waldschutz, Göttingen, 2015.
- [23] F. A. Brockhaus, *Bilder-Conversations-Lexikon für das deutsche Volk. Ein Handbuch zur Verbreitung gemeinnütziger Kenntnisse und zur Unterhaltung (Lexikoneintrag „Borkenkäfer“)*. Leipzig, 1837.
- [24] K. F. Raffa u. a., „Cross-scale Drivers of Natural Disturbances Prone to Anthropogenic Amplification: The Dynamics of Bark Beetle Eruptions“, *BioScience*, Bd. 58, Nr. 6, S. 501–517, Juni 2008, doi: 10.1641/B580607.
- [25] M. Kautz, K. Dworschak, A. Gruppe, und R. Schopf, „Quantifying spatio-temporal dispersion of bark beetle infestations in epidemic and non-epidemic conditions“, *For. Ecol. Manag.*, Bd. 262, Nr. 4, S. 598–608, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.foreco.2011.04.023.
- [26] T. D. Paine, K. F. Raffa, und T. C. Harrington, „Interactions among Scolytid bark beetles, their associated fungi, and live host conifers“, *Annu. Rev. Entomol.*, S. 79–206, 1997.
- [27] S. Netherer, D. Kandasamy, A. Jirosová, B. Kalinová, M. Schebeck, und F. Schlyter, „Interactions among Norway spruce, the bark beetle *Ips typographus* and its fungal symbionts in times of drought“, *J. Pest Sci.*, Bd. 94, Nr. 3, S. 591–614, Juni 2021, doi: 10.1007/s10340-021-01341-y.

-
- [28] S. B. Lindgren und D. R. Miller, „Effect of Verbenone on Five Species of Bark Beetles (Coleoptera: Scolytidae) in Lodgepole Pine Forests“, 2002.
- [29] S. W. Simard, D. A. Perry, M. D. Jones, D. D. Myrold, D. M. Durall, und R. Molina, „Net transfer of carbon between ectomycorrhizal tree species in the field“, *Nature*, Bd. 388, Nr. 6642, S. 579–582, Aug. 1997, doi: 10.1038/41557.
- [30] C. Rhodes, „The Whispering World of Plants: ‘The Wood Wide Web’“, *Sci. Prog.*, Nr. 100, S. 331–337, 2017.
- [31] M. Lüpke, M. Leuchner, R. Steinbrecher, und A. Menzel, „Impact of summer drought on isoprenoid emissions and carbon sink of three Scots pine provenances“, *Tree Physiol.*, S. treephys;tpw066v1, Sep. 2016, doi: 10.1093/treephys/tpw066.
- [32] W. Grabmer u. a., „VOC emissions from Norway spruce (*Picea abies* L. [Karst]) twigs in the field—Results of a dynamic enclosure study“, *Atmos. Environ.*, Bd. 40, S. 128–137, 2006, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.03.043.
- [33] I. Filella, M. J. Wilkinson, J. Llusà, C. N. Hewitt, und J. Peñuelas, „Volatile organic compounds emissions in Norway spruce (*Picea abies*) in response to temperature changes“, *Physiol. Plant.*, Bd. 130, Nr. 1, S. 58–66, Mai 2007, doi: 10.1111/j.1399-3054.2007.00881.x.
- [34] J. Kesselmeier und M. Staudt, „Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology“.
- [35] H. P. Latscha, U. Kazmaier, und H. Klein, *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*. in Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. doi: 10.1007/978-3-662-46180-8.
- [36] GESTIS-Stoffdatenbank, „Isopren“. Zugegriffen: 26. Februar 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://gestis.dguv.de/data?name=012830>
- [37] E. Breitmaier, *Terpene - Aromen, Düfte, Pharmaka, Pheromone*, 2. Aufl. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [38] J. Ruther, T. Meiners, und J. L. M. Steidle, „Rich in phenomena-lacking in terms. A classification of kairomones“, *Chemoecology*, Bd. 12, Nr. 4, S. 161–167, Nov. 2002, doi: 10.1007/PL00012664.
- [39] L. Huo, E. Lindberg, J. Bohlin, und H. J. Persson, „Assessing the detectability of European spruce bark beetle green attack in multispectral drone images with high spatial- and temporal resolutions“, *Remote Sens. Environ.*, Bd. 287, S. 113484, März 2023, doi: 10.1016/j.rse.2023.113484.
- [40] M. Lindmark, E. A. Wallin, und B.-G. Jonsson, „Protecting forest edges using trap logs – Limited effects of associated push-pull strategies targeting *Ips typographus*“, *For. Ecol. Manag.*, Bd. 505, S. 119886, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.foreco.2021.119886.

-
- [41] B. Kalinová, R. Břízová, M. Knížek, M. Turčáni, und M. Hoskovec, „Volatiles from spruce trap-trees detected by *Ips typographus* bark beetles: chemical and electrophysiological analyses“, *Arthropod-Plant Interact.*, Bd. 8, Nr. 4, S. 305–316, Aug. 2014, doi: 10.1007/s11829-014-9310-7.
- [42] T. Hüttnerová und P. Surový, „Bark beetle detection method using electronic nose sensors. A possible improvement of early forest disturbance detection?“, *Front. For. Glob. Change*, Bd. 7, S. 1445094, Aug. 2024, doi: 10.3389/ffgc.2024.1445094.
- [43] S. Cui, P. Ling, H. Zhu, und H. Keener, „Plant Pest Detection Using an Artificial Nose System: A Review“, *Sensors*, Bd. 18, Nr. 2, S. 378, Jän. 2018, doi: 10.3390/s18020378.
- [44] T. Hüttnerová, S. Paczkowski, T. Neubert, A. Jirošová, und P. Surový, „Comparison of Individual Sensors in the Electronic Nose for Stress Detection in Forest Stands“, *Sensors*, Bd. 23, Nr. 4, S. 2001, Feb. 2023, doi: 10.3390/s23042001.
- [45] L. Biljesko, „Enhancing Accuracy and Efficiency of a Digital Nose System with Sensor Technology for Early Detection of Changes in the Forest“, University of Applied Sciences Upper Austria Campus Wels, Wels, 2024.
- [46] R. P. Ghimire, M. Kivimäenpää, M. Blomqvist, T. Holopainen, P. Lyytikäinen-Saarenmaa, und J. K. Holopainen, „Effect of bark beetle (*Ips typographus* L.) attack on bark VOC emissions of Norway spruce (*Picea abies* Karst.) trees“, *Atmos. Environ.*, Bd. 126, S. 145–152, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.11.049.
- [47] H. S. Amin u. a., „Monoterpene emissions from bark beetle infested Engelmann spruce trees“, *Atmos. Environ.*, Bd. 72, S. 130–133, Juni 2013, doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.02.025.
- [48] U. Ritgen, *Analytische Chemie II*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020. doi: 10.1007/978-3-662-60508-0.
- [49] Agilent Technologies Inc, „Gas Chromatography / Mass Spectrometry Fundamentals“. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc-ms/gcms-fundamentals>
- [50] U. Ritgen, *Analytische Chemie I*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019. doi: 10.1007/978-3-662-60495-3.
- [51] K. Sattler, *Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate*, 3. Aufl. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001.
- [52] J. Hedderich und L. Sachs, *Angewandte Statistik: Methodensammlung mit R*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020. doi: 10.1007/978-3-662-62294-0.

-
- [53] F. Nelli, *Python Data Analytics - Data Analysis and Science Using Pandas, matplotlib, and the Python Programming Language*. New York: Springer Science+Business Media, 2015.
- [54] T. A. Runkler, *Data Analytics: Models and Algorithms for Intelligent Data Analysis*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020. doi: 10.1007/978-3-658-29779-4.
- [55] V. Muraleedharan, „What is Linear Discriminant Analysis (LDA)“, medium.com. Zugegriffen: 7. Jänner 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://shorturl.at/TDGB7>
- [56] M. Stamp, *Introduction to Machine Learning with Applications in Information Security*, 2. Aufl. Boca Raton: Chapman and Hall/CRC, 2022. doi: 10.1201/9781003264873.
- [57] K. F. Raffa, M. N. Andersson, und F. Schlyter, „Host Selection by Bark Beetles“, in *Advances in Insect Physiology*, Bd. 50, Elsevier, 2016, S. 1–74. doi: 10.1016/bs.aiip.2016.02.001.
- [58] A. Stewart-Jones und G. M. Poppy, „Comparison of Glass Vessels and Plastic Bags for Enclosing Living Plant Parts for Headspace Analysis“, *J. Chem. Ecol.*, Bd. 32, Nr. 4, S. 845–864, Apr. 2006, doi: 10.1007/s10886-006-9039-6.
- [59] R. A. Raguso und O. Pellmyr, „Dynamic Headspace Analysis of Floral Volatiles: A Comparison of Methods“, *OIKOS*, Bd. 81, S. 238–254, 1998.
- [60] B. Stríbrská, A. A. C. Moliterno, T. Hüttnerová, M. Leiner, P. Surový, und A. Jirošová, „Pilot Study of 3D Spatial Distribution of α -Pinene Emitted by Norway Spruce (L.) Karst Recently Infested by *Ips typographus* (L. 1758) (Coleoptera: Scolytinae)“, *Forests*, Bd. 15, Nr. 1, S. 10, Dez. 2023, doi: 10.3390/f15010010.
- [61] *RETENTION INDEX STANDARD For Gas Chromatography*, St. Louis, Missouri. Zugegriffen: 24. Juni 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/260/555/r8769bul.pdf?srltid=AfmBOoq9juxsdywe9tE7v5gDYkSJVMYDDq19T7koWkKLiCAODMp-Cz6m>
- [62] H. R. Bizzo, N. S. Brilhante, Y. Nolvachai, und P. J. Marriott, „Use and abuse of retention indices in gas chromatography“, *J. Chromatogr. A*, Bd. 1708, S. 464376, Okt. 2023, doi: 10.1016/j.chroma.2023.464376.
- [63] *Messen von Innenraumluft-Verunreinigungen - Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen - Teil 2: Aktive Probenahme durch Anreicherung auf Aktivkohle - Lösemittelextraktion*, ÖNORM M 5700-2, 1. August 2002.
- [64] National Library of Medicine, „PubChem“. Zugegriffen: 10. Juni 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://shorturl.at/7AcWn>

-
- [65] H. Hakola *u. a.*, „Emissions of volatile organic compounds from Norway spruce and potential atmospheric impacts“, *Front. For. Glob. Change*, Bd. 6, S. 1116414, März 2023, doi: 10.3389/ffgc.2023.1116414.
- [66] R. Esposito *u. a.*, „Shoot-level terpenoids emission in Norway spruce (*Picea abies*) under natural field and manipulated laboratory conditions“, *Plant Physiol. Biochem.*, Bd. 108, S. 530–538, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.plaphy.2016.08.019.
- [67] X.-B. Li *u. a.*, „Vertical changes in volatile organic compounds (VOCs) and impacts on photochemical ozone formation“, *Atmospheric Chem. Phys.*, Bd. 25, Nr. 4, S. 2459–2472, Feb. 2025, doi: 10.5194/acp-25-2459-2025.
- [68] S. Zhang *u. a.*, „Modeling Biogenic Volatile Organic Compounds Emissions and Subsequent Impacts on Ozone Air Quality in the Sichuan Basin, Southwestern China“, *Front. Ecol. Evol.*, Bd. 10, S. 924944, Juni 2022, doi: 10.3389/fevo.2022.924944.
- [69] M. Subramani *u. a.*, „Kinetics and degradation of camphene with OH radicals and its subsequent fate under the atmospheric O₂ and NO radicals - A theoretical study“, *Chemosphere*, Bd. 267, S. 129250, März 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129250.
- [70] *Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution*. Washington, D.C.: National Academies Press, 1991, S. 1889. doi: 10.17226/1889.
- [71] H. Zhang-Turpeinen *u. a.*, „Age-related response of forest floor biogenic volatile organic compound fluxes to boreal forest succession after wildfires“, *Agric. For. Meteorol.*, Bd. 308–309, S. 108584, Okt. 2021, doi: 10.1016/j.agrformet.2021.108584.
- [72] A. R. Jensen, A. R. Koss, R. B. Hales, und J. A. De Gouw, „Measurements of volatile organic compounds in ambient air by gas-chromatography and real-time Vocus PTR-TOF-MS: calibrations, instrument background corrections, and introducing a PTR Data Toolkit“, *Atmospheric Meas. Tech.*, Bd. 16, Nr. 21, S. 5261–5285, Nov. 2023, doi: 10.5194/amt-16-5261-2023.
- [73] J. Peñuelas *u. a.*, „Biogenic volatile emissions from the soil“, *Plant Cell Environ.*, Bd. 37, Nr. 8, S. 1866–1891, Aug. 2014, doi: 10.1111/pce.12340.