

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Holzkunde und Holztechnik

Entwicklung einer Methodik zur Qualitätssicherung und Prozesskontrolle von
thermisch modifiziertem Holz mit Nah-Infrarotspektroskopie

Helmut Walter Bächle

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für
Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur
Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende(r): Univ.-Prof. Dr. W. Warkotsch

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Drs. h.c. G. Wegener (i. R.)
2. Univ.-Prof. Dr. J.-W. G. van de Kuilen

Die Dissertation wurde am 25.11.2009 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für
Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 14.04.2010 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2006 bis Juni 2009 erstellt. Grundlage war ein Forschungsprojekt, das durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) gefördert wurde.

Großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. habil. Drs. h.c. Gerd Wegener. Trotz knapper Zeitressourcen, nahm er sich immer Zeit und stand mir mit seinen Ratschlägen nicht nur in Bezug auf diese Arbeit zur Seite.

Herr FH-Prof. Dr. Bernhard Zimmer überließ mir als Projektleiter die Bearbeitung des Themas. Darüber hinaus danke ich ihm für die Zusammenarbeit, die Hinweise bei der Bearbeitung des Projektes und der Erstellung des Manuskriptes.

Frau Dr. Elisabeth Windeisen ermöglichte mir die FTIR-Untersuchungen in den Laboren der Holzforschung München und unterstützte mich mit ihrem Fachwissen. Durch die Diskussionen mit ihr erhielt ich viele wertvolle Impulse, wofür ich ihr herzlich danke.

DI (FH) Hermann Huber, koordinierte die Probenvorbereitung und die thermische Modifizierung der Proben. Auf seine große Erfahrung im Bereich der thermischen Modifikation konnte ich in vielen freundschaftlichen Gesprächen zurückgreifen.

Fr. Claudia Strobel danke ich für die Hilfe und das eingebrachte Fachwissen bei der Durchführung der FTIR-Untersuchungen sowie die angenehme Atmosphäre während meines Aufenthaltes an der Holzforschung München. Thomas Wimmer und Herbert Irrnberger waren eine zuverlässige Hilfe bei der Probenvorbereitung und den physikalisch-mechanischen Prüfungen.

Fr. Andrea Berger-James danke ich für die Korrektur der englischen Zusammenfassung.

Ohne meine Bürokollegen Josef Lohr, Thomas Schnabel und Herrn Gernot Standfest wären die letzten Jahre um vieles ärmer gewesen. Ich habe die Zeit sehr genossen und werde „unser Forscherbüro“ vermissen. Ihnen gilt mein besonderer Dank für das produktive, freundschaftliche Verhältnis der letzten Jahre.

Ganz besonderen Dank möchte ich Manuela Lackus und Hermine Jesacher ausdrücken, die mir während dieser Zeit als Freunde und Kollegen zur Seite standen und sich zudem meiner orthographischen und grammatikalischen Unzulänglichkeiten annahmen.

Zum Schluss bleibt mir noch Heike sowie meinen Eltern, Barbara und Werner, Dank auszusprechen. Sie waren Rückhalt während aller Höhen und Tiefen. Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Großeltern.

Salzburg, im November 2009

Helmut Bächle

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzungen	5
3	Hintergrund	9
3.1	Thermische Modifizierung von Holz	9
3.2	Verfahren der thermischen Modifizierung	10
3.2.1	FWD-Verfahren	11
3.2.2	Plato-Verfahren	11
3.2.3	Retification-Verfahren / Le Bois Perdure	12
3.2.4	Öl-Hitze-Behandlung	12
3.2.5	Thermowood-Verfahren	12
3.2.6	Mühlböck-Verfahren	13
3.3	Veränderungen von Holz durch Temperatureinfluss	15
3.3.1	Einfluss von Temperaturänderungen auf die Zellwandkomponenten	16
3.3.1.1	Einfluss auf die Polyosen (Hemicellulosen)	16
3.3.1.2	Einfluss auf die Cellulose	17
3.3.1.3	Einfluss auf das Lignin	18
3.3.1.4	Einfluss auf die akzessorischen Bestandteile	20
3.3.2	Einfluss von Temperaturänderungen auf die Zellwandstruktur	21
3.3.3	Einfluss auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Holz	21
3.3.4	Einfluss auf die Dauerhaftigkeit	25
3.4	Grundlagen der Infrarot-Spektroskopie	27
3.4.1	Physikalisch-chemische Grundlagen	27
3.4.2	Entwicklung der Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS)	30
3.4.3	NIR-Spektroskopie in der Holzforschung und -industrie	32
3.5	Multivariate Datenanalyse	35

3.5.1	Hauptkomponentenanalyse - Principal Component Analysis (PCA)	35
3.5.2	Soft Independent Modelling of Class Analogies (SIMCA)	38
3.5.3	Multivariate Regression	40
3.5.4	Partial Least Square Regression (PLSR)	41
3.5.4.1	Größen zur Bewertung einer PLSR-Methode	42
3.5.4.2	Standardfehler (Standard Error) - SE	42
3.5.4.3	Mittlerer Fehler - RMSE	43
3.5.4.4	Bestimmtheitsmaß - r^2	44
3.5.5	Entwicklung einer NIRS-Methode	45
4	Material und Methoden	47
4.1	Probenmaterial	47
4.1.1	Verwendete Holzarten	47
4.1.2	Probenvorbereitung	48
4.2	Thermische Modifizierung des Probenmaterials	52
4.3	Bestimmung der Rohdichte	53
4.4	Bestimmung der Holzfeuchte	53
4.5	Bestimmung der Biegefestigkeit	54
4.6	Herstellung des Holzmehls	54
4.7	Spektroskopie	55
4.7.1	FTIR-Spektroskopie	55
4.7.2	NIR-Spektroskopie	56
4.7.3	NIR-Prozessmessungen im Labormaßstab	59
4.8	Datenanalyse	61
4.8.1	Identifizierung von Ausreißern und Extremwerten	61
4.8.2	Datenvorbehandlung	61
4.8.3	Durchführung der Klassifizierung	62
4.8.4	Durchführung der PLS-Regression	63
4.8.5	Deskriptive Statistik	63
4.8.6	Verwendete Software	64

5	Ergebnisse und Diskussion	65
5.1	Ergebnisse und Diskussion der FTIR- und NIR-spektroskopischen Untersuchungen	65
5.1.1	Veränderungen der FTIR-Spektren nach einer thermischen Modifizierung	65
5.1.2	Zwischenfazit der FTIR-Spektroskopie	70
5.1.3	Veränderungen der NIR-Spektren nach einer thermischen Modifizierung	71
5.1.4	Zwischenfazit der NIR-Spektroskopie	80
5.2	Ergebnisse und Diskussion der physikalisch mechanischen Untersuchungen . .	81
5.2.1	Roh- und Darrdichte	81
5.2.2	Elastizitätsmodul	85
5.2.3	Biegefestigkeit	86
5.2.4	Ausgleichsfeuchte	90
5.2.5	Zwischenfazit der physikalisch mechanischen Untersuchungen	93
5.3	Überblick der verwendeten Datensätze für die PLSR	96
5.4	Ergebnisse und Diskussion der quantitativen Spektrenauswertung	97
5.4.1	Einfluss der Spektrenvorbehandlung	97
5.4.2	PLSR-Modelle für die Roh- und Darrdichte	100
5.4.3	PLSR-Modelle für den Elastizitätsmodul	104
5.4.4	PLSR-Modelle für die Biegefestigkeit	108
5.4.5	PLSR-Modelle für die Ausgleichsfeuchte bei Normklima	111
5.4.6	Zwischenfazit der quantitativen Spektrenauswertung	118
5.5	Ergebnisse und Diskussion der qualitativen Spektrenauswertung	120
5.5.1	Hauptkomponentenanalyse	120
5.5.2	SIMCA-Klassifizierung	127
5.5.3	Einfluss des Spektralbereiches	133
5.5.4	Zwischenfazit der qualitativen Spektrenauswertung	136
5.6	Ergebnisse und Diskussion von Versuchen zur in-line Messung während einer thermischen Modifizierung	138
5.6.1	Masseverlust während der thermischen Modifizierung	138
5.6.2	Einfluss der Temperaturänderung auf die NIR-Spektren bis 103°C	139
5.6.3	Änderung der NIR-Spektren bei 103°C	142
5.6.4	Einfluss der Temperaturänderung auf die NIR-Spektren zwischen 103 und 180°C	144
5.6.5	Änderung der NIR-Spektren während einer thermischen Modifizierung bei 180°C	145

5.6.6	Zwischenfazit der in-line Versuche	148
5.7	Gesamtfazit	152
6	Schlussfolgerungen und Ausblick	153
6.1	Schlussfolgerungen	153
6.2	Ausblick	156
7	Zusammenfassung	157
8	Abstract	161
	Literaturverzeichnis	164
	Normen	179
	Abkürzungsverzeichnis	181
	Abbildungsverzeichnis	182
	Tabellenverzeichnis	188
	Anhang	191
A	Datensätze	191
A.1	Übersicht über die Kalibrations- und Validierungsdatensätze der Buchenproben	192
A.2	Übersicht über die Kalibrations- und Validierungsdatensätze der Eschenproben	193
A.3	Übersicht über die Kalibrations- und Validierungsdatensätze der Fichtenproben	194
B	Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle	195
B.1	Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle für den Elastizitätsmodul für die Datensätze Referenz, TMT und TMT/Referenz von Buche, Esche und Fichte	196
B.2	Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle für die Biegefestigkeit für die Datensätze Referenz, TMT und TMT/Referenz von Buche, Esche und Fichte	197
B.3	Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle für die Rohdichte für die Datensätze Referenz, TMT und TMT/Referenz von Buche, Esche und Fichte	198
B.4	Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle für die Darrdichte für die Datensätze Referenz, TMT und TMT/Referenz von Buche, Esche und Fichte	199

B.5	Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle für die Ausgleichsfeuchte bei Normklima 20/65 für die Datensätze Referenz, TMT und TMT/Referenz von Esche und Fichte	200
B.6	Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle für die Ausgleichsfeuchte bei Normklima 20/65 für die Datensätze Referenz, TMT und TMT/Referenz von Buche	201

Kapitel 1

Einleitung

Die Bedeutung des Waldes für den Menschen als Ökosystem und sein Beitrag zur Erhaltung unseres Klimas sind unbestritten. Darüber hinaus wird im Wald der Rohstoff Holz produziert, ein nachwachsender Werkstoff mit besonderen Eigenschaften wie einem hervorragenden Gewichts-Festigkeits-Verhältnis oder dem Verhalten bei wechselnder Luftfeuchtigkeit. Die Nutzwaldfläche in Europa (ohne Russland und die GUS-Staaten) beträgt 149 Mio. Hektar, wovon 11,1 Mio. Hektar (7 %) auf Deutschland und 3,96 Mio. Hektar (2 %) auf Österreich entfallen (Schwarzbauer 2005). Der Flächenanteil ist in Österreich jedoch mit 47,2 % größer als in Deutschland mit 31 % (BMVEL 2004). Auf diesen Flächen werden in Deutschland jährlich ca. 62 Mio. fm Holz (FAO 2008) und in Österreich ca. 19 Mio fm Holz geerntet (Bundesamt für Wald 2009).

Während in Europa insgesamt die Waldfläche zunimmt, ist die Entwicklung vor allem in den tropischen und subtropischen Gebieten weiter negativ (FAO 2008). Bereits seit einigen Jahrzehnten sind tropische Hölzer, die sich auf Grund ihrer hervorragenden Eigenschaften und ihrer dekorativen Farbtöne für bestimmte Anwendungen im Außen- und Innenausbau grosser Beliebtheit erfreuen, nicht mehr in bis dato erhältlichen Mengen und Qualitäten verfügbar. Die Ursachen für die geringere Verfügbarkeit von Importhölzern reichen von Übernutzung und Ausfuhrverboten bis hin zu wirtschaftlichen Sanktionen gegenüber einigen Exportländern. Die Einführung neuer Arten und der Anbau in Plantagen können dies nicht für alle Anwendungen kompensieren (z. B. Fenster-, Bootsbau).

Einheimische Holzarten wie die Fichte (*Picea abies* (L.) Karst.), die Rotbuche (*Fagus sylvatica* L.) und die Esche (*Fraxinus excelsior* L.) haben wegen ihrer hellen Farbtöne im Vergleich zu den dunklen rötlich bis braun-schwarzen Farben von Importhölzern häufig geringere Akzeptanz bei den Kunden. Außerdem sind sie meist weniger dauerhaft und weisen häufig ein ausgeprägteres Quell- und Schwindverhalten auf als tropische Holzarten, weswegen einhei-

mische Holzarten im Aussenbereich für z.B. Gartenmöbel oder Terrassendielen wenig Verwendung finden.

Durch den „klassischen“ Holzschutz, also das Einbringen von (schwermetallhaltigen) Chemikalien, kann der Nachteil der geringen natürlichen Dauerhaftigkeit vieler einheimischer Holzarten teilweise ausgeglichen werden. Der Einsatz von toxischen Substanzen trifft jedoch seit geraumer Zeit auf eine kritische Meinung seitens der Verbraucher und öffentlicher Auftraggeber hinsichtlich gesundheitlicher und ökologischer Aspekte. Darüber hinaus ist die Entsorgung von chemisch behandeltem Altholz in Deutschland schwieriger und kostenintensiver geworden. Seit 2005 dürfen chemisch behandelte Hölzer nicht mehr deponiert werden, da die Altholzentsorgung durch Vorschriften strikter reglementiert wurde (AltholzV 2002; 17. BImSchV 1990; TALuft 1990). Dies hat heute zum Teil nicht abschätzbare Entsorgungskosten in der Zukunft zur Folge. Daher ist das Interesse an Alternativen zum chemischen Holzschutz stark gestiegen. Viele Verfahren zur Modifizierung von Holz wurden und werden erprobt. Dabei reicht die Spannweite von der Modifizierung durch thermische Energie bis hin zur Modifizierung mit Chemikalien wie beispielsweise cyclischen und nicht cyclischen Anhydriden, Furfurylalkohol und DMDHEU (Dimethyloldihydroxyethylenharnstoff). Bis zur Marktreife haben es bislang nur wenige Verfahren geschafft. Die thermische Modifizierung, deren Prinzipien schon seit Jahrhunderten bekannt sind, war das erste und ist bislang das wichtigste Verfahren (Hill 2006).

Durch die thermische Behandlung wird die chemische Zusammensetzung der makromolekularen Bestandteile des Holzes geändert. Dabei werden die physikalischen und biologischen Eigenschaften, wie die Dimensionsstabilität, Ausgleichsfeuchte, mechanische Festigkeiten, Abriebfestigkeit, Dauerhaftigkeit, Rissbildung und Farbe beeinflusst. Durch die Verbesserung der Dimensionsstabilität und Dauerhaftigkeit können einheimische Laubhölzer in der Aussenanwendung eingesetzt werden, wo klassischerweise tropische Holzarten wie Teak bevorzugt werden. Thermisch modifiziertes Buchenholz ist für die Anwendung im Barfußbereich geeignet und stellt im Bereich der Terrassendielen eine Alternative zu Holzarten wie Bangkirai (*Shorea laevis* Ridl.) oder Garapa (*Apuleia leiocarpa*, *Apuleia molaris*) dar. Im Außenbereich wird Thermoholz (TMT - Thermally Modified Timber bzw. TMW - Thermally Modified Wood) ausserdem für Fassaden und Schallschutzwände eingesetzt. Wegen seiner dunklen Farbtonne wird es vermehrt im Innenausbau als Fußböden eingesetzt, um Importhölzer zu ersetzen (Mühlberger et al. 2005; Ewert und Scheiding 2005; Junghans und Niemz 2005b).

Neben der Änderung der Materialeigenschaften bieten die meisten Verfahren der Holzmodifizierung weitere Vorteile. Während beim klassischen chemischen Holzschutz die Dauerhaftigkeit durch das Einbringen von toxischen Wirkstoffen in das Holz verbessert wird, kommen bei der thermischen Modifizierung von Holz keine zusätzlichen chemischen Verbindungen zum Einsatz. Lediglich durch die thermischen Reaktionen der Holzkomponenten ent-

stehen neue Verbindungen, die nach bisherigem Erkenntnisstand keine Gefährdung für die Gesundheit darstellen. Ergebnisse von Hanger et al. (2004) belegen, dass Buchen-, Fichten-, Tannen-, Lärchen-, Birken- und Eichenholz, das thermisch modifiziert wurde, nach OECD- und EC-Richtlinien keine toxischen oder mutagenen Auswirkungen haben, keine nachweisbaren Hautirritationen auslösen und hinsichtlich Hautsensibilisierung und Reizbarkeit der Augen nicht kennzeichnungspflichtig sind.

Seit der Markteinführung im Jahre 1999 in Europa zeigte der Markt für TMT ein starkes Wachstum und eine hohe Dynamik. Gemessen an den geernteten Mengen Holz und im Vergleich zu den Produktionsmengen der Holzwerkstoffindustrie ist die Produktionsmenge von TMT immer noch gering. 2002 wurde die Produktion auf 35.000 m³, 2005 auf 89.000 m³ geschätzt. Im Jahr 2007 wurden ca. 131.000 m³ TMT produziert. Inzwischen sind eine Vielzahl von Herstellern und mehrere Verfahren auf dem Markt und auch in den USA und Kanada gibt es inzwischen Bestrebungen einer Markteinführung von TMT (Scheidung 2008).

Trotz der Vorteile und des inzwischen erreichten Bekanntheitsgrades des Materials, besteht noch immer Unwissenheit und Unsicherheit hinsichtlich der Eigenschaften und Anwendung von Thermoholz seitens der Verbraucher (Mühlberger et al. 2005; Junghans und Niemz 2005a). Neben der Bekanntheit am Markt spielt eine konstante Qualität eine entscheidende Rolle für die Akzeptanz des Produktes (Grossmann 2002; Junghans und Niemz 2005a). Da auf Grund der Vielzahl an Herstellern und Verfahren auch die technologischen Eigenschaften des angebotenen Materials stark variieren können, ist eine Fokussierung auf die Qualitätsansprüche der Kunden notwendig. Viele Kunden machten im Zuge der Markteinführung von TMT negative Erfahrungen. Dies kann in vielen Fällen auf eine anfängliche Unwissenheit über die Eigenschaften und die Verarbeitung des Materials zurückgeführt werden. Sicherlich spielt aber auch die gelieferte Qualität und mangelndes Wissen über das Material seitens der Hersteller eine Rolle. Erst spät nach Markteinführung begann sich die Industrie mit dem Qualitätsaspekt und der Normung von TMT auseinanderzusetzen. Nach langer Diskussion ist im März 2008 die Vornorm CEN/TS 15679 „Thermisch modifiziertes Holz - Definitionen und Eigenschaften“ erschienen, die zeigt, welche Eigenschaften wie zu bestimmen sind und entsprechende Definitionen liefert. Um definierte Qualitätsstandards zu gewährleisten, sind neben Normen und Richtlinien auch entsprechende Methoden zur Messung dieser Parameter und eine entsprechende Prozesskontrolle erforderlich.

Kapitel 2

Zielsetzungen

Zahlreiche Arbeiten beschäftigten sich mit den Vorteilen und Auswirkungen verschiedener Parameter auf die thermische Modifikation und die resultierenden Materialeigenschaften (u.a. Stamm und Hansen (1937); Kollmann und Schneider (1963); Kollmann und Sachs (1967); Fengel (1968); Giebeler (1983); Rapp (2001); Hanger et al. (2002a); Lackner et al. (2002)). Aber erst in den letzten Jahren wurden verschiedene Arbeiten zur Qualitätskontrolle und -sicherung von thermisch modifizierten Hölzern mit verschiedenen Methodiken veröffentlicht (Schwanninger und Hinterstoisser (2002); Hinterstoisser et al. (2003); Schwanninger et al. (2004); Rapp et al. (2006); Johansson und Moren (2006); Schnabel et al. (2007); Brischke et al. (2007); Esteves et al. (2008); Gonzáles-Pena und Hale (2009)).

Bei der Qualitäts- und Prozesskontrolle von TMT spielen hauptsächlich eine Vorsortierung des Rohmaterials (StoraEnso 2009) und die Aufzeichnung der Prozessdaten eine Rolle. In einem Projekt an der Fachhochschule Salzburg wurde die Farbmessung als eine Methodik zur Qualitätskontrolle von TMT untersucht. Dazu wurde die Farbänderung, die bei der Behandlung auftritt, erfasst und verschiedene Behandlungstufen, denen spezifische Eigenschaften (z.B. Festigkeit) zugeordnet werden können, klassifiziert (Schnabel et al. 2007). Im Vergleich zur Farbmessung können mit Hilfe der IR-Spektroskopie die chemischen Änderungen der Holzbestandteile analysiert werden, die während eines Prozesses auftreten (Schwanninger und Hinterstoisser 2002). Um den Behandlungsfortschritt in Form des Masseabbaus zu erfassen, wurde versucht, den Masseverlust gravimetrisch während der thermischen Modifizierung zu bestimmen. Diese Methode wurde aber bislang nicht bis zur Marktreife entwickelt (Huber 2009).

Die IR-Spektroskopie hat sich in vielen Branchen bei der Qualitäts- und Prozesskontrolle bewährt. Auch im Forst- und Holzsektor wird ihr ein großes Potential eingeräumt, da insbesondere die NIR-Spektroskopie durch ihre Prozesstauglichkeit und der einfachen Probenvorberei-

tung eine Option für ein Prozesskontrollsystem darstellt. Während sich die NIR-Spektroskopie (NIRS) in der Agrar- und Pharmaindustrie als Standardmethode in der Qualitätskontrolle etabliert hat, wurde im Forst- und Holzbereich erst relativ spät begonnen, sich mit dieser Methode auseinanderzusetzen. Dennoch wurde binnen kurzer Zeit erkannt, daß die NIR-Spektroskopie in vielen Bereichen der Holzverarbeitung zum Einsatz kommen könnte (So et al. 2004). Zahlreiche Studien belegen die vielseitige Einsetzbarkeit der NIR-Spektroskopie in Verbindung mit chemometrischen Methoden (Antti 1999; Schimleck et al. 2002; Kludt 2003; Meder et al. 2003; Kelley et al. 2004a;b; Dolezel-Horwath et al. 2005).

Ziel dieser Arbeit ist es zu untersuchen, ob die NIR-Spektroskopie in Verbindung mit chemometrischen Methoden eine geeignete Methodik für die Qualitätssicherung und die Prozesskontrolle von Thermoholz ist. Die Untersuchungen sollen als Grundlage für eine industrielle Umsetzung dienen.

Es soll untersucht werden, ob die NIR-Spektroskopie geeignet ist, Änderungen der Zellwandkomponenten, die durch die thermische Behandlung induziert werden, zu erfassen, um so später im Prozess den Behandlungsfortschritt überwachen zu können. Hierzu werden FTIR-Untersuchungen an Holzmehl mit NIR-Spektren verglichen.

Es soll gezeigt werden, in wie weit die NIR-Spektroskopie geeignet ist, thermisch modifizierte Holzproben hinsichtlich ihrer Behandlungsintensität zu klassifizieren und ob sie in der Lage ist, unbekannte Proben hinsichtlich ihrer Behandlungsstufe richtig zu identifizieren.

Die NIR-Spektroskopie eignet sich insbesondere für quantitative Vorhersagen von Materialeigenschaften nachdem entsprechende Kalibrationsmodelle erstellt wurden. Einige Studien belegen, dass für nicht modifiziertes Holz gute Kalibrationsmodelle entwickelt werden konnten (u.a. Hoffmeyer und Pedersen (1995); Hauksson et al. (2001); Via et al. (2003); Meder et al. (2003); Schimleck et al. (2002; 2005); Kelley et al. (2004a;b)). In dieser Arbeit sollen Kalibrationsmodelle für die wichtigsten Holzeigenschaften Biegefestigkeit, Elastizitätsmodul, Roh- und Darrdichte sowie Ausgleichsfeuchte von thermisch modifizierten Holzproben und deren Referenzproben entwickelt werden. Da die Dimensionsstabilität mit dem Feuchtegehalt korreliert, wurde auf deren Modellierung verzichtet. Auch die Bestimmung und Modellierung der Dauerhaftigkeit soll kein Bestandteil der Untersuchungen sein, da sie bei der praktischen Qualitätssortierung von Holz eine untergeordnete Rolle spielt.

Im Vergleich zu den nicht modifizierten Proben soll festgestellt werden, ob die thermische Behandlung Einfluss auf die Qualität der Modelle hat. Häufig beeinflussen verschiedenste Größen, wie z.B. Porengröße, Streulichteffekte bei Festkörpern, Temperaturunterschiede, oder von den Wellenlängen abhängige Effekte die NIR-Spektren. Um diese Effekte zu minimieren, werden die Rohspektren mathematisch bearbeitet. Es soll untersucht werden, ob verschiedene Vorbehandlungen der Spektren einen Einfluss auf die Modellbildung haben.

In einem weiteren Schritt sollen Prozessversuche im Labormaßstab zeigen, ob bei der Messung von Holzproben mit einer hochtemperaturresistenten Prozessfasersonde Änderungen in den Spektren zu beobachten sind, die auf den thermischen Holzabbau zurückzuführen sind. Diese Ergebnisse sollen zeigen, ob eine praktische Umsetzung in einer Thermoholzkammer realisiert werden kann, deren Ziel es sein soll, den Anteil an fehlbehandeltem Material zu verringern und eine zuverlässige Qualitätssicherung zu bieten.

Kapitel 3

Hintergrund

3.1 Thermische Modifizierung von Holz

Erste Ergebnisse einer Hochtemperaturbehandlung von Holz in einer überhitzten Dampf-atmosphäre wurden von Tiemann (1915) berichtet. Nach der Behandlung wurde eine um 10 bis 25 % reduzierte Feuchteaufnahme zusammen mit einer Abnahme der Festigkeit festgestellt. Stamm und Hansen (1937) erwähnen einen unveröffentlichten Bericht des Forest Products Laboratory ("The Effect of High Temperature on Certain Properties of Wood" von N.D. Betts) von 1916, in dem über die Ergebnisse einer Hitzebehandlung von Black Gum (*Nyssa sylvatica*) berichtet wird. Demzufolge sank nach einer Behandlung in 205 °C heißer trockener Luft die Hygroskopizität um fast die Hälfte bei nur geringer Abnahme der Festigkeit. Die Autoren berichten, dass das Quell- und Schwindverhalten durch Hitzebehandlung in verschiedenen Gasen reduziert werden kann und dass die Farbänderung mit der Abnahme der Hygroskopizität zu korrelieren scheint. Später untersuchten Stamm et al. (1946; 1955) den Einfluss einer Behandlung im Bereich von 120 °C bis 320 °C in Flüssigmetall und in Luft bei einer Dauer von einer Minute bis zu sechs Tagen und kamen zu dem Ergebnis, dass die Dimensionsstabilität und Dauerhaftigkeit von Holz durch die Hitzebehandlung erhöht und dies auch industriell umgesetzt werden kann. Die Ergebnisse zeigten, dass der Festigkeitsverlust der Proben, die in einer Luftatmosphäre behandelt wurden, größer war als bei Proben, die in einem Metallbad modifiziert wurden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden bereits zu Beginn der 1940er Jahre erste Patente für ein Verfahren zur thermischen Modifizierung von Holz angemeldet. Erste Produkte waren "Staybwood" (Stamm 1942) und "Staypak" (Stamm et al. 1948). Bei Staybwood handelte es sich um Vollholz, das durch eine Hitzebehandlung eine höhere Dimensionsstabilität aufwies, wohingegen Staypak aus Furnieren bestand, die während der Behandlung so verdichtet wurden, dass das Lignin zu fließen begann und die

Verdichtung durch eine nachfolgende Quellung nicht wieder egalisiert wurde (Seborg et al. 1956). Weitere grundlegende Arbeiten zum Verständnis der Vorgänge bei der thermischen Zersetzung von Holz gehen auf eine dreiteilige Publikation von Sandermann und Augustin zurück, die sich in den 1960er Jahren an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Hamburg mit diesem Themengebiet befassten. Im ersten Teil geben die Autoren einen Überblick über den Stand der Forschung zum damaligen Zeitpunkt (Sandermann und Augustin 1963a). Im zweiten Teil wird mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse (DTA) der Verlauf der thermischen Zersetzung von Holz und verschiedener Bestandteile bei unterschiedlichen Behandlungsbedingungen untersucht (Sandermann und Augustin 1963b). Sie zeigen, dass von den drei Hauptkomponenten des Holzes die Polyosen vor der Cellulose abgebaut werden. Unter inerten Bedingungen erwies sich das Lignin am temperaturbeständigsten. Im dritten Teil wird auf die thermische Zersetzung von Buchenholz und Cellulose eingegangen und u.a. gezeigt, dass es im Verlauf des Prozesses im Bereich zwischen 206 °C und 245 °C zu einer thermischen Spaltung und bei höheren Temperaturen zu Kondensationsreaktionen des Lignins kommt (Sandermann und Augustin 1964). Kollmann und Schneider (1963) untersuchten das Sorptionsverhalten von Buchen-, Eichen- und Kiefernspintproben, die bei 70 °C bis 200 °C in Luft für 6 bis 48 Stunden erhitzt wurden. Dabei zeigte sich, dass eine Behandlung ab 100 °C bereits Änderungen im Sorptionsverhalten zur Folge hat, die mit steigender Temperatur und Dauer der Behandlung stärker werden. Burmester (1973) behandelte Eichen-, Buchen-, Fichten- und Kiefernholz in einem geschlossenen System unter Druck und zeigte, dass durch dieses neue FWD-Verfahren (Feuchte-Wärme-Druck-Verfahren) die Feuchteverformung bei Buchensplintholz um 60 %, bei Kiefernspint- und -kernholz sowie bei Fichtenholz um mehr als 50 % bei zum Teil nur mäßigen Verlusten von Biege- und Schlagbiegefestigkeit verringert werden kann. Giebeler (1983) griff die Ergebnisse von Burmester auf und übertrug das Verfahren auf einen 1,8 m³ großen Reaktor, in dem er Buchen-, Birken-, Pappel-, Kiefern- und Fichtenproben sowie Holzwerkstoffe behandelte und die Verfahrenstechnik, die Eigenschaftsänderungen und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens betrachtete. Das FWD-Verfahren wurde durch die Rütgerswerke AG, Frankfurt, 1979 zum Patent angemeldet (Giebeler et al. 1979). Der erste kommerzielle Erfolg stellte sich allerdings erst mit dem "Thermowood"-Verfahren ein, das in den 1990er Jahren am VTT in Finnland entwickelt wurde und in einer Patentschrift von Viitaniemi (1994) beschrieben wird.

3.2 Verfahren der thermischen Modifizierung

Es gibt eine Vielzahl von Verfahren zur thermischen Modifizierung von Holz, die in einer sauerstoffreduzierten Atmosphäre bei Temperaturen von 150 bis 250 °C ablaufen. Hinsichtlich der

Technologie und dem Einfluss auf die Materialeigenschaften gibt es nach Hill (2006) verfahrensspezifische Unterschiede, wie:

- offene oder geschlossene Systeme
- behandelte Holzarten und Dimensionen
- Behandlungsatmosphäre
- Zeit und Dauer der Behandlung

Im Folgenden sollen die wichtigsten Verfahren kurz beschrieben werden.

3.2.1 FWD-Verfahren

Beim FWD-Verfahren findet die Hitzebehandlung in einem geschlossenen System (Autoklaven) statt. Das zu behandelnde Material sollte dabei eine Holzfeuchte zwischen 10 % und 30 % (vorzugsweise ca. 20 %) aufweisen (Burmester 1973). Der Grad der Behandlung wird des Weiteren von der Behandlungstemperatur zwischen 150 °C und 180 °C und der Dauer von 5 bis 15 Stunden bestimmt. Der Überdruck wird durch die aus dem Holz entweichenden gasförmigen Abbauprodukte und die Feuchte bestimmt und liegt im Bereich von 0,5 bis 1 MPa. Um eine Verkürzung der Behandlungsdauer bei ebenfalls guten Ergebnissen zu erreichen, kann auch mit Temperaturen über 180 °C und höheren Drücken gearbeitet werden (Giebler et al. 1979). Eine Anlage nach dem FWD-Verfahren befindet sich seit 2007 bei der Fa. Röthlisberger in der Schweiz in Betrieb (Scheidung 2008).

3.2.2 Plato-Verfahren

Das Plato-Verfahren ist ein mehrstufiger Prozess, bei dem der eigentlichen Wärmebehandlung eine Aushärtungsphase folgen muss. Während der ersten Phase, der sogenannten Hydrothermolyse, wird das Holz für 4 bis 5 Stunden zwischen 160 °C und 190 °C unter erhöhtem Druck (0,6 MPa bis 0,8 MPa) in einer wässrigen Atmosphäre behandelt. Durch eine anschließende drei- bis fünftägige konventionelle Trocknung wird die Holzfeuchte auf ca. 10 % eingestellt. In einer zweiten Prozessstufe findet eine Aushärtung statt, bei der das Holz nochmals mehrere Stunden auf 170 °C bis 190 °C in einer überhitzten Dampf- oder Stickstoffatmosphäre erwärmt wird. Den Abschluss bildet eine mehrtägige Konditionierung des Produktes. Die Dauer der einzelnen Prozessschritte hängt dabei von der Holzart und den Materialdimensionen ab (Militz 2002; Boonstra und Tjeerdsma 2006). Während in der ersten Stufe ein Abbau der Polyosen und eine hydrolytische Abspaltung von Essigsäure nachgewiesen wurden, gehen

Boonstra und Tjeerdsma (2006) davon aus, dass im zweiten Prozessschritt neben der Depolymerisierung der Kohlenhydrate auch eine Kondensationsreaktion am Lignin stattfindet. Den Autoren zufolge gibt es im Vergleich zu einstufigen Verfahren Unterschiede in den während des Prozesses ablaufenden chemischen Reaktionen (siehe Kapitel 3.3).

3.2.3 Retification-Verfahren / Le Bois Perdure

Dieses Verfahren wurde an der Ecole des Mines de Saint-Etienne entwickelt. Dabei wird Holz, das auf ca. 12 % Feuchtegehalt vorgetrocknet ist, in einer Stickstoffatmosphäre auf 210 °C bis 240 °C erhitzt. Derzeit produziert die Fa. Balz (Schweiz) mit Stickstoff als Inertgas. Neben diesem Verfahren wurde in Frankreich mit dem "Le Bois Perdure" ein zweites Verfahren entwickelt. Dabei wird das Holz erst konventionell getrocknet und anschließend bei 230 °C in einer Dampf Atmosphäre thermisch behandelt (Vernois 2001). Letzteres Verfahren ähnelt damit den unten beschriebenen Thermowood- bzw. Mühlböckverfahren.

3.2.4 Öl-Hitze-Behandlung

Bei der Öl-Hitze-Behandlung nutzt man die Eigenschaft von natürlichen Ölen, deren Siedepunkt über den Temperaturen liegt, die bei der thermischen Modifizierung von Holz angewendet werden. Der Prozess findet bei 180 °C bis 220 °C in einem geschlossenen Kessel statt, der nach dem Beladen mit Holz mit heißem Öl gefüllt wird. Die Dauer der Behandlung beträgt ca. 2 bis 4 Stunden. Das Öl dient einerseits der Wärmeübertragung und verhindert gleichzeitig Oxidationsreaktionen. Neben der thermischen Modifizierung kann das Holz zusätzlich mit Öl beladen werden. Es können verschiedene Öle wie z.B. Raps-, Lein- oder Sonnenblumenöl verwendet werden. Die meiste Erfahrung hinsichtlich der Holzarten besteht dabei für Fichte und Kiefer. Die Fa. Menz Holz (Deutschland) ist derzeit das einzige Unternehmen, welches dieses Verfahren industriell anwendet.

3.2.5 Thermowood-Verfahren

Das finnische Thermowood-Verfahren ist ein einstufiger Prozess, der auf einer drucklosen Behandlung von Holz bei 150 °C bis 240 °C beruht. Die sauerstoffreduzierte Atmosphäre wird durch heißen Wasserdampf gewährleistet. Liegt der Feuchtegehalt des Holzes über 10 %, wird mit einer Aufwärmphase begonnen, in der das Material auf 100 °C aufgewärmt wird. Anschließend wird bei 100 °C bis 150 °C getrocknet. Ein hoher Feuchtegehalt führt zu Rissen und Farbunterschieden nach der Behandlung. Die folgende Aufheizphase auf die endgültige Be-

handlungstemperatur kann bis zu 48 Stunden dauern, während die eigentliche Hitzebehandlung nur 0,5 bis 4 Stunden dauert. Abschließend erfolgt eine Abkühl- und Konditionierungsphase von bis zu 24 Stunden. Während der gesamten Behandlung hat der Temperaturunterschied zwischen Holz und umgebender Atmosphäre großen Einfluss auf die Materialqualität (Syrjänen 2001). Der Ablauf der Behandlung ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. In Finnland werden nach diesem Verfahren hauptsächlich Kiefer (*Pinus sylvestris*), Fichte (*Picea abies*), Birke (*Betula verrucosa/pubescens*, *Betula pendula*) und Pappel (*Populus tremula*) behandelt. Die Prozessparameter sind dabei auf Grund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und Morphologie für jede Holzart individuell. Nadelhölzer werden bei höheren Temperaturen behandelt als Laubhölzer, was neben den genannten Gründen auch am Verwendungszweck liegt, da Nadelhölzer vorrangig im Außenbereich Anwendung finden. Laubhölzer werden hingegen meist im Innenbereich verbaut (Syrjänen 2001; Anonymus 2003).

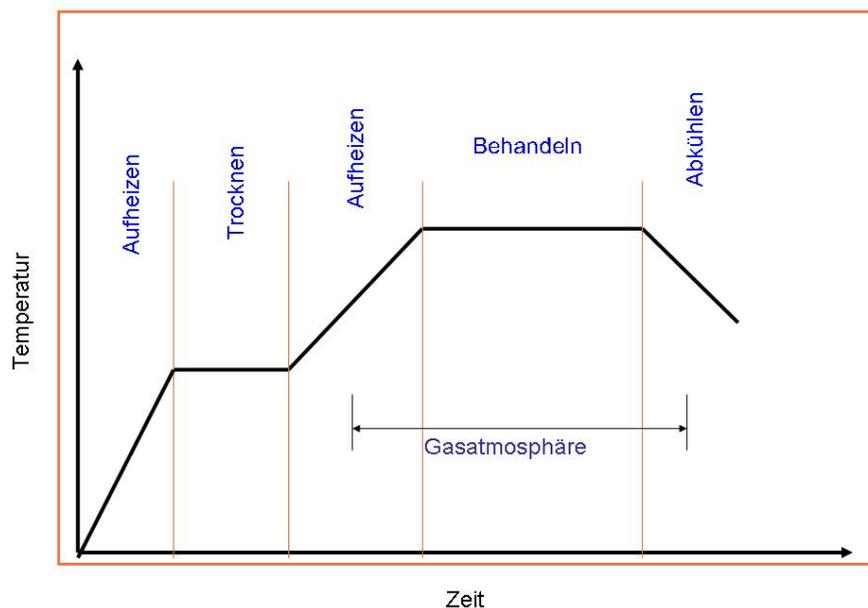


Abbildung 3.1: Ablaufschema einer thermischen Behandlung nach dem Thermowood- und Mühlböckverfahren (Mitteramskogler GmbH 2007)

3.2.6 Mühlböck-Verfahren

Das in Österreich entwickelte Mühlböck-Verfahren ist dem Thermowood-Verfahren vom Ablauf her sehr ähnlich. Der Sauerstoffabschluss wird jedoch durch Holzgas erreicht, das sich aus den während des Prozesses entstehenden flüchtigen Abbauprodukten (Kohlenmonoxid,

Wasserstoff, Essigsäure, Ameisensäure, Phenole, Alkohole) zusammensetzt. Die Vorteile des Mühlböck-Verfahrens gegenüber dem Thermowood-Verfahren liegen im Energie- und Emissionsbereich. Das während der Behandlung entstehende Holzgas wird einer Verbrennung zugeführt. Die so gewonnene Energie kann mit Thermoöl gespeichert und für weitere Behandlungen genutzt werden (Mühlböck et al. 2001). Gleichzeitig wird die Emission von Gasen auf ein Minimum reduziert, während beim Thermowood-Verfahren das entstehende Gemisch aus Wasserdampf und Holzgas in die Atmosphäre abgelassen wird. Der größte Anteil an modifizierten Holzarten besteht derzeit aus Laubholzarten wie Buche und Esche. Für die Verwendung im Fussbodenbereich werden jedoch auch die meisten anderen einheimischen (Laub-)Holzarten in geringeren Mengen modifiziert (Schönberger 2007).

3.3 Veränderungen von Holz durch Temperatureinfluss

Durch den Einfluss von Temperatur können Holzeigenschaften dauerhaft geändert werden. Bereits nach einer Holz Trocknung bei 60 °C kann man eine Verringerung der Sorptionskapazität von Kiefern-Splintholz im Vergleich zur Freilufttrocknung beobachten (Egner 1937). Bei der Erwärmung von Holz wird zunächst hygroskopisch gebundenes Wasser entfernt. Bei langer Wärmeeinwirkung kann bei Temperaturen unter 105 °C auch ein Abbau der Holzsubstanz beobachtet werden (MacLean 1951; Sandermann und Augustin 1963b). MacLean (1951) stellte nach einer Erwärmung von einem Jahr bei 93 °C Gewichtsverluste von 1,3% und 4,5 % fest. Da die Zersetzungsreaktionen in diesem Bereich sehr langsam ablaufen, können diese meist vernachlässigt werden.

Zu ersten Spaltungsreaktionen von Polysaccharidketten kommt es bei Temperaturen oberhalb von 120 °C. Der thermisch bedingte Abbau der amorphen Polyosen beginnt ab einer Temperatur von 180 °C und schreitet bis 250 °C fort. Der Celluloseabbau beginnt bei 240 °C bis 340 °C und die Zersetzung von Lignin bei 300 °C (Sandermann und Augustin 1963b).

Bis ca. 200 °C entstehen durch die Spaltung von Kohlenhydratketten überwiegend Wasser und organische Spaltprodukte in Form von kurzkettigen Kohlenhydraten. Bis ca. 270 °C treten größere Mengen gasförmiger Abbauprodukte auf (Sandermann und Augustin 1963a). Neben Kohlenmonoxid und Kohlendioxid entstehen Wasser, Essigsäure, Methanol und Furfural (Sandermann und Augustin 1963a). Oberhalb von 270 °C beginnt der exotherme Abbau des Holzes, der bei mehr als 500 °C in die Vergasung übergeht (Fengel und Wegener 2003).

Die Behandlungsatmosphäre hat großen Einfluss auf den thermischen Abbau des Holzes. Durch Differential-Thermo-Analysen (DTA) wurde gezeigt, dass der thermische Abbau von Buchen- und Fichtenproben in Luft bei ca. 200 °C beginnt, während er in einer Inertgas-Atmosphäre (Stickstoff) erst bei 240 °C zu beobachten ist. In Luft laufen die Abbaureaktionen mit größerer Intensität ab als in einer Stickstoffatmosphäre (Sandermann und Augustin 1963b; 1964). Weiter hat die Feuchtigkeit eine beschleunigende Wirkung auf den Holzabbau, denn Garrote et al. (1999) konnten bereits bei 150 °C in einer Wasserdampf Atmosphäre einen hydrolytischen Abbau nachweisen. Tjeerdsma et al. (1998) stellten fest, dass sich nach einer thermischen Behandlung von Kiefernholz bei 180 °C in einer trockenen Atmosphäre, die auf eine hydrothermische Behandlung bei 165 °C folgte, der Polyosengehalt kaum ändert. Nach der alleinigen hydrothermischen Behandlung war er deutlich geringer als im Ausgangsmaterial.

3.3.1 Einfluss von Temperaturänderungen auf die Zellwandkomponenten

Im isolierten Zustand zeigen die wichtigsten Zellwandkomponenten (Polyosen, Cellulose und Lignin) ein anderes thermisches Abbauverhalten als im Zellwandverbund. Sandermann und Augustin (1963b) zeigten durch DTA-Analysen von Buchen- und Fichtenholzmehl, isolierter Zellwandkomponenten und verschiedenen Polysacchariden, dass sich die thermisch induzierten Änderungen im Holz nur eingeschränkt auf die Summe der Änderungen der einzelnen Zellwandkomponenten zurückführen lassen. So zeigt eine entsprechende Mischung von Einzelkomponenten nicht den gleichen thermischen Abbau wie die jeweilige Holzart.

3.3.1.1 Einfluss auf die Polyosen (Hemicellulosen)

Polyosen bilden neben der Cellulose und dem Lignin einen Hauptbestandteil des Holzes und nach der Cellulose die am zweithäufigst vorkommende Art der Kohlenhydrate im Holz (Fengel und Wegener 2003; Sjöström 1993; Saka 2001). Es handelt sich um verzweigte Molekülketten, die aus verschiedenen glykosidisch miteinander verbundenen Monosacchariden (Pentosen und Hexosen) aufgebaut sind. Der Polymerisationsgrad (DP) liegt bei Xylanen im Schnitt zwischen 100 und 200, bei Mannanen im Bereich von 20 bis 150 (Fengel und Wegener 2003). Die am häufigsten vorkommenden Monosaccharide sind die Hexosen β -D-Glucose, β -D-Mannose und β -D-Galactose, die Pentosen β -D-Xylose, α -D-Arabinopyranose und -furanose sowie die β -D-Glucuronsäure die meist β -1-4- oder β -1-6-glykosidisch miteinander verknüpft sind (Fengel und Wegener 2003).

Der Anteil der Polyosen im Holz beträgt zwischen 20 % und 35 %, wobei Laubhölzer häufig einen höheren Polyosengehalt (25 % bis 35 %) aufweisen als Nadelhölzer (20 % bis 30 %) (Sjöström 1993). Auch der chemische Aufbau der Laub- und Nadelholzpolyosen weist Unterschiede auf. Die dominierende Polyose in Laubhölzern ist das O-Acetyl-4-O-glucuronoxytan, das teilweise acetyliert ist. Sein Anteil beträgt 20 % bis 35 %, wohingegen nur geringe Mengen an Glucomannan zu finden sind. Nadelholz enthält ca. 10 % Arabino-4-O-methylglucuronoxytan und ca. 18 % O-Acetylgalactoglucomannan (Saka 2001).

Die Struktur ist auf Grund der vielen Verzweigungen amorph, wodurch Polyosen für (chemische) Reaktionen besonders anfällig sind. Bei Anwesenheit von Wasser basiert der Abbaumechanismus der Polysaccharide im Holz (Polyosen und Cellulose) auf einer Hydrolyse unter sauren Bedingungen. Dabei werden die Etherbindungen protoniert und die Bindungen zwischen den Molekülen gespalten. Nach einer Carbonium-Ionen-Zwischenstufe entsteht durch Addition von Wasser ein stabiles Molekül. Durch diesen Vorgang kommt es zu einer Spaltung der Polysaccharidketten. Im weiteren Verlauf werden die Bruchstücke bis hin

zu den verschiedenen Monomeren aufgeschlossen. Durch Dehydratation entstehen weitere Umwandlungsprodukte wie Anhydroglucosen (u.a. Lävoglucosan), Furfural aus Pentosen und Hydroxymethylfurfural aus Hexosen (Fengel und Wegener 2003; Burtscher et al. 1987). Liegt kein Wasser vor, zeigen DTA-Analysen, dass ein oxidativer Abbau der Polymere bei niedrigeren Temperaturen stattfindet als ein nicht oxidativer. Bis zu einer Temperatur von 100 °C und einer Behandlungsdauer von 48 Stunden sind die Holzkomponenten stabil. Danach beginnt der Abbau der empfindlicheren Polyosen, wobei insbesondere Pentosen anfänglich abgebaut werden. Bei 150 °C wurde bei Eiche und Kiefer bereits eine deutliche Abnahme des Polyosenanteils um 8,9 % bzw. 5,4 % bei 24-stündiger Behandlung festgestellt (Kollmann und Fengel 1965). Windeisen et al. (2007) fanden bei Buchenholz, das bei 220 °C für 4 Stunden behandelt wurde, nur noch ein Drittel des nativen Anteils an Xylan. Aber auch bereits bei 180 °C wurde ein geringerer Xylananteil als bei unbehandelter Buche nachgewiesen. Nach Sivonen et al. (2002), die die chemischen Änderungen von Kiefer (*Pinus sylvestris*) nach der thermischen Modifizierung mit NMR- und ESR-Spektroskopie untersuchten, beginnt der Abbau der Polyosen um oder unter 180 °C. Der Cellulosegehalt bleibt bis zu 150 °C in Laub- und Nadelhölzern stabil (Fengel und Wegener 2003).

Die Acetylgruppen haben einen großen Einfluß auf die thermische Stabilität. Werden die Acetylgruppen abgespalten, bildet sich Essigsäure, die den hydrolytischen Abbau zusätzlich katalysiert. Egner (1951) wies die Abspaltung von Acetylgruppen bereits bei einer Trocknung im Bereich von 100 °C nach. In thermisch modifiziertem Buchenholz (220 °C, 4 Stunden) waren weniger als die Hälfte der Acetylgruppen im Vergleich zum Referenzmaterial vorhanden (Windeisen et al. 2007). Zudem erwies sich deacetyliertes Galactoglucomannan als temperaturstabiler im Vergleich zu O-Acetyl-galactoglucomannan. Bei Laubholzxytan wiederum beginnt der Abbau in Normalatmosphäre erst bei nahe 200 °C (Fengel und Wegener 2003). Zusätzlich katalysiert Wasser den hydrolytischen Abbau, wobei bereits geringe Mengen ausreichend sind. Für eine Hydrolyse der Polyosen von 100 g Buchenholz reichen bereits 4,39 g Wasser. Demzufolge kann eine saure Hydrolyse bereits in relativ trockenem Holz stattfinden (Runkel 1951).

3.3.1.2 Einfluss auf die Cellulose

Cellulose ist mit einem Masseanteil von 40 % bis 45 % das überwiegende Polysaccharid im Holz (Sjöström 1993). Im Gegensatz zu den Polyosen besteht Cellulose aus unverzweigten linearen Ketten aus β -D-Anhydroglucosen, die β -1-4-glykosidisch miteinander verknüpft sind (Fengel und Przyklenk 1983). Der Polymerisationsgrad nativer Cellulose im Holz liegt im Be-

reich von 10.000 (Sjöström 1993). Bei der Cellulose sind im Gegensatz zu den Polyosen im supramolekularen Bau kristalline (ca. 70 %) und amorphe (ca. 30 %) Bereiche zu finden, die die thermischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen.

Die Reaktionsmechanismen beim thermischen Abbau gleichen denen der Polyosen, beginnen aber erst bei höheren Temperaturen (Sandermann und Augustin 1963b; Kollmann und Fengel 1965; Zaman et al. 2000). Fengel (1967) konnte allerdings bei der Untersuchung von aus Fichtenholz isolierter Cellulose bereits im Bereich von 100 °C chemische und strukturelle Änderungen feststellen. Eine Abnahme des DP zeigte sich ab 120 °C. Die geordneten kristallinen Bereiche erwiesen sich als am thermisch stabilsten und hydrolyseresistentesten. Da der Abbau in den amorphen Bereichen beginnt, steigt mit zunehmender Temperatur und fortschreitendem Abbau der Kristallisationsgrad der Cellulose (Sivonen et al. 2002; Wikberg und Maunu 2004).

3.3.1.3 Einfluss auf das Lignin

Der Ligninanteil beträgt holzartenabhängig 20 % bis 40 %. Das Lignin bildet ein komplexes polymeres Netzwerk, das in die Zwischenräume der übrigen Zellwandkomponenten eingelagert ist. Die Vorstufen des Lignin-Makromoleküls bilden die p-Hydroxy-Zimtalkohole p-Coumaryl-, Coniferyl- und Sinapyl-Alkohol, die durch eine dehydrierende Polymerisation kondensieren und hauptsächlich Aryl-Ether- und C-C-Bindungen bilden (Abbildungen 3.2 und 3.3) (Nimz 1974; Adler 1977).

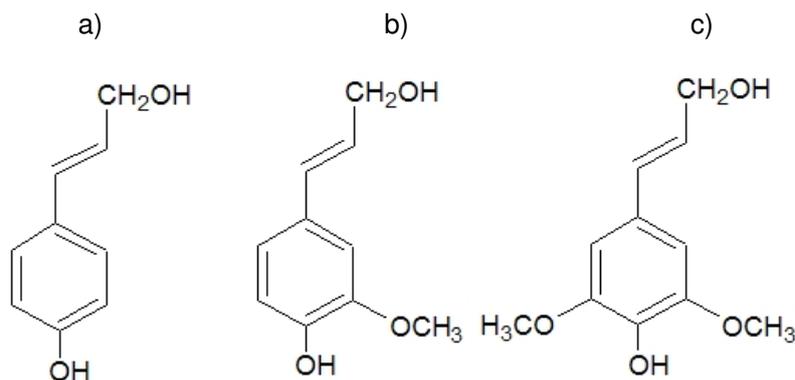


Abbildung 3.2: Ligninvorstufen p-Coumaryl- (a), Coniferyl- (b) und Sinapylalkohol (c) (Adler 1977)

Bei hohen Temperaturen beginnt das Lignin zu erweichen. Die Temperatur, bei der das Lignin

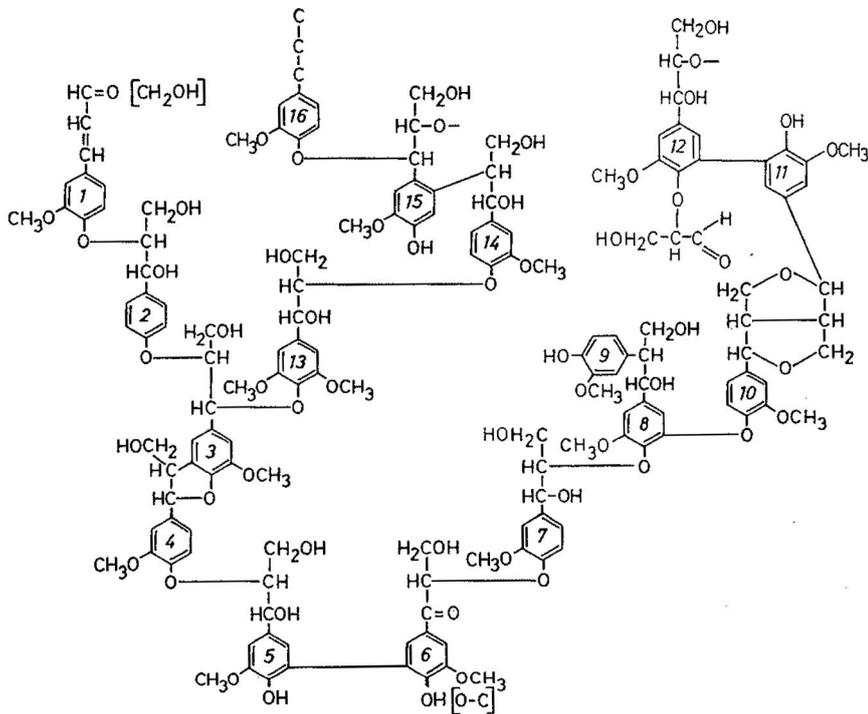


Abbildung 3.3: Struktur des Buchenlignins (Nimz 1974)

zu fließen beginnt (glass transition point) hängt stark von der Feuchtigkeit ab. Sie liegt für isoliertes Lignin bei 195 °C im trockenen Lignin und bei 90 °C mit einem Wassergehalt von 27 %. Für Buchen-MWL wurde eine Temperatur von ca. 165 °C gemessen (Fengel und Wegener 2003).

Lignin gilt als die temperaturstabilste Zellwandkomponente (Sandermann und Augustin 1964; Kollmann und Fengel 1965; Shafizadeh und Chin 1977; Alén 2000), dennoch zeigten Fengel und Przyklenk (1970), dass bereits bei 150 °C erste thermisch bedingte Umwandlungen bei Fichtenlignin stattfinden.

Bis zu einer Temperatur von 150 °C bleibt der Ligningehalt im Holz konstant, danach steigt er relativ zu den Polysacchariden an (Kollmann und Fengel 1965) was auf einen schnelleren Abbau von Polysacchariden zurückzuführen ist.

Die Zersetzung des Lignins basiert auf der Spaltung der Lignin-Polysaccharid-Bindungen und einer Depolymerisation der Makromoleküle. Bei einer hydrothermischen Einwirkung findet eine Spaltung der α - und β -Aryl-Ether-Bindungen im Bereich um 120 °C statt. Anfänglich werden bevorzugt Guajacyl-Strukturen abgebaut, später kommt es zu einem vermehrten Abbau von Syringyl-Strukturen (Kacik et al. 1992). Durch ^{13}C CPMAS-NMR stellten Wikberg und Maunu (2004) bei Fichten-, Birken-, Pappel- und Eichenholz, das bei 165 °C (Eiche)

und 195 °C (Fichte, Birke, Pappel) in Dampfatmosfera thermisch behandelt wurde, eine Spaltung der β -O-Aryl-Ether-Bindungen fest. Tjeerdsma et al. (1998) konnten dies auch für Buchen- und Kiefernholz, das einem zweistufigen Prozess mit einer Hydrothermolysen in der ersten Stufe ausgesetzt wurde, nachweisen und Windeisen et al. (2007) belegen dies für Proben, die nach dem Mühlböck-Verfahren modifiziert wurden. Der Nachweis freier phenolischer Hydroxylgruppen, die teilweise nach der Spaltung der Bindungen entstehen, bestätigen die Spaltung der Bindungen. Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl freier phenolischer OH-Gruppen zu. Windeisen et al. (2007) fanden bei Buchenholz, das 4 Stunden bei 180 °C, 200 °C und 220 °C thermisch modifiziert wurde, mit steigender Temperatur einen höheren Gehalt an phenolischen OH-Gruppen. Nuopponen et al. (2004) beobachteten die gleiche Tendenz bei Kiefer mittels FTIR- und UVRR-Spektroskopie.

Über 200 °C sinkt der Methoxygruppengehalt. Die Demethoxylierung fördert Vernetzungsreaktionen innerhalb des Lignins, da mehr Reaktionsorte zur Verfügung stehen. Vernetzungsreaktionen werden durch Aldehyde, die als Abbauprodukte der Polysaccharide (z.B. Furfural) vorhanden sind, katalysiert. Nach einer Hitzebehandlung steigt die Anzahl der Methylen-Brücken ($-CH_2-$). Nach Tjeerdsma et al. (1998) entstehen die Methylen-Brücken als Folge von Lignin-Kondensationsreaktionen. Die Bildung freier Radikale kann zusätzlich zu Kondensationsreaktionen zwischen den aromatischen Ringen führen (Sivonen et al. 2002). Die durch die Quervernetzungen neu entstandenen Bindungen tragen zur Dimensionsstabilisierung und Reduzierung der Hygroskopizität bei (Tjeerdsma et al. 1998; Wikberg und Maunu 2004).

3.3.1.4 Einfluss auf die akzessorischen Bestandteile

Die akzessorischen Bestandteile von Holz umfassen eine Vielzahl lipo- und hydrophiler Verbindungen wie Kohlenhydrate (u.a. Stärke, Pektin) und organische Stoffe (Fette, Fettsäuren, Wachse, Öle, Terpenoide, Stereoiden, Phenole, Gerbstoffe, Alkaloide, Proteine) sowie anorganische Substanzen (Fengel und Wegener 2003; Sjöström 1993; Rowell et al. 2005).

Stärke besteht aus glykosidisch verknüpfter α -D-Glucose und bildet wie die Pektine amorphe Strukturen. Die α -1-4-glykosidischen Bindungen sind nur wenig temperaturstabil und werden zu Beginn einer thermischen Behandlung abgebaut (Sandermann und Augustin 1963b). Ein Teil der extrahierbaren organischen Verbindungen sind ebenfalls nur wenig temperaturstabil und entweichen bereits bei niedrigen Behandlungstemperaturen als flüchtige Bestandteile (Sandermann und Augustin 1964).

Nuopponen et al. (2003) konnten mittels FTIR-Spektroskopie an thermisch modifizierter Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) die Bewegung von Fetten und Wachsen entlang der radialen Parenchymzellen in Richtung des Randes des Splintholzes bis 160 °C beobachten. Über 160 °C konnten keine Fette und Wachse im Splintholz nachgewiesen werden. Im Bereich von 100 °C bis 180 °C wurden Harzsäuren an der Oberfläche nachgewiesen. Bei Temperaturen über 200 °C waren die Harzsäuren vollständig abgebaut.

3.3.2 Einfluss von Temperaturänderungen auf die Zellwandstruktur

Beim Erhitzen von Holz treten mechanische Kräfte durch die Schwindung der Zellwände auf. Bereits bei der Trocknung vor der eigentlichen Hitzebehandlung können die induzierten Spannungen zu Rissbildung führen. Fengel (1968) untersuchte die strukturellen Änderungen von Fichtenholzzellen, die einer thermischen Behandlung bei 150 °C, 180 °C und 200 °C unterzogen wurden. In Folge des Substanzverlustes bei der Hitzebehandlung treten durch den Volumenschwund verstärkt Spannungskräfte auf. Durch das allseitige Schwinden kommt es vor allem bei dickeren Zellwänden zu Stauchungen in der Mittelschicht und der Sekundärwand 1 (S1), die bis in die Sekundärwand 2 (S2) reichen. Bei weiterer Erhöhung der inneren Spannungen kommt es letztlich zur Rissbildung im Zellwandgefüge, die der einer mechanischen Belastung gleichartig sind. In der S1 entstehen Risse, die dem Zellwandverlauf folgen und zu einer Lockerung des Zellwandgefüges führen. In der S2 und der Mittelschicht wurden solche Risse nicht beobachtet, dafür entstanden überwiegend Quer- und Längsrisse.

Neben der Rissbildung wurde ein Fließen der Torussubstanz in den Hoftüpfeln von Fichte bei einer Behandlungstemperatur von 200 °C nachgewiesen (Fengel 1968). Kollmann und Sachs (1967) fanden Veränderungen an der Warzenschicht in den Gefäßen von Buche nach 2,5 stündiger Erhitzung bei 200 °C.

Durch den Abbau und die Verflüchtigung der Holzkomponenten tritt eine Änderung der Mikroporenstruktur des Holzes auf, die zwischen Früh- und Spätholz unterschiedlich ausfällt. Im Frühholz nimmt das Porenvolumen ab, im Spätholz hingegen zu (Fengel 1966). Zudem findet eine Verschiebung der Porengrößenverteilung statt (Junghans et al. 2005).

3.3.3 Einfluss auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Holz

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Vorgänge führen zu einer (dauerhaften) Veränderung der mechanischen und physikalischen Materialeigenschaften. Der Grad der Veränderung hängt stark vom Verfahren, den Prozessparametern und der Holzart ab. Durch



Abbildung 3.4: Stauchfalten in der Sekundärwand 1 von Spätholztracheiden (links) und Tracheidenwände mit Riß zwischen der Sekundärwand 1 und der Sekundärwand 2 (rechts) (24 h, 180 °C) (Fengel 1968)

den höheren Polyosenanteil (insbesondere Pentosen) sind unter gleichen Bedingungen die Auswirkungen bei Laubhölzern im Allgemeinen größer als bei Nadelhölzern. Zahlreiche Publikationen befassen sich mit den Veränderungen der Materialeigenschaften bei verschiedenen Verfahren und Prozessbedingungen, die maßgeblichen Einfluss auf das Behandlungsergebnis haben.

Die Feuchtigkeitsaufnahme und -abgabe von Holz ist mit Quellen und Schwinden verknüpft. Hauptträger der Sorption sind die amorphen, hydrophilen Polyosen (Runkel und Lüthgens 1956). Durch die bei der thermischen Behandlung von Holz ablaufenden Reaktionen findet insbesondere ein Abbau der Polyosen und damit ein Verlust von Hydroxylgruppen statt, die für die Feuchtesorption wichtig sind (Burmester 1975). Eine Quervernetzung der Zellwandpolymere trägt zur geringeren Hygroskopizität bei (Runkel 1951; Tjeerdsma et al. 1998). In zahlreichen Publikationen wurde eine Abnahme der Ausgleichsfeuchte nach einer Hitzebehandlung festgestellt. Kollmann und Schneider (1963) untersuchten das Sorptionsvermögen von Buchen-, Eichen- und Kiefernspiltholz, das im Bereich von 70 °C bis 200 °C (6, 24 und

48 Stunden) hitzebehandelt wurde. Die Behandlung bei 70 °C hatte keinen Einfluss auf die Sorption. Bei 100 °C konnte bereits eine leichte Abnahme des Sorptionsvermögens bei allen Holzarten festgestellt werden. Einen besonders starken Rückgang fanden sie bei einer Behandlungstemperatur von 180 °C. Abhängig von der Holzart, des Verfahrens und der Behandlungsparameter kann die Ausgleichsfeuchte im Vergleich zum unbehandelten Material um bis zu 70 % reduziert werden (Stamm et al. 1946; Schneider 1973; Jämsä und Viitaniemi 2001; Militz und Tjeerdsma 2001; Hanger et al. 2002a; Bekhta und Niemz 2003).

Durch die Änderung des Sorptionsverhaltens der Zellwand wird das Quell- und Schwindverhalten beeinflusst. Giebeler (1983) berichtet von einer Reduzierung des Quell- und Schwindverhaltens von Birke, Buche, Pappel, Kiefer und Fichte nach einer Feuchte-Druck-Behandlung um 30 % bis 80 %. Bei einer Behandlung nach dem Thermowood-Verfahren wurden Verbesserungen bis zu 90 % erreicht (Jämsä und Viitaniemi 2001), beim Plato-Prozess und bei der Behandlung in einer Stickstoffatmosphäre bis zu 50 % (Militz und Tjeerdsma 2001; Vernois 2001). Rapp und Sailer (2001) berichten über eine 40-%ige Verbesserung der Dimensionsstabilität bei Öl-Hitze-behandeltem Kiefernholz.

Eine weitere Folge der thermischen Modifizierung ist die Abnahme von Masse und Volumen. Da die Masse im Verhältnis stärker sinkt als das Volumen, verringert sich die Rohdichte des Materials. Die Dichteabnahme fällt je nach Verfahren und Bedingungen unterschiedlich aus. Allgemein steigt der Masseverlust mit zunehmender Temperatur und Behandlungsintensität. Nach einer Behandlung bei 185 °C (4 h) in einer Wasserdampf-atmosphäre wurde bei Birke, Buche und Fichte ein Masseverlust von ca. 3 % festgestellt, der bei steigender Temperatur bis 220 °C auf ca. 10 % anstieg. Ringporige Hölzer wie Esche und Eiche wiesen bereits bei 185 °C einen Masseverlust von ca. 7 % bzw. 10% auf (Hanger et al. 2002a). Für die Kiefer wurde ein höherer Masseverlust festgestellt, der auf den zusätzlichen Verlust von Harzsäuren zurückgeführt wird (Sailer et al. 2000; Hanger et al. 2002a). Rusche (1973) untersuchte den Einfluss von oxidierender und nichtoxidierender Atmosphäre auf den Masseverlust von Buche und Fichte. Demnach verursacht eine Behandlung unter nicht oxidierenden Bedingungen in Stickstoff und Vakuum einen ähnlich großen Masseverlust, der im Vergleich zu oxidierenden Bedingungen in Luft jedoch wesentlich geringer ausfällt. So war der Masseverlust in Luft (45 %) bei 200 °C und Normaldruck (96 h) 4,2 mal höher als jener nach einer Behandlung unter Vakuum (12 %). Durch die Abnahme der Dichte und der Änderung der Porengrößenverteilung sinkt die Wärmeleitfähigkeit um 10 % bis 30 % (Jämsä und Viitaniemi 2001).

Neben dem Einfluss auf das Sorptionsvermögen ist auch ein Einfluss auf die dynamischen und statischen Festigkeiten des Holzes zu beobachten. Insbesondere die dynamische Festigkeit (Schlagzähigkeit, Bruchschlagarbeit) nimmt stark ab. Sie ist von der Rohdichte, Holz-

feuchte und Struktur des Holzes abhängig. Alle drei Eigenschaften werden durch die thermische Modifizierung beeinflusst. Laut Hanger et al. (2002a) kann die Schlagzähigkeit (Bestimmung durch ein Pendelschlagwerk) je nach Behandlungsintensität holzartenspezifisch im Extremfall um bis zu 80 % abnehmen. Schneider (1971) fand bei Buche und Kiefersplintholz, die bei 100 °C bis 200 °C (6, 24 und 48 h) in oxidativer Atmosphäre behandelt wurden, eine mit der Behandlungsintensität zunehmende Verringerung der Bruchschlagarbeit, wobei sich Buchenholz bis 180 °C als widerstandsfähiger im Vergleich zu Kiefernholz erwies. Bei 200 °C (6 h) nahm die dynamische Festigkeit um 65 % ab. Hanger et al. (2002a) beobachteten bei gleicher Temperatur und 4-stündiger Behandlung in Wasserdampf eine Abnahme der Schlagbiegefestigkeit um lediglich 20 % bis 30 %.

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Biegefestigkeit durch eine Hitzebehandlung verringert wird. Bei Versuchen von Bengtsson et al. (2002) nahm die Biegefestigkeit von Kiefern- und Fichtenbalken, die 5 Stunden bei 220 °C behandelt wurden, um ca. 50 % ab. Bei einer Behandlung in Wasserdampfatmosphäre wurde bei Birke (220 °C, 3 h) eine Verringerung um 43 % gemessen (Johansson und Moren 2006). Patzelt et al. (2002) stellten hingegen eine Verbesserung der Biegefestigkeit bei Fichte nach einer FWD-Behandlung im Labormassstab fest. Auch hinsichtlich des Elastizitätsmoduls gibt es unterschiedliche Ergebnisse. Während Bengtsson et al. (2002) eine Abnahme um 3 % bis 3,5 % feststellten, nahm der Elastizitätsmodul bei den Untersuchungen von Patzelt et al. (2002) im Vergleich zu den unbehandelten Referenzproben zu.

Mit der Modifizierung ändert sich die Farbe des Holzes hin zu rötlich-braunen bis dunkelbraunen, fast schwarzen Tönen. Der Grad der Verfärbung hängt wie bei den bereits angesprochenen Veränderungen von der Art der Behandlung und den Prozessparametern ab. So wird das Holz mit zunehmender Behandlungsintensität dunkler. Schneider (1973) beschreibt einen Einfluss der Behandlungsdauer und der Temperatur auf die Farbe. Die Verfärbung in einer Luftatmosphäre ist stärker als bei einer Öl-Hitzebehandlung (Sailer et al. 2000) oder bei Behandlung im Autoklaven bzw. im Vakuum (Oelhafen et al. 2006a). Bekhta und Niemz (2003) stellten einen Zusammenhang zwischen dem Grad der Verfärbung und der Biegefestigkeit und Bourgois und Janin (1991) mit der chemischen Zusammensetzung von hitzebehandeltem Holz her. Nach Johansson und Moren (2006) ist die Farbe zur Modellierung der Festigkeiten nicht geeignet. Gonzáles-Pena und Hale (2009) berichten dagegen, dass dies mit dem Einsatz multivariater Verfahren möglich ist. Schnabel et al. (2007) schlagen eine Sortierung basierend auf der Farbe vor, um verschiedene Behandlungsklassen von thermisch modifizierten Laubhölzern zu definieren, die Rückschlüsse auf die Festigkeit zulassen.

Untersuchungen zur UV-Stabilität zeigen, dass die Verfärbung nicht stabil ist und das Holz bei natürlicher wie künstlicher Bewitterung vergraut (Ayadi et al. 2003; Mitsui et al. 2003; Junghans und Niemz 2005b; Oelhafen et al. 2006b).

Hinsichtlich der Verleimbarkeit können grundsätzlich alle üblichen Leimsysteme genutzt werden. Im Fall von PVAc- und Polyurethanleimen ist es jedoch nötig, die Presszeit zu erhöhen, da bei beiden Systemen das geringere Sorptionsvermögen des modifizierten Holzes die Abbindung beeinflusst (Zeindl 2004). Wegen der geringeren Scherfestigkeit von thermisch modifiziertem Holz im Vergleich zu nicht modifiziertem Holz kommt es aber bei Überbelastung vermehrt zu Brüchen im Holzgefüge statt in der Klebefuge.

3.3.4 Einfluss auf die Dauerhaftigkeit

Die natürliche Dauerhaftigkeit des Holzes beschreibt die Widerstandsfähigkeit gegen holzerstörende Organismen und wird durch den Masseverlust durch holzerstörende Pilze definiert. Die Dauerhaftigkeit ist ein wichtiges Kriterium für die Anwendung von Hölzern im Außenbereich. Ein Überblick über die Dauerhaftigkeitsklassen der wichtigsten Holzarten ist in der Norm DIN EN 350-2 zusammengefasst. Zahlreiche Studien zeigen, dass durch eine thermische Behandlung von Holz die Dauerhaftigkeit erhöht werden kann (Buro 1954; Lackner et al. 2002; Hanger et al. 2002b; Bächle et al. 2004; Boonstra et al. 2006). Bei Versuchen von Hanger et al. (2002b) konnte durch eine Hitzebehandlung im Labormaßstab bei 220 °C (4 h) die Dauerhaftigkeitsklasse von Fichte und Buche von 5 (nicht dauerhaft) bzw. 4 (wenig dauerhaft) auf 2 (dauerhaft) bzw. 1 (sehr dauerhaft) verbessert werden (Bestimmung nach EN 113 (1996)). Durch eine Hitzebehandlung von mindestens 200 °C und einer Behandlungsdauer von 4 Stunden ist eine Verbesserung von zwei bis drei Dauerhaftigkeitsklassen realisierbar, wobei die Ergebnisse stark vom verwendeten Prüfpilz abhängen. So können die Ergebnisse beim Abbau durch Rot- und Weißfäule widersprüchlich sein (Bächle et al. 2004).

Die Dauerhaftigkeit von Holz hängt von der chemischen Zusammensetzung und der Zugänglichkeit für Enzyme und Stoffwechselprodukte der holzerstörenden Pilze ab. Nach Weiland und Guyonnet (2003) kann die verbesserte Resistenz gegen Pilzabbau durch drei Thesen erklärt werden:

- durch Bildung neuer fungizider Verbindungen
- durch die Quervernetzung des Lignins können die für den Abbau verantwortlichen Enzyme (Lignasen) das Holz nicht mehr als Nährsubstrat erkennen
- durch den Abbau der Polyosen werden wichtige Nährelemente entzogen, was eine Verbreitung des Pilzmycels verhindert

Die genaue Ursache kann nur unzureichend erklärt werden. So führt Buro (1954) die höhere Dauerhaftigkeit auf die chemischen Veränderungen der Holzsubstanz zurück, die dazu führen, dass Enzyme, die beim Abbau durch Pilze maßgeblich beteiligt sind, nicht mehr in der Lage sind, den Abbauprozess durchzuführen. Kamdem et al. (2000) konnten geringe Mengen an toxischen polykondensierten Polyaromaten in organischen Extrakten von thermisch modifiziertem Holz nachweisen. Pfriem et al. (2009) konnten keine polyzyklischen Aromaten in den Extrakten von thermisch modifizierter Buche nachweisen. Sie fanden einen erhöhten Anteil an phenolischen Verbindungen, die teilweise eine resistenzerhöhende Wirkung zeigten. Ob polyzyklische Aromaten oder phenolische Verbindungen für die Verbesserung der Dauerhaftigkeit nach einer thermischen Modifizierung ursächlich sind, wurde bislang nicht bewiesen.

3.4 Grundlagen der Infrarot-Spektroskopie

3.4.1 Physikalisch-chemische Grundlagen

Die Infrarotspektroskopie gehört zu den schwingungsspektroskopischen Methoden. Schwingungsspektroskopie basiert auf dem Prinzip, dass Atombindungen zwischen einzelnen Atomen eines Moleküls bei spezifischen Frequenzen zu Schwingungen angeregt werden. Das Zusammenwirken von elektromagnetischer Strahlung und Masse führt zu einer Absorption und damit zu einer Änderung der Energie in einem Molekül. Gemäss der Quanten-Theorie, erfolgt die Energieänderung in diskreten Zuständen, wenn die Energie der elektromagnetischen Strahlung (z.B. Licht) genau der Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und dem Grundzustand entspricht.

Der infrarote Bereich des elektromagnetischen Spektrums lässt sich in mehrere Bereiche gliedern. Der Nahinfrarot-Bereich (NIR) erstreckt sich von $12.500-4.000\text{ cm}^{-1}$ (800-2.500 nm), der Mittelinfrarot-Bereich (MIR) von $4.000-200\text{ cm}^{-1}$ (2.500-25.000 nm) und der Ferninfrarot-Bereich (FIR) von $200-20\text{ cm}^{-1}$ (25.000 nm - 1 mm). Die Spektralbereiche werden oft in Wellenzahlen in der Einheit cm^{-1} wiedergegeben. Die Wellenzahl ist der reziproke Wert der Wellenlänge (Gleichung 3.1) und ist direkt proportional zur Energie (Gleichung 3.2).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.1)$$

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl [cm^{-1}]

λ = Wellenlänge [nm]

$$E = h * \frac{c_{\nu}}{\lambda} = h * c_{\nu} * k \quad (3.2)$$

E = Energie[J]

c_{ν} = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum = 299792458 ms^{-1}

h = Planck'sches Wirkungsquantum = $6,626*10^{-34}\text{ Js}$

Im UV- und VIS-Bereich werden die Elektronen der Moleküle angeregt. Im NIR- und MIR-Bereich jedoch werden die Moleküle zu Schwingungen angeregt. Dabei wird zwischen Gerüstschwingungen und lokalen Schwingungen unterschieden. Im FIR-Bereich treten zudem Molekülrotationen auf. Bei Molekülschwingungen wird zwischen Schwingungen in der Bindungsachse (Valenz- oder Streckschwingung) und solchen, die eine Änderung des Bindungs-

winkels zur Folge haben (Deformations- oder Biegeschwingungen) unterschieden (Abbildung 3.5).

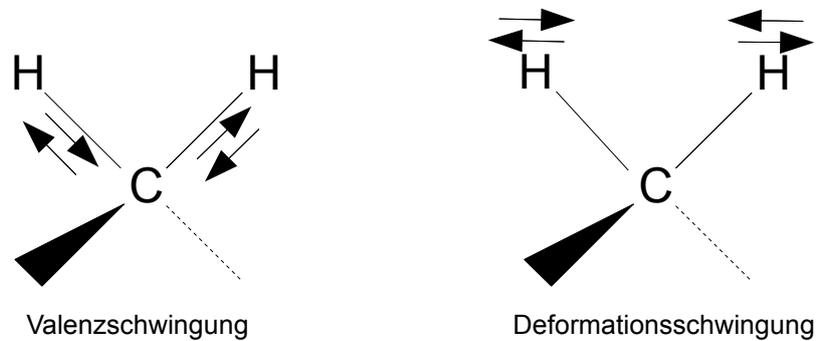


Abbildung 3.5: Schema von Valenz- und Deformationsschwingungen (nach Beyer und Walter, 1991)

Die Grundfrequenz von zwei durch eine chemische Bindung verbundenen Atomen kann annähernd berechnet werden, wenn man annimmt, dass die Energiebande von der Schwingung eines zweiatomigen Oszillators herrührt, der dem Hooke'schen Gesetz unterliegt (Gleichung 3.3).

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu} \quad (3.3)$$

ν = Grundfrequenz [$\frac{\text{rad}}{\text{s}}$]

k = Kraftkonstante [N]

μ = Masse der beiden Atome [kg]

Anders als beim klassischen Federmodell, gibt es bei Molekülschwingungen keine kontinuierlichen sondern diskrete Energiezustände, die von der Quanten-Theorie beschrieben werden. Wendet man den Term $h\nu$ an, können nach Gleichung 3.4 die Energiezustände für diatomige Moleküle berechnet werden.

$$E_i = (i + 1/2)h\nu \quad (3.4)$$

$i=0,1,2,\dots$

h = Planck'sches Wirkungsquantum = $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js

Bei polyatomaren Molekülen werden die Energiezustände zahlreich. Als Annäherung kann man solche Moleküle als eine Serie diatomarer, unabhängiger, harmonischer Oszillatoren betrachten. Die allgemeine Gleichung für ein solches Modell lautet (Gleichung 3.5):

$$E(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots) = \sum_{i=1}^{3N-6} (\nu_i + 1/2) h\nu \quad (3.5)$$

Betrachtet man einen dieser diatomaren Oszillatoren, wird der Übergang vom Grundzustand in den ersten Energiezustand ($\nu = 0$ nach $\nu = 1$) als Grundschiwingung, der direkte Übergang vom Grundzustand in einen höheren Energiezustand ($\nu_i = 2, 3, \dots$) als Oberschiwingung bezeichnet. Finden bei einem Molekül mehrere Grund- und/oder Oberschiwingungen parallel statt, spricht man von Kombinationsschiwingungen. Ober- und Kombinationsschiwingungen tauchen als schwache Banden im Spektrum auf, deren Absorptionskoeffizient 10 bis 1.000 mal schwächer als der der Grundschiwingung ist.

In der Praxis hat der ideale, harmonische Oszillator seine Grenzen, und das Modell des anharmonischen Oszillators findet seine Anwendung. Bei anharmonischen Oszillatoren sind die Abstände der Energiezustände nicht gleich, sondern werden mit steigender Energie kleiner (Abbildung 3.6). Demzufolge entspricht die Frequenz der ersten Oberschiwingung nicht exakt der doppelten Frequenz der Grundschiwingung, sondern ist geringer.

Neben Grund- und Oberschiwingungen werden Kombinationsschiwingungen im Spektrum abgebildet. Zusätzlich können auch zwei oder mehr Schwiwungsarten zu einer einzelnen Bande kombinieren. Um die Spektrenbereiche den entsprechenden Holzkomponenten zuordnen zu können, sind in Tabelle 3.1 die wichtigsten Banden des NIR-Spektrums, die für Holz von Bedeutung sind nach Shenk et al. (2001) zusammengefasst.

Die Grundschiwingungen von C-H-, O-H- und N-H-Bindungen liegen bei ca. 2.500 nm bis 15.000 nm und damit im MIR-Bereich. Die erste Oberschiwingung liegt zwischen 1.400 nm und 2.000 nm und damit wie andere Ober- und Kombinationsschiwingungen im NIR-Bereich. Demzufolge sind die Spektren des NIR-Bereiches durch Oberschiwingungen und Kombinationen der Grundschiwingungen von C-H-, O-H- und N-H-Bindungen charakterisiert. NIR-Spektren bestehen im Gegensatz zu MIR-Spektren, die durch relativ scharfe Absorptionsbanden geprägt sind, aus vielen breiten und sich überlappenden Banden. MIR-Spektroskopie eignet sich besonders zur Strukturaufklärung und Identifizierung von organischen Stoffen. Für quantitative Bestimmungen birgt diese Methode einige Nachteile, wie beispielsweise die häufig aufwändige Probenvorbereitung. NIR-Spektroskopie ist für quantitative Bestimmungen und damit für die Prozess- und Qualitätskontrolle auf Grund günstigerer Geräte, geringer Probenvorbereitung und rascher Spektrenerfassung sehr gut geeignet (So et al. 2004).

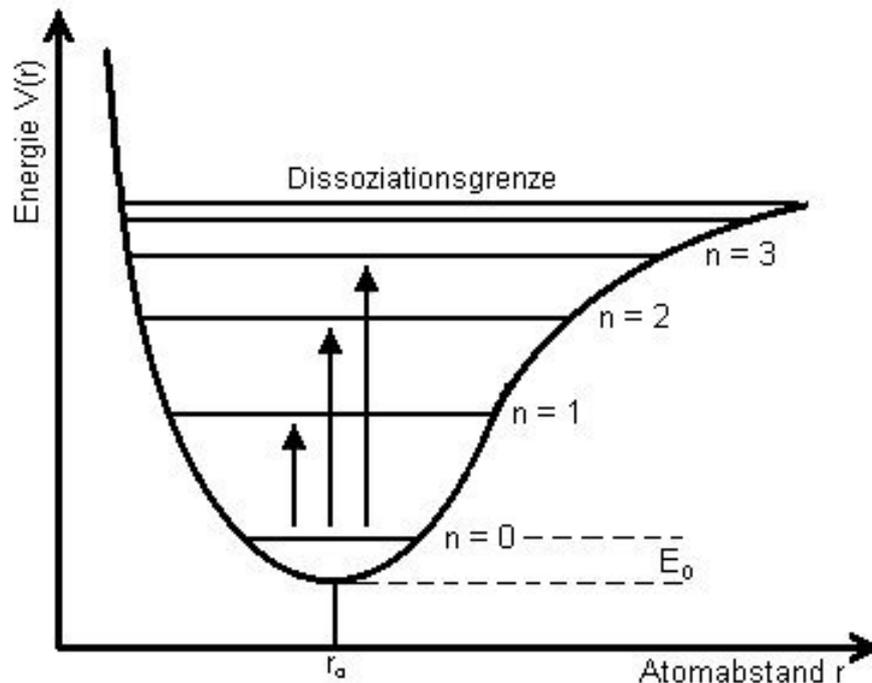


Abbildung 3.6: Energiezustände eines anharmonischen zweiatomigen Oszillators (nach Burns und Ciurczak, 2001)

3.4.2 Entwicklung der Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS)

Nach der Entdeckung des infraroten Lichtes durch den Astronomen W. Herschel im Jahr 1800 (Herschel 1800) vergingen fast 100 Jahre, bis dieser Bereich des elektromagnetischen Spektrums des Lichtes in der Wissenschaft weitere Bedeutung fand. Die größten Probleme in den Anfängen der Infrarot-Spektroskopie bereitete den Wissenschaftlern die Geräteausstattung. W.W. Coblentz konnte bereits um 1900 Spektren mit einem selbst gebauten Spektrometer, das aus einem Felssalzprisma und einem sensitiven Thermofühler mit einem Spiegel-Galvanometer bestand, aufnehmen. Da es aber einen ganzen Tag dauerte, um ein Spektrum Punkt für Punkt aufzunehmen, wurden die Forschungsarbeiten bereits früh wieder eingestellt. Gegen Ende des Zweiten Weltkrieges und in der Zeit danach konzentrierte sich das Interesse der Forscher auf die Region des Mittelinfrarot-Bereiches (Burns und Ciurczak 2001). Der Mangel an scharfen Banden, der Drift der Basislinie, die häufig überlappenden Banden und der drastische Verlust an Signalstärke (im Vergleich zum Mittelinfrarot um den Faktor 2 bis 3) waren neben den Problemen bei der Bandenzuordnung aufgrund der zahlreichen Oberton- und Kombinationsschwingungen Gründe, sich lange Zeit nicht mit dem NIR-Bereich zu beschäftigen. Kubelka und Munk (1931) eröffneten mit ihrer Arbeit zur diffusen Reflexion die Anwendung der NIR-Spektroskopie zur Messung fester Proben, welche jedoch lange

Tabelle 3.1: Charakteristische Wellenzahlen im NIR-Bereich (Shenk et al. 2001)

Wellenzahl (cm^{-1})	angeregte Schwingung	Struktur
8368	C-H 2. Oberschwingung	CH_3
8230	C-H 2. Oberschwingung	CH_2
8163	C-H 2. Oberschwingung	CH
7042	O-H-Schwingung	Aromatische OH
6944	C-H Kombinationsschwingung	CH_2
6915	C-H Kombinationsschwingung	Aromatische CH
6897	O-H-Streckschwingung 1. Oberschw. C=O-Streckschwingung 3. Oberschw.	Wasser C=O
5935	C-H-Streckschwingung 1. Oberschw.	Aromatische CH
5900, 5865	C-H-Streckschwingung 1. Oberschw.	CH_3
5797	C-H-Streckschwingung 1. Oberschw.	CH_2
5618	C-H-Streckschwingung 1. Oberschw.	Cellulose
5495	O-H-Streckschwingung 1. Oberschw. C-O Streckschwingung 2. Oberschw. Kombination	Cellulose
5208	C=O Streckschwingung 2. Oberschw.	
5154	O-H Biegeschwingung 2. Oberschw.	H_2O
4785	O-H Kombinationsschwingung	
4405, 4762	O-H Streckschwingung C-O Kombinationsschwingung	Cellulose
4282	C-H Streckschwingung C-H Deformationsschwingung	Cellulose

Zeit unbeachtet blieb. Ellis und Bath (1938) gehörten zu den ersten, die quantitative Untersuchungen mit NIR-Spektroskopie durchführten, indem sie den Feuchtigkeitsgehalt in Gelatine bestimmten. Mitte der 50er Jahre verfasste Kaye zwei Übersichtsartikel über das Thema NIR-Spektroskopie (Kaye 1954; 1955) und Norris und Ben-Gera begannen mit ihren wegweisenden Arbeiten zu quantitativen Bestimmungen an landwirtschaftlichen Produkten mittels NIR-Spektroskopie und Multivariater Linearer Regression (MLR), die 1968 veröffentlicht wurden. Sie befassten sich mit der Bestimmung des Fett- und Feuchteanteils in Fleisch und Milch sowie des Feuchteanteils in Sojabohnen (Ben-Gera und Norris 1968).

Entscheidend für den Erfolg der NIRS war die Entwicklung leistungsfähiger Rechnersysteme und Spektrometer sowie die Fortschritte im Bereich der Datenauswertung (Algorithmen, Soft-

ware). Seither spiegelt sich die Akzeptanz dieser Technologie in der seit den 1980er Jahren rapide steigenden Zahl an Veröffentlichungen (Pasquini 2003) und der steigenden Bedeutung in der Qualitäts- und Prozesskontrolle, v. a. in der chemischen und pharmazeutischen Industrie sowie in der Nahrungsmittelherstellung wieder.

3.4.3 NIR-Spektroskopie in der Holzforschung und -industrie

Seit Ende der 80er Jahre wurden viele Untersuchungen zur NIR-Spektroskopie in verschiedenen Bereichen der Forst- und Holzwissenschaft publiziert. Ein Bereich der viel Beachtung findet, ist die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Holz mit verschiedenen Zielsetzungen.

So wurde versucht, die NIR-Spektroskopie als Methode zur Holzartenidentifizierung (Brunner et al. 1996) und zur Schnellerkennung von Holzschutzmitteln einzusetzen (Faix und Moltran 1996). Birkett und Gambino (1989) bestimmten die Kappazahl von ungebleichten Zellstoffen und erstellten quantitative Modelle basierend auf zuvor gemessenen NIR-Spektren. Schultz und Burns (1990) verglichen im folgenden Jahr FTIR- und NIR-Analysen von Lignocellulose und stellten fest, dass NIR-Kalibrierungen der Lignin-, Cellulose- und Hemicellulosegehalte von *Liquidambar styraciflua* L. und *Pinus taeda* L. basierend auf den Absorptionswerten von drei bis vier Wellenzahlen geringere Fehlerwerte lieferten als Bestimmungen mittels FTIR. Hodge und Woodbridge (2004) untersuchten die Bestimmung des Ligningehalts von fünf Kiefernarten aus Brasilien und Kolumbien. Yeh et al. (2005) fanden eine Methode zur Bestimmung des Lignin- und α -Cellulosegehaltes von festen Holzproben. Alves et al. (2006) beurteilten die H/G-Zusammensetzung von *Pinus pinaster* (Aiton) anhand von NIR-Spektren und Pyrolyseergebnissen. Yamada et al. (2006) berichten u.a. über die Evaluierung des S/G-Verhältnisses in Pappel mittels NIR-Spektroskopie. Gierlinger et al. (2002) bestimmten den Heißwasser-, Aceton-Extrakt- und Phenolgehalt des Kernholzes von drei Lärchenarten mit FT-NIR.

Bei der Herstellung von Zellstoff und Papier haben neben Parametern wie Ligningehalt (Kappazahl), Zellstoffausbeute, Rohmaterialzusammensetzung und -feuchtegehalt auch die Eigenschaften des fertigen Papiers große Bedeutung. Die Bestimmung der Zellstoffausbeute mit NIR-Spektroskopie von Eukalyptus und Kiefer kann mit ausreichender Genauigkeit erfolgen (Birkett und Gambino 1989; Schimleck et al. 2004). Weitere Untersuchungen belegen das Potential zur Bestimmung des Lignin-, Cellulose- und des Glucangehaltes und auch die Viskosität, der Weißgrad und der Mahlgrad können quantifiziert werden (Birkett und Gambino 1989; Easty et al. 1990; Schultz und Burns 1990; Axrup et al. 2000; Fardim et al. 2002; 2005). Antti et al. (1996) fanden gute Modelle für die Vorhersage von Porosität,

Zugfestigkeit und Flächengewicht. Hinsichtlich Berstfestigkeit, Bruchdehnung und Berstindex waren die Ergebnisse hingegen weniger gut.

Das Potential der NIR-Spektroskopie für den Einsatz in einer on-line Prozesskontrolle wurde durch Untersuchungen belegt, bei denen Spektrometer über einem Förderband installiert wurden. Skoglund et al. (2004) bestimmten so den Trockengehalt, das Verhältnis zwischen Fichten- und Kiefern hackschnitzeln und den Rindenanteil von Hackschnitzeln. Axrup et al. (2000) konnten erfolgreich den Feuchte- und Extraktstoffgehalt sowie die Größenverteilung von Hackschnitzeln bestimmen, die sich auf einem Förderband bewegten.

Zahlreiche Studien befassen sich mit der Anwendung der NIR-Spektroskopie in Verbindung mit Chemometrie, um die Holzqualität und -eigenschaften zu evaluieren. NIR-Spektren sind sehr empfindlich für Feuchte. Der Feuchtegehalt des Materials kann, im Vergleich zu Widerstandsmessgeräten und CT-Scannern, dichteunabhängig bestimmt werden, da durch Dichteunterschiede hauptsächlich Basislinienverschiebungen der Absorption bedingt sind. Diese können durch die Verwendung von Ableitungen minimiert werden (So et al. 2004). Da die Holzfeuchte großen Einfluss auf die Quellung und Schwindung sowie die physikalischen und mechanischen Eigenschaften hat, kommt ihrer Bestimmung große Bedeutung zu. Bei Transmissions- und Reflexionsmessungen wurde ein durchschnittlicher Vorhersagefehler des Trockengehaltes von Fichte von 1 % bis 2 % festgestellt (Thygesen 1994). Hoffmeyer und Pedersen (1995) fanden eine sehr hohe Korrelation zwischen der Holzfeuchte unter Fasersättigung mit gemessenen NIR-Spektren von Fichtenproben. Für Roteiche wurde bei der Bestimmung der Holzfeuchte im Bereich zwischen 70 % und 100 % ein durchschnittlicher Fehler von 3,6 % bei Messungen auf dem Radialschnitt erreicht, wodurch eine Verwendung für eine on-line Feuchtevorsortierung möglich scheint (Defo et al. 2007). Thygesen und Lundqvist (2000a;b) bestimmten die Holzfeuchte von Fichte bei Temperaturen zwischen -20°C und 25°C und stellten temperaturbedingte Verschiebungen der feuchterelevanten Absorptionsbanden fest. Daher kann der Einfluss bei größeren Schwankungen der Temperatur für die Kalibrierung nicht vernachlässigt werden.

Neben der Feuchte kann auch die Dichte bestimmt werden, was im Rahmen zahlreicher Studien gezeigt wurde (Thygesen 1994; Schimleck et al. 2001; 2005; Via et al. 2003; 2005; Acuna und Murphy 2006). Im Zusammenhang mit der Möglichkeit zur Dichtebestimmung wird über die zerstörungsfreie Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Holz mit Hilfe von NIR-Daten und multivariater Methoden berichtet. Gindl et al. (2001) modellierten die Biegefestigkeit und den Elastizitätsmodul von fehlerfreien Lärchenproben. Die Dichte hat großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Holzes, die aber durch Reaktionsholz beeinflusst werden. Die Autoren stellten fest, dass auch die mechanischen Eigenschaften von

Proben, die Druckholz beinhalteten, sehr gut modelliert werden konnten. Thumm und Meder (2001) bestimmten den Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit von *Pinus radiata* (D.Don.)-Brettern, die sich im Verhältnis zum Detektor bewegten. Ausserdem wurde erfolgreich versucht, eine Festigkeitssortierung von Kiefernholz (*Pinus radiata*) und die Vorsortierung von Furnieren für die Sperr- oder Furnierschichtholzproduktion mittels NIR-Spektroskopie durchzuführen (Meder et al. 2002; 2003).

Ein großer potentieller Einsatzbereich für die NIR-Spektroskopie ist die Holzwerkstoffproduktion. Sowohl zur Evaluierung der eingesetzten Rohstoffe sowie als Methode bei der on-line-Produktionskontrolle und -steuerung zur Herstellung von Produkten mit konstanten Materialeigenschaften (z. B. Querzugfestigkeit) bei wechselnden Rohstoffeigenschaften (Feuchtegehalt, Holzarten, Lagerschäden, etc.) (Sjöblom et al. 2004). Kniest (1992) bezog NIR-Daten in die Prozessmodellierung einer Spanplattenproduktion ein und berichtete über die Charakterisierung von Span-Leim-Gemischen mit einem Harnstoff-Formaldehyd-Leimanteil von 0 % bis 16 %. Dolezel-Horwath et al. (2005) verwenden ein UV-VIS- und VIS-NIR-Spektrometer für die Prozesskontrolle bei einer Hartfaserplattenherstellung. NIR-Daten werden bei Modellierungssystemen wie dem BoardModel™ (Casco Products) für Spanplatten oder einem ähnlichen System von Metso für MDF-Platten erfolgreich eingesetzt.

Weitere Einsatzbereiche der NIR-Spektroskopie bei der Holzanalyse und -verarbeitung werden in den Übersichtsartikeln von So et al. (2004) und Tsuchikawa (2007) genannt. Anwendungen in der Petrochemie, Landwirtschaft, Nahrungsmittelindustrie und dem pharmazeutischen sowie medizinischen Bereich sind in den beiden Artikeln von Blanco (1998) und Blanco und Villaroya (2002) zu finden.

3.5 Multivariate Datenanalyse

In Kapitel 3.4.1 wurde auf die Vielzahl der überlappenden und sehr breiten Absorptionsbanden im NIR Spektrum hingewiesen. Bei komplexen Systemen wie Holz gibt es keine Wellenzahl, bei der nur eine einzige Komponente absorbiert. Daher ist für die Auswertung der Einsatz chemometrischer Methoden nötig (Heise und Winzen 2005). Bei der Chemometrie werden mathematische und statistische Verfahren zur Auswertung komplexer chemischer Daten angewendet. Bei der Auswertung von NIR-Spektren haben sich multivariate Methoden inzwischen etabliert. Multivariat bedeutet in diesem Zusammenhang, dass viele Werte (z.B. Absorptionswerte bei verschiedenen Wellenlängen) in die Auswertung eingehen. Im Gegensatz dazu steht eine univariate Auswertung, wie z.B. die konzentrationsabhängige Extinktion bei einer bestimmten Wellenlänge.

Wichtige Verfahren, die sich bei der Auswertung von NIR-Spektren etabliert haben, sind die Hauptkomponentenanalyse und die Regressionsanalyse. Näheres zu den einzelnen Verfahren ist in Martens und Martens (2001), Esbensen (2002) und Kessler (2007) zu finden.

3.5.1 Hauptkomponentenanalyse - Principal Component Analysis (PCA)

Die Hauptkomponentenanalyse ist in vielen Bereichen der Wissenschaft unter verschiedenen Bezeichnungen verbreitet. Sie gehört zu den Faktoranalysen. Wold et al. (1987) gibt einen Überblick über ihre Geschichte und betrachtet sie aus chemometrischer Sicht. Der Ausgangspunkt einer PCA ist eine Datenmatrix X mit n Objekten (Proben) und p Variablen (Absorptionswerte bei verschiedenen Wellenzahlen). Aus den Variablen werden neue („latente“) Variablen berechnet, die als Hauptkomponenten bezeichnet werden. Das Ziel ist eine Reduzierung großer Datenmengen, um die Interpretation zu erleichtern. Es gibt verschiedene Möglichkeiten eine PCA zu interpretieren. Mathematisch handelt es sich um die Lösung eines Eigenwertproblems. Dabei wird die mittenzentrierte Datenmatrix X in zwei neue Matrizen T und P zerlegt, wobei X durch die Matrizen T und P reproduziert werden kann. Die Matrix E stellt die Residuen- bzw. Störmatrix dar (Abbildung 3.7). Sie repräsentiert die Differenz zwischen dem Produkt TP^T und der ursprünglichen Matrix X . Die Zerlegung kann durch Gleichung 3.6 beschrieben werden.

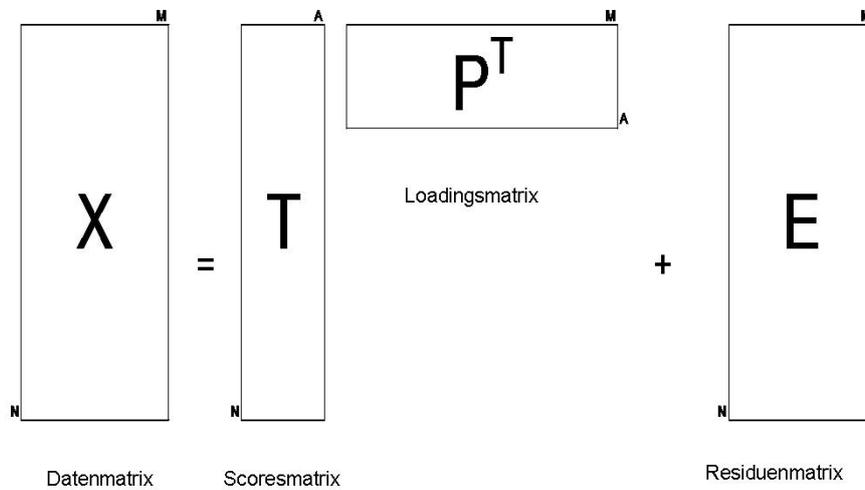


Abbildung 3.7: Beteiligte Matrizen bei einer Hauptkomponentenanalyse (nach Kessler 2007)

$$X = TP^T + E \quad (3.6)$$

- X zentrierte Datenmatrix
- T Matrix der Punktwerte
- P^T transponierte Matrix der Gewichtung
- E Störungsanteil

Die Spalten in T sind die Score-Vektoren, die Spalten in P bzw. die Reihen in der transponierten Matrix von P (P^T) werden als Loading-Vektoren bezeichnet. Die Anzahl der Vektoren in T entspricht der Anzahl an Hauptkomponenten, die Anzahl der Reihen in T der der Objektanzahl N in X . P^T besitzt soviele Spalten wie Variablen P in X ; die Reihenanzahl ist mit der Anzahl der Hauptkomponenten identisch. Es können maximal $n-1$ (Anzahl der Objekte -1) oder p (Anzahl der Variablen) Hauptkomponenten berechnet werden, je nachdem welche der beiden Zahlen kleiner ist. Durch die Berechnung aller möglichen Hauptkomponenten würde die Residuenmatrix verschwinden und keine Datenreduktion erreicht werden.

Das Eigenwertproblem zur Berechnung der Hauptkomponenten kann durch verschiedene Algorithmen gelöst werden. Der am häufigsten verwendete ist der NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Square)-Algorithmus.

Graphisch handelt es sich bei der PCA um eine Projektion der Datenpunkte aus dem ursprünglichen orthogonalen Variablenraum auf einen Unterraum, dessen neue Achsen die Hauptkomponenten bilden, die wiederum orthogonal zueinander sind (Abbildung 3.8a). Die Daten können als eine Menge von Datenpunkten in einem Koordinatensystem betrachtet

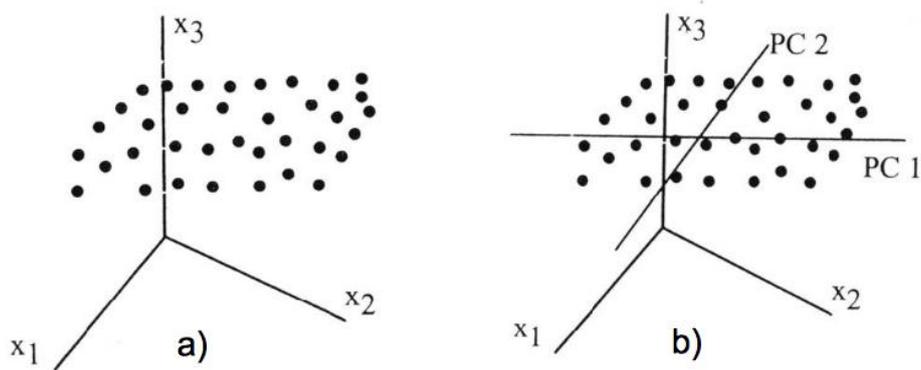


Abbildung 3.8: Datenschwarm mit drei Variablen als Darstellung in einem dreidimensionalen Koordinatensystem (a) und mit den Hauptkomponentenachsen von PC1 und PC2 (b) (Esbensen 2002)

werden. Die Hauptkomponenten entsprechen Geraden durch die Punktwolke, die entlang der größten Varianz verlaufen. Durch eine Datenmenge kann eine neue Achse gelegt werden, deren Ausrichtung der maximalen Varianz entspricht und welche als erste Hauptkomponente bezeichnet wird (PC1) (Abbildung 3.8b). Eine weitere Möglichkeit, die erste Hauptkomponente zu finden, ist die Methode der kleinsten Quadrate, jedoch resultieren beide Ansätze im gleichen Ergebnis. Um die Datenmenge vollständig zu beschreiben, sind mehrere Hauptkomponenten nötig. Die Berechnung der weiteren Hauptkomponenten erfolgt hierbei nach dem gleichen Schema, wobei PC2 orthogonal zu PC1 ist und der nächst kleineren Varianz folgt. Das endgültige System an Hauptkomponenten besteht aus einer Anzahl an orthogonalen Hauptkomponenten; jede Achse verläuft entlang einer größten Varianz in absteigendem Grad, wodurch ein neues Koordinatensystem entsteht.

Da die Hauptkomponenten eine stetig kleiner werdende Varianz repräsentieren, beschreiben sie eine immer geringere Streuung der Daten, die schließlich keine Struktur mehr beinhaltet. Wird ein Objekt auf eine der Hauptkomponentenachsen projiziert, so erhält man einen definierten Abstand, welcher als Score (t) bezeichnet wird. Ebenso wie im ursprünglichen Koordinatensystem entspricht das projizierte Objekt einem Punkt im neuen orthogonalen Koordinatensystem. Die Anzahl der Punktwerte, die die Lage eines Objektes beschreiben, entspricht jener der Hauptkomponenten und wird in der Matrix T zusammengefasst. Abbildung 3.9 zeigt eine graphische Darstellung der Scores. Die Beziehung zwischen der ursprünglichen Matrix X und den Hauptkomponenten wird durch die Loadings gewichtet und in P bzw. P^T zusammengefasst. Sie geben Auskunft über den Einfluss der einzelnen Variablen auf die jeweilige Hauptkomponente.

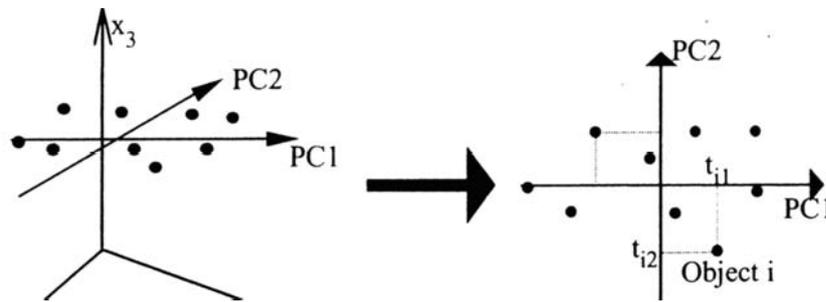


Abbildung 3.9: Vom Variablen- zum Hauptkomponentenraum (Esbensen, 2002)

Auf Spektraldaten übertragen bedeutet dies, dass für die Variablen (die Absorption bei einer bestimmten Wellenzahl) ein neuer Datensatz erzeugt wird. Für jede Hauptkomponente enthalten die Loading-Vektoren p die Gewichtungen, mit denen jeder Absorptionswert des ursprünglichen Spektrums multipliziert werden muss. Die Summe dieser Produkte (Linearkombination) bildet die neue Variable (Score) des ursprünglichen Spektrums bezüglich der entsprechenden Hauptkomponente. Mittels Darstellung der Score-Vektoren von Hauptkomponenten können die Informationen, die in den Spektren enthalten sind, in vielen Fällen leichter interpretiert werden.

3.5.2 Soft Independent Modelling of Class Analogies (SIMCA)

Es gibt verschiedene mathematische Verfahren zur Klassifizierung von Daten. Diese lassen sich in überwachte und unüberwachte Verfahren gliedern. Bei unüberwachten Verfahren wird versucht, aus dem Datensatz Klassen ohne Vorkenntnisse zu identifizieren. Bei überwachten Verfahren bestehen Kenntnisse über die Merkmale von vorgegebenen Objektgruppen, die in einer Trainingsphase gelernt und anhand derer in einer nachfolgenden Phase unbekannte Objekte den entsprechend definierten Klassen zugeordnet werden können. Bei der SIMCA-Methode handelt es sich um ein überwachtes Verfahren, bei dem multivariate Daten mit Hilfe von PCA-Modellen klassifiziert werden. Chemometrisch beschreibt sie Wold (1976) am Beispiel der Klassifizierung verschiedener *Iris*-Arten.

In der Trainingsphase wird für jede Objektklasse ein eigenes Hauptkomponenten-Modell berechnet, das durch die Hauptkomponenten beschrieben wird. Die Modelle stellen Unterräume in einem Hyperraum dar, welche die Verteilung der Trainingsobjekte darstellen (Abbildung 3.10). In der Klassifizierungsphase wird geprüft, ob sich unbekannte Objekte mit einer vorgegebenen Genauigkeit einem dieser Modelle zuordnen lassen. In dieser Arbeit sollen die Spektren von thermisch modifizierten Proben den Behandlungsvarianten zugeordnet werden. Nach der Modellbildung in der Trainingsphase lassen sich im nächsten Schritt unbekannte Spektren vergleichen und einem Modell und damit einer Behandlungsvariante zuordnen.

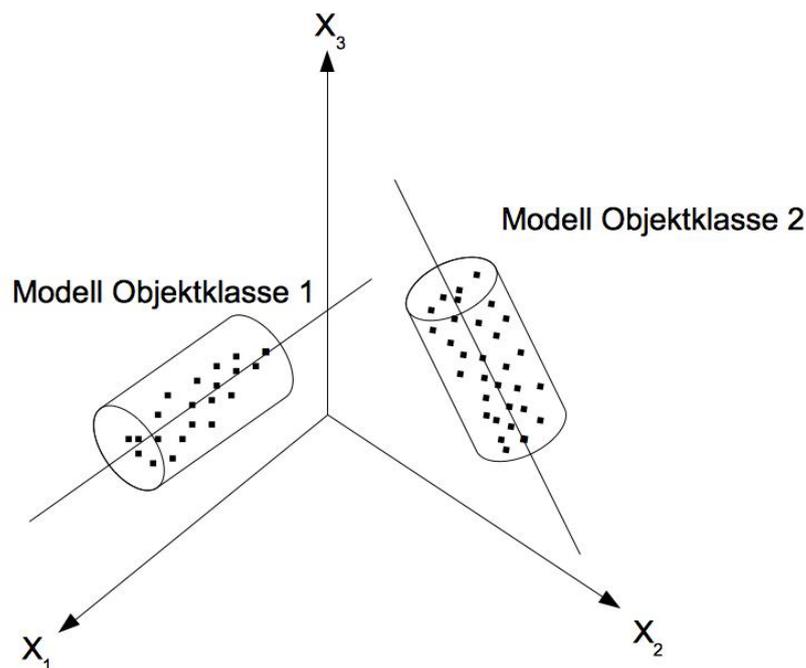


Abbildung 3.10: Hauptkomponentenmodelle von zwei Objektgruppen in der Trainingsphase (nach Esbensen 2002)

Dabei erfolgt eine Abstandsberechnung im vieldimensionalen Hyperraum. Von jedem Testobjekt wird der Abstand zu jedem Modell berechnet und anschliessend dem PCA-Modell zugeordnet, zu dem der Abstand am geringsten ist. Zur statistischen Absicherung wird der Abstand des Testspektrums zum mittleren Abstand der Objekte des Trainingssets verglichen. Das Objekt wird einem Hauptkomponentenmodell zugeordnet, wenn das Testspektrum in einem F-Test nicht signifikant von der Zufallsstreuung der Objekte des Trainingssets abweicht. Um die Qualität bei der Modellbildung abzuschätzen, gibt es verschiedene Größen. Der Modellabstand dient zur Quantifizierung des Unterschiedes von Modellen. Der Wert beschreibt, wie stark sich Modelle unterscheiden. Je größer der Modellabstand desto besser unterscheiden sich die Modelle. Zur Berechnung werden die Fehler verglichen. Es kann angenommen werden, dass ein Modellabstand von mindestens 3 auf signifikant unterschiedliche Modelle schliessen lässt. Modelle, die einen Abstand von 1 aufweisen sind identisch, d.h. dass der Abstand eines Modells zu sich selbst beträgt 1. Bei Abständen zwischen 1 und 3 überlappen die Modelle teilweise (Esbensen 2002).

Mit dem Leverage (Hebel) wird der Einfluss der Einzelspektren auf ein Modell beschrieben. Er hängt vom Abstand des Spektrums zum Modellmittelpunkt ab, berechnet sich nach Gleichung 3.7 und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen (Esbensen 2002).

$$h_i = \frac{1}{N} + \sum_{a=1}^A \frac{t_{ia}^2}{t_a^T t_a} \quad (3.7)$$

- h_i Leverage des Spektrums n
- N Gesamtzahl der Spektren
- t_{ia} Score-Wert des Spektrums i bezüglich der Hauptkomponente a
- A Anzahl verwendeter Hauptkomponenten

Hat ein Objekt einen starken Einfluss auf das Modell (großer Leverage), wirken sich Fehler des Objektes stärker auf das Modell aus als bei Objekten mit geringem Einfluss (kleiner Leverage). Ein großer Leverage kann auf Ausreißer hinweisen, wobei der Unterschied zwischen einem extremen Objekt und einem Ausreißer dem Ermessen des Auswerters obliegt. Im Normalfall besitzen die meisten Spektren in einem homogenen Modell einen ähnlichen Leverage.

3.5.3 Multivariate Regression

Allgemein dienen Regressionsanalysen der Untersuchung von Beziehungen zwischen einer abhängigen und einer oder mehreren unabhängigen Variablen. Mit ihrer Hilfe sollen Zusammenhänge quantitativ beschrieben und erklärt sowie die Werte von abhängigen Variablen modelliert bzw. prognostiziert werden. Den einfachsten Fall stellt hierbei die Beziehung zwischen den abhängigen Variablen Y und der unabhängigen Variablen X dar, die wie folgt ausgedrückt werden kann (Gleichung 3.8) (Backhaus et al. 2003):

$$Y = f(X) \quad (3.8)$$

Stehen der abhängigen Variable mehrere unabhängige Variablen ($X_1, X_2, X_3, \dots, X_J$) gegenüber, gilt Gleichung 3.9:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_j, \dots, X_J) \quad (3.9)$$

Probleme, die mit Gleichung 3.8 beschrieben werden können, lassen sich durch einfache Regressionsanalyse lösen. Auf jene Probleme nach Gleichung 3.9 wird eine multiple Regressionsanalyse angewandt. Da bei der NIR-Spektroskopie eine Auswertung anhand einer Wellenzahl ungünstig ist (vgl. Kapitel 3.4.1), muss auf multivariate Regressionsmethoden zurückgegriffen werden.

3.5.4 Partial Least Square Regression (PLSR)

Die Partial Least Squares Projections to Latent Structures (PLS) ist eine Methode zur Erstellung eines multivariaten Regressionsmodells zur Verknüpfung von spektralen Daten (X-Matrix) mit gemessenen Werten (Y-Matrix), die sich in der Praxis zur Auswertung von NIR-Spektren etabliert hat. Die Ausführungen verschiedener Autoren befassen sich mit den mathematischen Prinzipien der PLS-Regression (PLSR) (Geladi 1988; Garthwaite 1994; Martens und Martens 2001; Esbensen 2002). Geladi (1988) gibt einen Überblick über die Einführung und Entwicklung der PLSR in der Chemie.

Für eine PLSR müssen die spektralen Daten mit den gemessenen Werten verglichen und Veränderungen, die in beiden Matrizen vorkommen, erkannt und miteinander verknüpft werden. Dazu werden die Datenmatrizen in ihre Eigenvektoren (Hauptkomponenten, vgl. Kapitel 5.5.1), hier mit T und U bezeichnet, zerlegt. Als Folge werden die X- und Y-Matrix auf wenige Faktoren reduziert und als Summe aus einem Scores- und Loadingvektor dargestellt (Gleichungen 3.10 und 3.11).

$$X = TP^T + F = t_1p_1^T + t_2p_2^T + \dots + t_Rq_R^T + F = \sum_{i=0}^R t_i p_i^T + F \quad (3.10)$$

$$Y = UQ^T + G = u_1q_1^T + u_2q_2^T + \dots + u_Rq_R^T + G = \sum_{i=0}^R u_i p_i^T + G \quad (3.11)$$

X	Datenmatrix (Spektren)
Y	Datenmatrix (gemessene Werte)
T, U	Scorevektoren
P^T, Q^T	transponierte Loadingvektoren
R	Anzahl der Hauptkomponenten
F, G	Residualmatrix

Dabei findet die Zerlegung von X und Y abhängig voneinander statt, wobei der Scorevektor u von Y als Ausgangsvektor t für die Zerlegung von X dient. Auf Basis von u_1 werden Gewichtungen w berechnet, die zur Bestimmung von u dienen. Der Vektor t wiederum dient als Ausgangsvektor zur Bestimmung von u. Die W-Matrix dient als Zwischenschritt zur Verbindung der X- und Y-Matrix. Die Zerlegung erfolgt iterativ, bis t und u konvergieren (Abbildung 3.11) (Esbensen 2002).

Dadurch ist es möglich, die relevanten Informationen (Korrelation zwischen X- und Y-Werten) von den irrelevanten Signalen zu trennen und dies in die Kalibrierfunktion einfließen zu lassen. Insbesondere Spektren mit überlappenden Banden oder erhöhtem Rauschen können

so analysiert werden, weil davon ausgegangen wird, dass Veränderungen der gemessenen Werte auch Änderungen im Spektrum zur Folge haben (Conzen 2005).

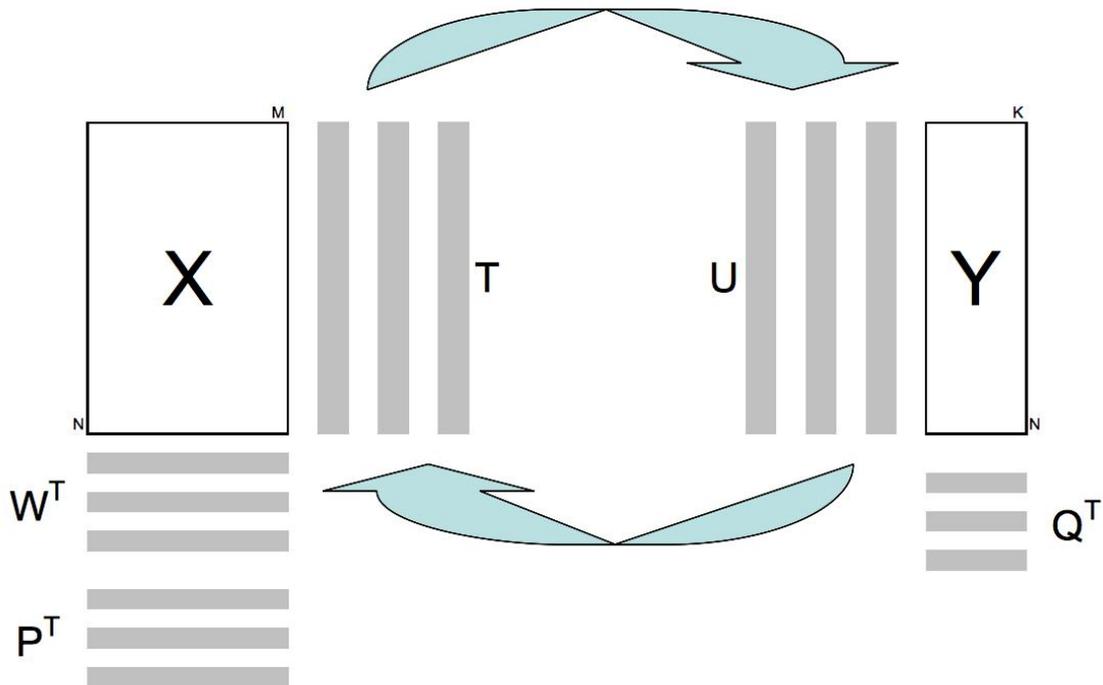


Abbildung 3.11: Darstellung der Matrizenzerlegung bei der PLSR (nach Kessler 2007)

3.5.4.1 Größen zur Bewertung einer PLSR-Methode

Neben der Interpretation der Loadingvektoren zur Charakterisierung des Einflusses der Variablen, wie dies auch bei der PCA geschieht, werden bei einer PLS-Regression weitere Größen zur Evaluierung einer Methode herangezogen; auf die wichtigsten soll in diesem Kapitel eingegangen werden.

3.5.4.2 Standardfehler (Standard Error) - SE

Der Standardfehler der Kalibration wird als SEC (Standard Error of Calibration), der Standardfehler der Vorhersage als SEP (Standard Error of Prediction) abgekürzt. Er bezeichnet die Standardabweichung der Residuen von der ein unter Umständen vorhandener systemati-

scher Fehler (BIAS, siehe Gleichung 3.12) subtrahiert wurde (Gleichung 3.13). Der BIAS sollte möglichst gering sein, was auf einen geringen systematischen Fehler hinweist. Ist der BIAS nahe null unterscheiden sich SEC/P und RMSEC/P kaum voneinander. Ist ein systematischer Fehler vorhanden, ist die Differenz zwischen beiden Werten größer (Kessler 2007).

$$BIAS = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)}{N} \quad (3.12)$$

$$SEC/P = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i - BIAS)^2}{N - 1}} \quad (3.13)$$

- \hat{y}_i modellierter Wert der Probe i
- y_i gemessener Wert der Probe i
- N Probenanzahl

3.5.4.3 Mittlerer Fehler - RMSE

Um zu befriedigenden Regressionsergebnissen zu kommen, ist die Wahl der optimalen Anzahl an Hauptkomponenten von entscheidender Bedeutung. Mit der Zahl der verwendeten Faktoren nimmt auch der Anteil an spektralem Rauschen zu. Werden zu wenige Faktoren verwendet, werden vorhandene spektrale Informationen nicht verwendet ("underfitting"). Bei Verwendung zu vieler Faktoren beeinflusst spektrales Rauschen das Kalibrationsmodell ("overfitting").

Es wird angenommen, dass die optimale Faktorenzahl erreicht ist, wenn der Vorhersagefehler am geringsten ist (Abbildung 3.12). Dieser wird oft durch die Restvarianz von Y bzw. durch den Vorhersagefehler (RMSEC/P - Root Mean Square Error of Calibration/Prediction) ausgedrückt.

Der RMSE berechnet sich aus der Wurzel der Restvarianz (Gleichung 3.14). Häufig wird der RMSE bzw. der SE mit der Standardabweichung der Ausgangsdaten verglichen. Hierzu wird das Verhältnis von RMSE und der Standardabweichung berechnet (ratio of performance to deviation - RPD). Das RPD ist eine Grundlage, um den RMSE bzw. SE zu standardisieren und verschiedene Kalibrationen vergleichen zu können. Für ein Screening werden Werte von mindestens 2,5 empfohlen, wobei anwendungsbedingt auch höhere oder niedrigere Werte verwendet werden können (Williams und Norris 2001).

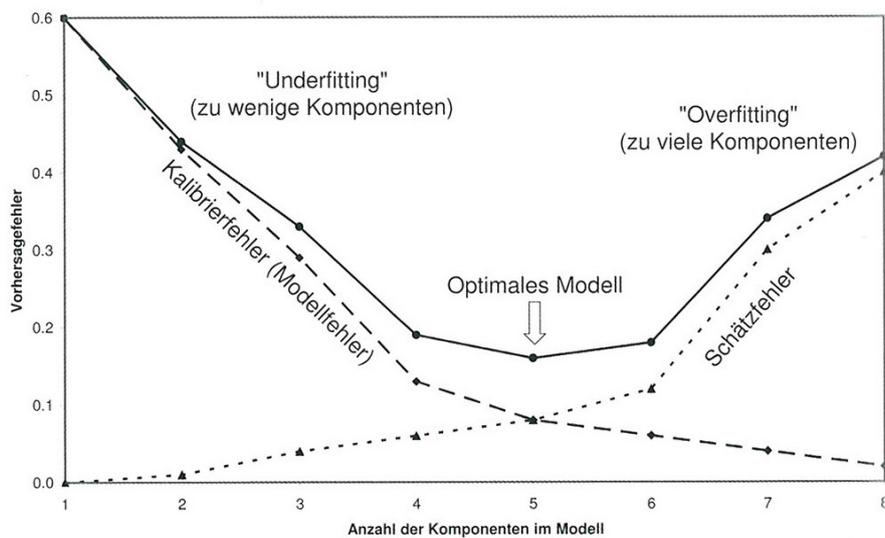


Abbildung 3.12: Zusammensetzung des Validierfehlers in Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten Hauptkomponenten (Kessler 2007)

$$RMSEC/P = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N}} \quad (3.14)$$

- \hat{y}_i modellierter Wert der Probe i
- y_i gemessener Wert der Probe i
- N Probenanzahl

3.5.4.4 Bestimmtheitsmaß - r^2

Das Bestimmtheitsmaß r^2 ist die Quadratsumme der Korrelation r zwischen den gemessenen und modellierten Werten. Er drückt den Anteil der durch die spektralen Daten X erklärten Varianz an der gesamten Varianz der abhängigen Variablen Y aus und kann nach Gleichung 3.15 aus dem Verhältnis zwischen erklärter Streuung und Gesamtstreuung berechnet werden. Der Wertebereich liegt zwischen 0 und 1 (Kessler 2007). Bei Reflexionsmessungen von Feststoffen stellt ein Wert $> 0,90$ eine gute Korrelation dar (Conzen 2005).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.15)$$

- \hat{y}_i modellierter Wert der Probe i
- \bar{y} Mittelwert der gemessenen Werte y
- y_i gemessener Wert der Probe i
- N Probenanzahl

3.5.5 Entwicklung einer NIRS-Methode

Die Entwicklung einer NIRS-Methode gliedert sich in zwei Phasen: Kalibration und Validierung. Für die Kalibration werden zunächst Spektren von Proben gemessen (X-Matrix) und durch (eine) Referenzmethode(n) die zu modellierenden Werte (Y-Matrix) bestimmt. Anschließend erfolgt die Erstellung eines Kalibrationsmodells. Durch die Auswahl geeigneter Frequenzbereiche und Datenbehandlungen soll durch die oben genannten Methoden (SIMCA, PLSR) eine möglichst gute Verknüpfung der spektralen Information mit den gemessenen Referenzwerten erfolgen (Esbensen 2002).

Die im Kalibrationsset enthaltenen Proben müssen repräsentativ für den Bereich sein, in dem die Referenzwerte vorkommen. Dies ist für Analytgehalte, die in beliebigen Konzentrationen hergestellt werden können, leicht zu realisieren. Bei einem heterogenen Werkstoff wie Holz, wo die Referenzwerte in der Regel statistisch verteilt sind, ist die Probenauswahl für das Kalibrationsset hingegen schwieriger, da die Randbereiche häufig unterrepräsentiert sind. Nach der Erstellung eines Kalibrationsmodells erfolgt eine Prüfung in Form einer Validierung. Für eine Testset-Validierung wird nur ein Teil der Proben für die Kalibration benutzt, die übrigen Proben werden dem Testset zugeordnet und haben keinen Einfluss auf das Kalibrationsmodell (Esbensen 2002).

Kapitel 4

Material und Methoden

4.1 Probenmaterial

4.1.1 Verwendete Holzarten

Für die Untersuchungen wurden die Holzarten Buche (*Fagus sylvatica* L.) als Zerstreuporer, die Esche (*Fraxinus excelsior* L.) als Ringporer und die Fichte (*Picea abies* (L.) Karst.) als Vertreter der Nadelhölzer verwendet. Die im Folgenden angegebenen technologischen Werte beziehen sich auf fehlerfreie Proben.

Buche (*Fagus sylvatica* L.)

Die Buche ist die wichtigste einheimische Laubholzart in Deutschland und Österreich und eine der bedeutendsten Nutzholzarten. Ihr Anteil am Gesamteinschlag in Deutschland beträgt ca. 18 %. Die Farbe reicht von rötlichweiß bis rötlichbraun. Die Buche gehört, wie die Esche, zu den Holzarten, die einen fakultativen Farbkern bilden. Die Farbkernbildung beginnt meist erst ab einem Alter von ca. 80 Jahren. Hellfarbiges und rotkerniges Holz unterscheidet sich nicht in den technologischen Eigenschaften. Das Holz der Buche ist hart, zäh und wenig elastisch. Die Darrdichte liegt im Mittel bei $0,68 \text{ g/cm}^3$, die Rohdichte bei 12 % bis 15 % Feuchtegehalt bei $0,72 \text{ g/cm}^3$. Der Elastizitätsmodul parallel zur Faser beträgt ca. 14.000 N/mm^2 und die Biegefestigkeit ca. 120 N/mm^2 . Der Aufbau ist durch die zerstreutporig angeordneten Gefäße homogen.

Verwendung findet das Holz der Buche im Möbel- und Innenausbau als Massivholz und Furnier sowie als Sperr- und Schichtholz und als Industrieholz (Grosser 1998).

Esche (*Fraxinus excelsior* L.)

Die Esche hat mengenmäßig eine geringere Bedeutung als die Buche, zählt aber neben der Eiche ebenfalls zu den wichtigsten einheimischen Laubnutzhölzern. Eschenholz ist von heller Farbe. Es kann zu einer fakultativen Kernbildung von brauner bis olivbrauner Farbe kommen. Der Extraktstoffgehalt beträgt lediglich 1,5 %. Die mittlere Darrdichte beträgt $0,65 \text{ g/cm}^3$, die mittlere Rohdichte $0,69 \text{ g/cm}^3$ (12 % - 15 % u). Das Holz weist einen Elastizitätsmodul von ca. 13.000 N/mm^2 und eine Biegefestigkeit von 105 N/mm^2 auf.

Aufgrund der ringporigen Anordnung der Gefäße ergibt sich vor allem auf den Tangentialflächen ein sehr dekoratives Bild. Daher wird Eschenholz als Furnier und Massivholz im Möbelbau und für dekorative Innenausstattung verwendet. Durch die hohe dynamische Festigkeit und Elastizität wird es auch für die Herstellung von Werkzeugstielen und -griffen sowie für Sportgeräte und Biegeformteile verwendet (Grosser 1998).

Fichte (*Picea abies* (L.) Karst.)

Die Fichte ist neben der Kiefer die wichtigste Nadelholzart in Deutschland und Österreich. Sie hat eine mittlere Darrdichte von $0,43 \text{ g/cm}^3$ und eine Rohdichte von $0,47 \text{ g/cm}^3$ (12 % - 15 % u). Die (Biege-)Festigkeits- und Elastizitätswerte sind mit 68 N/mm^2 bzw. 10.000 N/mm^2 im Verhältnis zum Gewicht relativ hoch. Daher wird Fichtenholz häufig als Bau- und Konstruktionsholz eingesetzt. Die natürliche Dauerhaftigkeit ist gering. Daher muss bei der Verwendung im Außenbereich auf konstruktive Holzschutzmaßnahmen geachtet oder das Holz imprägniert werden. Durch seinen anatomischen Aufbau lässt sich Fichtenholz schlechter tränken als Kiefernspinnholz, nimmt aber gleichzeitig nur langsam höhere Feuchtegehalte an. Der Extraktstoffgehalt ist mit 2,3 % niedrig.

Darüber hinaus wird Fichtenholz für den Ingenieurholzbau, im Innenausbau, im Möbelbereich und als Rohstoff für Holzwerkstoffe sowie Zellstoff und Papier verwendet (Grosser 1998).

4.1.2 Probenvorbereitung

Die untersuchten Buchenproben stammen aus zwei Behandlungschargen (Tabelle 4.1). Die ersten Proben wurden bereits im Jahr 2003 vorbereitet. Die verwendeten Stammabschnitte stammen aus der Region Oberösterreich-Steiermark und wurden in einem dort ansässigen Sägebetrieb eingeschnitten. Die Stämme wiesen 81 bis 160 Jahrringe auf und zeigten Rotkernbildung. Der zweite Teil der Buchenproben wurde 2006 vorbereitet. Hierbei handelte es sich um zwei Stämme die ca. 85 Jahrringe und keine Rotkernbildung aufwiesen. Die Stämme wurden aus dem Handel bezogen und zeigen deutliche Unterschiede im Vergleich zu Charge I. So waren die Jahrringe deutlich breiter, die Holzstrahlen wiesen im Tangentialschnitt eine andere Form auf und es waren teilweise deutliche Farbunterschiede zu beobachten. Über die

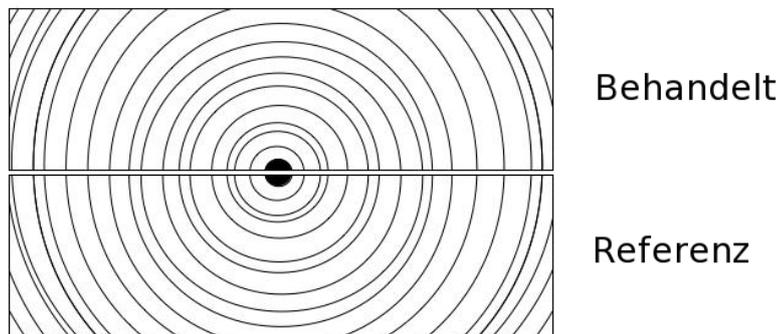


Abbildung 4.1: Behandlungsschema der Buchenbretter

genaue Herkunft liegen keine genauen Angaben vor. Aufgrund der erkennbaren Unterschiede kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Stämme aus unterschiedlichen Regionen stammen.

Im Laufe dieser Arbeit werden zur Unterscheidung die Stämme der ersten Charge auch als „mit Rotkern“ bezeichnet; die Stämme der zweiten Charge als „ohne Rotkern“. Dasselbe gilt für die Bezeichnung der Proben („mit Rotkern“ - Charge I, „ohne Rotkern“ - Charge II). Dennoch wiesen die Proben, die aus Stämmen „mit Rotkern“ geschnitten wurden, in den meisten Fällen keinen Rotkern auf. Die Bezeichnung soll lediglich auf die Herkunft und den Zeitpunkt der thermischen Behandlung hinweisen.

Bei der Probenvorbereitung wurden aus jedem Stamm zwei Kernbretter verwendet und je ein Brett für die thermische Modifizierung verwendet. Das zweite Brett wurde als Referenz benutzt und keiner Behandlung unterzogen (Abbildung 4.1).

Tabelle 4.1: Überblick über die Buchenprobensortimente

Bezeichnung	Charge I mit Rotkern	Charge II ohne Rotkern
Jahr	2003	2006
Anzahl der Stämme		
180 °C	7	2
200 °C	9	2
220 °C	7	2
Anzahl der Jahrringe	81-160	ca. 85
Herkunft	Oberösterreich/Steiermark	unbekannt

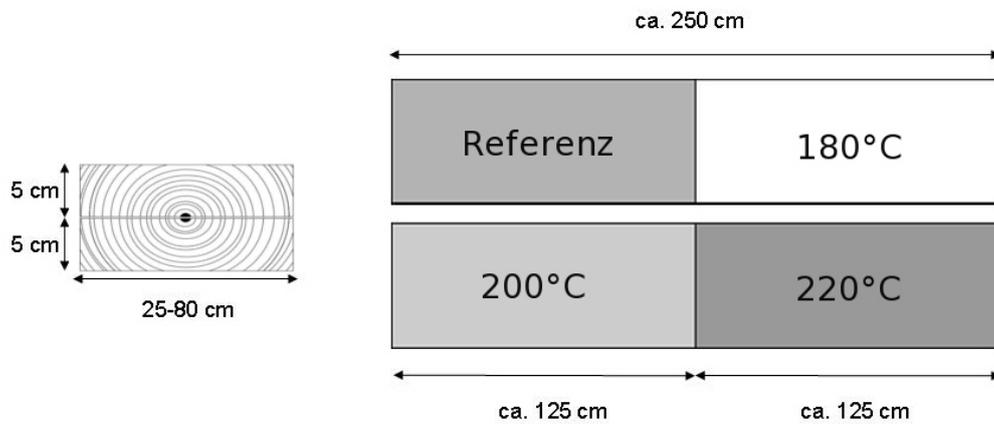


Abbildung 4.2: Behandlungsschema der Eschenbohlen

Für die Vorbereitung der Eschenproben standen 18 Stammabschnitte (Länge 250 cm) zur Verfügung, die mit einer Bandsäge aufgetrennt wurden. Es wurden zunächst zwei Mittelbohlen aus einem Stammabschnitt geschnitten (Abbildungen 4.3 und 4.4). Die Bohlen wurden danach jeweils in zwei ca. 1,25 m lange Abschnitte geteilt und dem Schema in Abbildung 4.2 entsprechend thermisch modifiziert.



Abbildung 4.3: Eschen-Stammabschnitte für die Herstellung des Probenmaterials



Abbildung 4.4: Einschnitt eines Eschen-Stammabschnittes



Abbildung 4.5: Aufgetrennte Abschnitte der Fichtenbohlen vor der Modifizierung

Bei der Fichte ändert sich die Dichte über die Länge des Stammes nur wenig (Kollmann 1951). Darüber hinaus wurde hinsichtlich der Stammhöhe kein spezifischer Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften festgestellt (Sonderegger et al. 2007). Daher wurden für die Probenherstellung ca. 5 m lange Kernbohlen von 17 Stämmen verwendet, die in vier Abschnitte von ca. 1,25 m aufgeteilt wurden (Abbildung 4.5). Die Breite der Bohlen lag zwischen 25 und 60 cm. Drei Abschnitte wurden thermisch modifiziert, ein Abschnitt diente als unbehandelte Referenz (Abbildung 4.6).

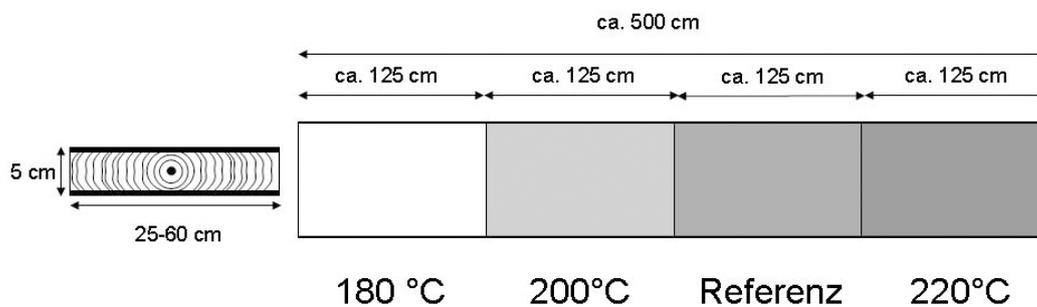


Abbildung 4.6: Behandlungsschema der Fichtenbohlen

Nach der Modifizierung wurden alle Bohlen entsprechend der Anzahl der Jahrringe in Zonen eingeteilt, aus denen die Prüfkörper für die mechanische Prüfung geformt wurden. Die Einteilung in Zonen soll die Vergleichbarkeit der Proben hinsichtlich der Lage im Stammquerschnitt gewährleisten. Die Einteilung geht aus Tabelle 4.2 hervor. Beispielhaft ist die Einteilung in Abbildung 4.7 dargestellt. Als nächster Schritt erfolgte die Kürzung der etwa 1,2 m langen Stücke in ca. 40 cm lange Teile und die Auftrennung entsprechend der Jahrringzonen. Dabei wurde darauf geachtet, daß für die Endproben entsprechend der Prüfnormen stehende Jahrringe benötigt wurden. Anschließend wurden aus den Teilen die entsprechenden Prüfkörper geformt.

Tabelle 4.2: Einteilung der Jahrringzonen

Zone	Jahrringbereich
1	0 bis 29 Jahre
2	30 bis 59 Jahre
3	über 60 Jahre

4.2 Thermische Modifizierung des Probenmaterials

Die thermische Modifikation des Materials fand in einer Thermoholzkammer der Fa. Mühlböck nach dem Mühlböckverfahren (vgl. Kapitel 3.2.6) im Industriemaßstab statt. Für die Versuche wurden Maximaltemperaturen von 180 °C, 200 °C und 220 °C gewählt und sollten für vier Stunden konstant gehalten werden. Während des Modifizierungsprozesses wurde die Temperatur



Abbildung 4.7: Einteilung der Jahrringzonen

von zwei Temperatursonden aufgezeichnet, deren Messwerte eine maximale Abweichung von 5 °C zeigten. Bei der Esche traten bei den 180 °C- und 220 °C-Behandlungen Probleme auf. Daher weichen hier die tatsächlichen Behandlungsparameter von den geplanten Parametern ab. Bei der 180 °C-Behandlung wurde die Maximaltemperatur nur für 15 Minuten gehalten. Bei der 220 °C-Behandlung wurde die geforderte Behandlungsdauer bei Maximaltemperatur um 1 h überschritten und die geforderte Temperatur um 10 °C unterschritten. Bei allen übrigen Behandlungen traten keine Abweichungen von den geforderten Parametern auf. Die Soll- und Istparameter der thermischen Modifizierung gehen aus Tabelle 4.3 hervor. Für die Beschreibung der Behandlungsstufen in dieser Arbeit wurden die Sollwerte verwendet.

4.3 Bestimmung der Rohdichte

Die Rohdichte wurde nach DIN 52182 (1976) an Proben bestimmt, die bis zur Gewichtskonstanz bei Normklima (20 °C, 65 % Luftfeuchte) gelagert wurden.

4.4 Bestimmung der Holzfeuchte

Die Bestimmung der Holzfeuchte wurde im Zuge der Ermittlung der Darrdichte an den Proben nach der Biegefestigkeitsprüfung nach DIN 52183 (1977) durchgeführt. Dazu wurde von den zuvor bei Normklima 20/65 gelagerten Biegeproben eine Probe mit den Maßen 20*20*20 mm³ in der Nähe der Bruchstelle abgetrennt, gewogen und bei 103 °C bis zur Gewichtskonstanz der Probe gelagert.

Tabelle 4.3: Prozessparameter bei der thermischen Modifikation von Buchen-, Eschen- und Fichtenproben

	Soll		Ist	
	Temperatur °C	Dauer h	Temperatur °C	Dauer h
Buche	180	4 h	180	4
	200	4 h	200	4
	220	4 h	220	4
Esche	180	4 h	170	0.25
	200	4 h	200	4
	220	4 h	210	5
Fichte	180	4 h	180	4
	200	4 h	200	4
	220	4 h	220	4

4.5 Bestimmung der Biegefestigkeit

Die Biegefestigkeit wurde nach DIN 52186 (1978) durch eine Drei-Punkt-Biegeprüfung bestimmt. Die Prüfkörper mit den Maßen $20 \times 20 \times 360 \text{ mm}^3$ (radial*tangential*longitudinal) wurden vor der Prüfung bis zur Gewichtskonstanz bei Normklima 20/65 gelagert. Der schematische Prüfaufbau geht aus Abbildung 4.8 hervor. Die Prüfungen wurden mit einer Universal-Prüfmaschine der Fa. Zwick Roell (Z 250) durchgeführt (Abbildung 4.9). Die Belastung erfolgte in tangentialer Richtung in der Mitte der Probe mit einer Stütze im Abstand von 30 mm vom Ende jeder Seite. Die Stützen hatten einen Abstand von 300 mm. Es wurden die Biegefestigkeit (MOR) und der Biegeelastizitätsmodul (MOE) aufgenommen. Für die Berechnung des Elastizitätsmoduls wurde der elastische Bereich von 100 bis 500 N betrachtet. Dies entspricht bei den je nach Holzart und Modifizierungsintensität ca. 5 % bis 50 % der Maximalkraft.

4.6 Herstellung des Holzmehls

Für analytische Zwecke wurden Holzmehlproben vorbereitet. Dazu wurden von den Biegeproben jeweils ca. 10 mm lange Stücke abgeschnitten und mit einem Stemmeisen und einer Gartenschere in streichholzgroße Stücke vorzerkleinert. Die vorzerkleinerten Proben wurden

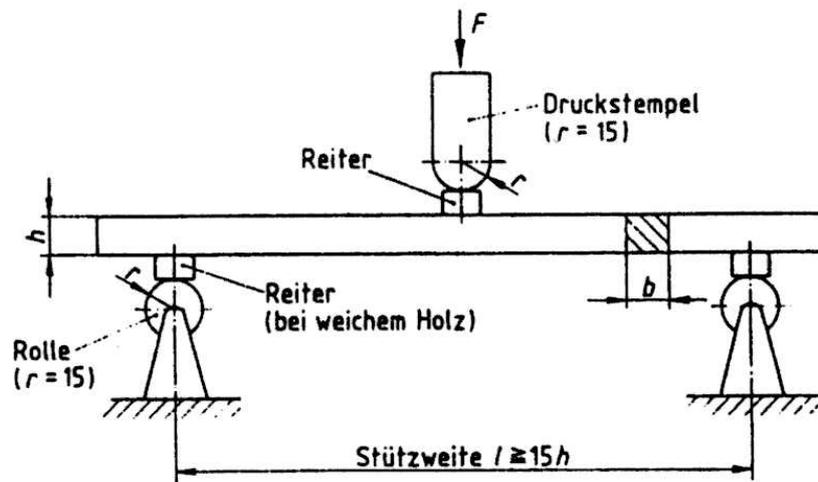


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung einer Drei-Punkt-Biegeprüfung (DIN 52186)

in einer Tischschlagkreuzmühle der Fa. Retsch mit einem $500 \mu\text{m}$ Sieb gemahlen. Um eine thermisch bedingte Veränderung des Probenmaterials bei der Mahlung zu verhindern, wurde die Mühle vor der Mahlung mit Trockeneis gekühlt und während des Mahlvorgangs weiter Trockeneis zugegeben. Das Holzmehl war nach der Mahlung gefroren.

Das Holzmehl wurde in einem Vibrationssieb der Fa. Retsch gesiebt, um die Anteile der verschiedenen Korngrößen zu bestimmen. Dazu wurden ein $315 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m}$, $125 \mu\text{m}$ und ein $45 \mu\text{m}$ Sieb verwendet. Die Siebdauer betrug 45 min. Anschließend wurden die Fraktionen gewogen und die Anteile berechnet.

4.7 Spektroskopie

4.7.1 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Fa. Biorad (FTS 40) gemessen. Es wurden KBr-Presslinge untersucht. Dazu wurden 300 mg KBr mit 1 mg Holzmehl vermischt und in einer Mahlkapsel mit einer Stahlkugel in einer Schwingmühle (Perkin-Elmer) eine Minute gemischt. Die Holzmehl-Kaliumbromid-Mischung wurde in einem Presswerkzeug unter Vakuum für 10 Minuten gepresst und anschließend gemessen. Für jede Behandlungsstufe wurden fünf Presslinge im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 450 cm^{-1} gemessen und ein Mittelwertspektrum gebildet. Die Auflösung betrug 4 cm^{-1} bei 16 Scans pro Spektrum. Als Referenz wurde ein reiner KBr-Pressling verwendet. Die Spektren wurden basislinienkorrigiert

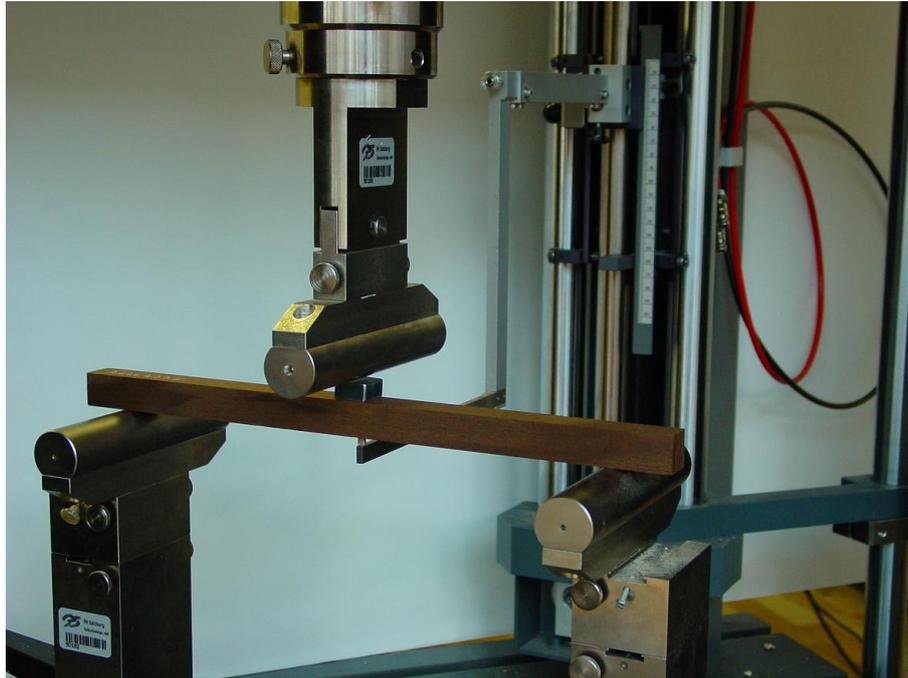


Abbildung 4.9: Drei-Punkt-Biegeprüfung auf einer Universal-Prüfmaschine der Fa. Zwick Roell
(Quelle: Fachhochschule Salzburg GmbH)

und auf die Bande um 1505 cm^{-1} , die von den aromatischen Strukturen des Lignins herrührt, normiert.

4.7.2 NIR-Spektroskopie

Alle Spektren wurden auf einem FT-NIR Spektrometer Typ MPA (Multi Purpose Analyzer) der Fa. Bruker Optik GmbH aufgenommen (Abbildung 4.10). Das Gerät besitzt ein mechanisches RocksolidTM-Interferometer mit einem He-Ne-Laser (633 nm) und einen PbS-Detektor für die Integrationskugel (Abbildung 4.12). Das Spektrometer und alle optischen Komponenten wurden über die OPUSTMSoftware gesteuert. Die Spektren wurden mit einer Integrationskugel im Spektralbereich zwischen 10.000 cm^{-1} und 4.000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} und einem Messfleckdurchmesser von ca. 1 cm auf je einer Radial- und Tangentialschnittfläche aufgenommen. Es wurden sieben Spektren pro Biegeprüfkörper gemessen (Abbildung 4.11) und zu einem Mittelwertsspektrum pro Probe verarbeitet. Die Mittelwertsspektren wurden weiter, wie in Kapitel 4.8.2 beschrieben, mathematisch bearbeitet. Neben dem Holzmehl und den Holzproben wurden die NIR-Spektren von Fichten-MWL (Milled Wood Lignin, Holzforschung München), Fichten-Sulfit-Zellstoff (Wolff Walsrode AG), 4-O-Methyl-Glucuronoxylan (Holzfor- schung München) und Celluloseacetat (Buckeye Technologies Inc.) gemessen.



Abbildung 4.10: Bruker MPA NIR-Spektrometer mit Schablone zur Messung von Biegeprüfkörpern

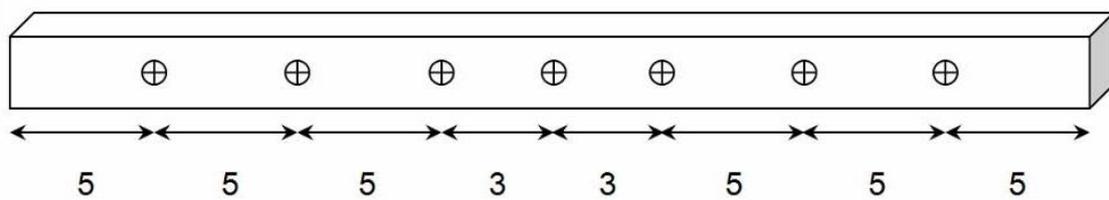


Abbildung 4.11: Anordnung der Messpunkte für die NIR-Messungen auf den Biegeprüfkörpern (Angaben in cm)

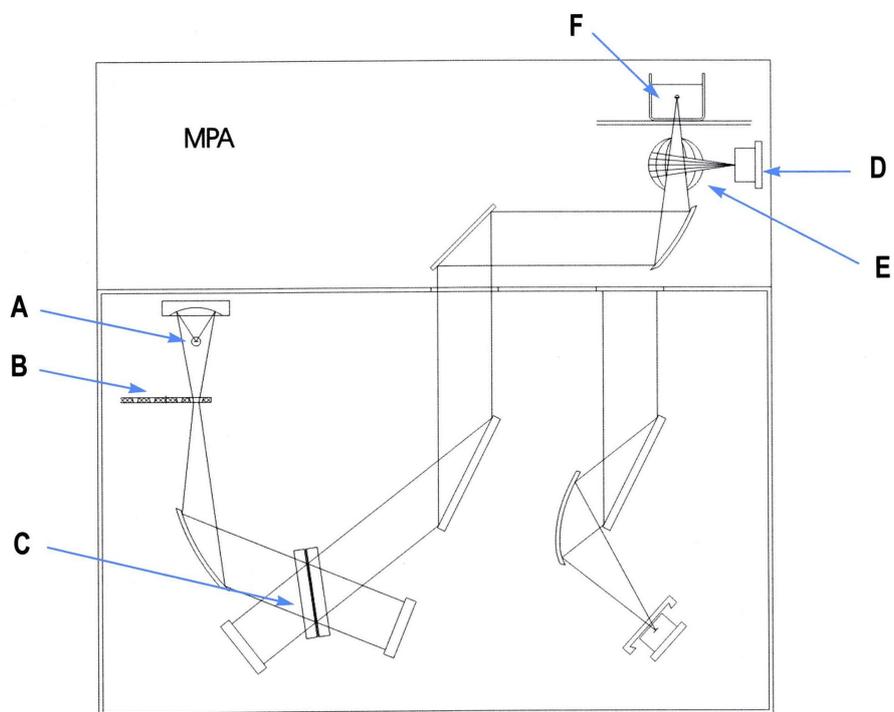


Abbildung 4.12: Strahlengang bei der Messung mit der Integrationskugel (A: IR-Lichtquelle, B: Filterrad, C: Interferometer, D: Detektor, E: Integrationskugel, F: Probe) (Bruker 2003)

4.7.3 NIR-Prozessmessungen im Labormaßstab

Für die Prozessmessungen im Labormaßstab wurde das bereits beschriebene NIR-Spektrometer Bruker MPA (Kapitel 4.7.2) mit einer Hochtemperatursonde ausgestattet, die im Dauerbetrieb für bis zu 220 °C ausgelegt war. Die Behandlungsversuche wurden mit ca. 30*30*30 mm³ großen Buchen-, Eschen- und Fichtenproben in einem Labortrockenschrank mit Umluftbetrieb durchgeführt. Der Trockenschrank war mit einem Sondendurchlass von 30 mm Durchmesser versehen. Die Behandlungen wurden bei 180 °C für maximal 48 h durchgeführt. Eine Probe wurde mit Hilfe eines Spiralbohrers mit einer 12 mm Bohrung versehen, in die die Prozesssonde gesteckt wurde (Abbildung 4.13).

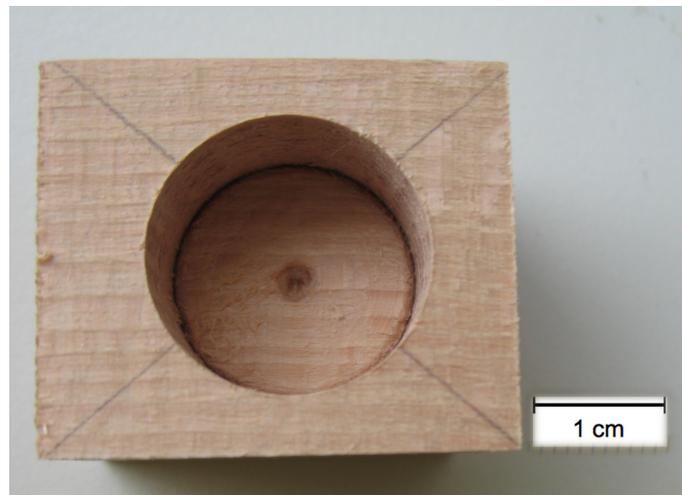


Abbildung 4.13: Buchenprobe mit Bohrung für die Prozesssonde

Die Bohrung war ca. 15 mm tief. Die Messungen erfolgten im Reflexionsmodus in konstanten Zeitintervallen von 2 Minuten im Bereich von 12.500 cm⁻¹ bis 4.000 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 8 cm⁻¹. Der Verlauf der Temperatur wurde mit einem in einer weiteren Probe eingeklebten Thermoelement und einem Datenlogger aufgezeichnet. Zur Kontrolle des Masseverlustes wurden weitere Proben verwendet, die zu verschiedenen Zeitpunkten entnommen wurden. Die Anordnung der Proben ist aus Abbildung 4.14 ersichtlich. Die gesamte Versuchsanordnung mit Spektrometer, Prozesssonde und Trockenschrank ist in Abbildung 4.15 dargestellt.



Abbildung 4.14: Anordnung der mit einer Prozesssonde bestückten Probe und zwei Kontrollproben im Trockenschrank



Abbildung 4.15: Aufbau der Prozessversuche im Labormassstab mit Spektrometer, Prozesssonde und Trockenschrank

4.8 Datenanalyse

4.8.1 Identifizierung von Ausreißern und Extremwerten

Extreme Proben oder Messwerte zeigen einen großen Einfluss auf die spätere Auswertung. Es ist jedoch nicht immer einfach zwischen Extremwerten und Ausreißern zu unterscheiden. Es gibt verschiedene Arten von Ausreißern. Ausreißer und Extremwerte können bei den Messwerten in Y und den spektralen Daten in X gefunden werden. Ferner können Ausreißer eine Beziehung zwischen X und Y aufweisen, die sich von den anderen Proben stark unterscheidet. Ausreißer und Extremwerte bei den Messwerten wurden mittels des Interquartilsabstandes in SPSS bestimmt. Extremwerte befanden sich demnach innerhalb des dreifachen Interquartilsabstandes. Als Ausreißer wurden Werte außerhalb des dreifachen Interquartilsabstandes gekennzeichnet. Sowohl Ausreißer als auch Extremwerte wurden aus den Datensets entfernt. Ausreißer bei den spektralen Daten können beispielsweise durch Mess- oder Bedienfehler entstehen. Die Identifizierung gestaltet sich schwieriger als bei den Messwerten. Um solche Ausreißer zu erkennen ist der Leverage eine Größe, mit dem das Verhalten eines Objektes in der X-Matrix bewertet werden kann. Der Leverage ist dem Mahalanobis-Abstand ähnlich (Kessler 2007). Er gibt Auskunft über den Abstand eines Objektes zum Zentrum der Daten.

4.8.2 Datenvorbehandlung

Physikalische Effekte wie z.B. Lichtstreuung bei der Messung fester Proben oder kristalline Strukturen haben Einfluss auf die gemessenen NIR-Spektren. Darüber hinaus treten häufig Basislinien- und Wellenzahlenverschiebungen sowie Einflüsse der Detektoren, Verstärker und Analog-Digital-Wandler auf, welche die Reproduzierbarkeit der NIR-Spektren negativ beeinflussen (Heise und Winzen 2005). Um die Spektren trotz dieser Einflüsse vergleichen zu können, werden die Spektren häufig normiert. Bei der Vektornormierung werden die Spektren auf den Betrag eins normiert. Dazu wird jeder Spektrenwert durch den Betrag des Vektors dividiert, wodurch systematische Änderungen im Spektrum ausgeglichen werden.

Darüber hinaus wurden die Derivativspektren der 1. und 2. Ableitung gebildet, um die Basislinieneffekte zu entfernen. Durch die Ableitung werden überlagernde Banden getrennt. Allerdings sinkt das Signal-Rausch-Verhältnis. Für die Ableitungen wurde der Savitzky-Golay-Algorithmus verwendet (Savitzky und Golay 1964). Bei der ersten Ableitung wurden 9 Stützpunkte verwendet, für die zweite Ableitung 15 Stützpunkte und ein Polynom 2. Ordnung.

Als weitere Datenvorbehandlung wurde die Standard Normal Variate Transformation (SNV)

angewendet. Dieses Verfahren korrigiert Streueffekte. Dazu werden der Mittelwert und die Standardabweichung der Absorptionen eines Spektrums bestimmt und jeder Spektralwert nach Gleichung 4.1 korrigiert (Kessler 2007).

$$x_{i,SNV} = \frac{(x_i - \bar{x})}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2}{p-1}}} \quad (4.1)$$

- $x_{i,SNV}$ SNV-transformierte Absorption bei Wellenlänge i
- \bar{x} Mittelwert über alle Absorptionen bei allen Wellenlängen des Spektrums
- x_i Absorption bei Wellenlänge i
- p Anzahl aller Wellenlängen

4.8.3 Durchführung der Klassifizierung

Die Klassifizierung der Behandlungsstufen erfolgte mit Hilfe des SIMCA-Algorithmus. Dazu wurden die gemessenen NIR-Spektren zunächst in einen Trainingsdatensatz und einen Testdatensatz aufgeteilt, wobei jede dritte Probe dem Testdatensatz zugeordnet wurde. Eine schematische Darstellung der Vorgehensweise zeigt Abbildung 4.16. Die SIMCA-Klassifizierung wurde mit "The Unscrambler®" durchgeführt. Für jede Klasse des Trainingsdatensatzes wurde ein Hauptkomponentenmodell erstellt. Als optimale Anzahl an Hauptkomponenten wurde diejenige angenommen, bei der mindestens 99 % der Gesamtvarianz erklärt werden. Diese Anzahl wurde für die nachfolgende Klassifizierung verwendet.

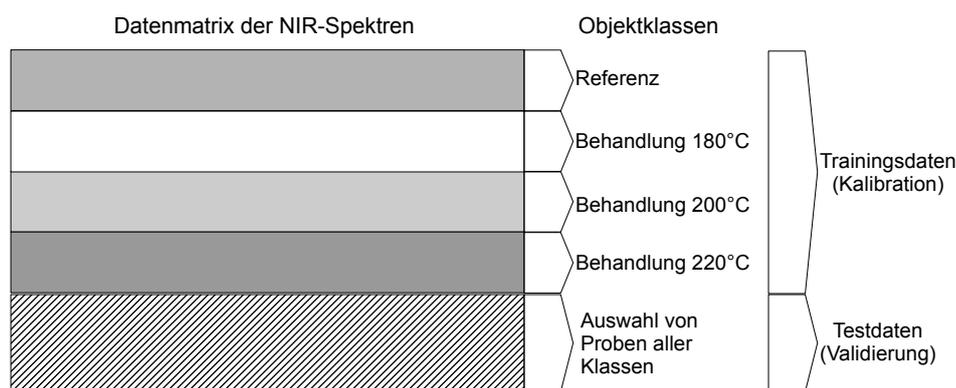


Abbildung 4.16: Vorgehen bei der SIMCA-Klassifizierung

4.8.4 Durchführung der PLS-Regression

Für die Durchführung der PLS-Regressionen wurde der PLS1-Algorithmus gewählt, bei dem die Y-Matrix nur aus einer Zielgröße besteht. Die Validierung der PLSR-Modelle erfolgte mit einem Testset. Dabei wurde jede dritte Probe dem Testset zugeordnet, wobei darauf geachtet wurde, daß sich die Messwerte des Testsets innerhalb der Werte des Kalibrationssets befanden, um eine Extrapolation der Modelle bei der Validierung unbedingt zu vermeiden. Mit den Kalibrierproben wurde mittels einer Kreuzvalidierung zunächst ein Kalibrationsmodell erstellt. Bei der Kreuzvalidierung wird eine Probe oder ein Block von Proben aus dem Set genommen, eine Regression erstellt und die herausgenommenen Proben mit dem Modell geprüft. Danach wird die Probe oder der Block wieder zum Set hinzugefügt und die nächste(n) Probe(n) entfernt. Dies wird für alle Proben des Kalibrierungsset durchgespielt und am Ende die entsprechenden Größen wie Bestimmtheitsmaß und RMSEC berechnet. Als Hauptkomponentenzahl wurde die von der Software vorgeschlagene Faktorenzahl (PCs) verwendet. Das Kalibrierungsmodell wurde danach mit einem dem Modell unbekanntem Testset validiert. Für die Kalibration wurden vier Kreuzvalidierungsblöcke und ein Maximum von 10 Hauptkomponenten verwendet. Es wurden PLSR-Modelle für die gemessenen Proben und die Größen Elastizitätsmodul, Biegefestigkeit, Feuchtegehalt und Roh- sowie Darrdichte erstellt. Verwendet wurden die Rohspektren, vektornormierte und SNV bearbeitete Spektren sowie die erste und zweite Ableitung.

Die Modelle wurden anhand des RMSEP, SEP und des Bestimmungskoeffizienten r^2 beurteilt und verglichen. Der RMSEP und der SEP wird häufig verwendet, weil sie die gleiche Einheit wie die Messwerte der Y-Matrix besitzen. Die modellierten Werte $\pm 2 * SEP$ stellt das 95%-Konfidenzintervall dar (Esbensen 2002). Zudem wurde das Verhältnis von SEP zur Standardabweichung der Messwerte (Y-Matrix) (Williams und Norris 2001) sowie das prozentuale Verhältnis des SEP zum Mittelwert berechnet.

4.8.5 Deskriptive Statistik

Aus den Daten der physikalisch-mechanischen Eigenschaften wurden folgende Größen bestimmt:

- Arithmetisches Mittel
- Standardabweichung
- Median
- Maximum

- Minimum
- Oberes/unteres Quartil

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt mit Hilfe von Boxplots, in denen neben dem Maximum und Minimum sowie dem Median auch das obere und untere Quartil dargestellt sind. Um die Daten zu vergleichen, wurden die Unterschiede der Mittelwerte durch einen t-Test für unabhängige Stichproben mit einem Signifikanzniveau von 0,05 untersucht (Mandel 1984). Da für diesen Test eine Normalverteilung der Daten vorausgesetzt wird, wurden die Proben mit dem Kolmogorov-Smirnov-Test auf Normalverteilung untersucht (Fahrmeir et al. 2007).

4.8.6 Verwendete Software

Die Ableitung und Normierung der Spektren sowie die Hauptkomponentenanalysen, SIMCA-Modellierung und PLS-Regressionen wurden mit "The Unscrambler®" Version 9.6 der Fa. Camo durchgeführt. Zur Steuerung des NIR-Spektrometers und zur Aufnahme sowie zur Konvertierung der Spektren in ein übertragbares Format wurde die Software "OPUS™" der Fa. Bruker verwendet. Die Aufnahme und Bearbeitung der FTIR-Spektren erfolgte mit dem Programm "WIN-IR". Die deskriptive Statistik (Bestimmung der Mittelwerte, Standardabweichungen, Quartile, Minima, Maxima) sowie der Vergleich der Mittelwerte (t-Test unabhängiger Stichproben) wurde mit der Software "SPSS®16" durchgeführt.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

5.1 Ergebnisse und Diskussion der FTIR- und NIR-spektroskopischen Untersuchungen

5.1.1 Veränderungen der FTIR-Spektren nach einer thermischen Modifizierung

Die FTIR-Spektren der Buchen-, Eschen- und Fichtenholzmehl sind in den Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 dargestellt. Sie wurden auf die Bande um 1505 cm^{-1} der aromatischen Strukturen des Lignins normiert, da das Lignin durch die thermische Modifizierung im angewendeten Temperaturbereich im Vergleich zu den übrigen Zellwandkomponenten am geringsten verändert wird. Die FTIR-Spektren der thermisch behandelten Buchen- und Eschenproben zeigen stärkere Änderungen als die Spektren der Fichtenproben. Bei allen Spektren der behandelten Proben ist im Bereich der C=O Carbonyl-Bande im Bereich von 1745 cm^{-1} eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen zu beobachten. Bei den Fichtenspektren fällt diese Verschiebung geringer aus als bei Buche und Esche. Nach Faix (1991) schwingt in diesem Bereich die Carbonylgruppe von Essigsäureestern, die in den Acetylgruppen der Polyosen vorkommt. Die Änderungen weisen auf die Abspaltung der Acetylgruppen und die Bildung neuer Carbonylgruppen hin. Dies belegen auch die Abnahme der Intensität und die Bandenverschiebung um 1245 cm^{-1} der C-O-C-Schwingung bei Buche und Esche. Bei der Fichte ist diese Bande aufgrund des geringeren Acetylgruppengehaltes nur schwach ausgeprägt. Zusätzlich werden bei 1270 cm^{-1} und 1330 cm^{-1} die OCH₃-Gruppen des Lignins angeregt, deren Anteil bei der Fichte aufgrund des wesentlich geringeren S-Ligninanteils ebenfalls geringer ist. Windeisen et al. (2007) wiesen eine Abnahme der Acetylgruppen bei Buchenproben nach, die unter den gleichen Bedingungen wie die hier untersuchten Proben thermisch modifiziert wurden.

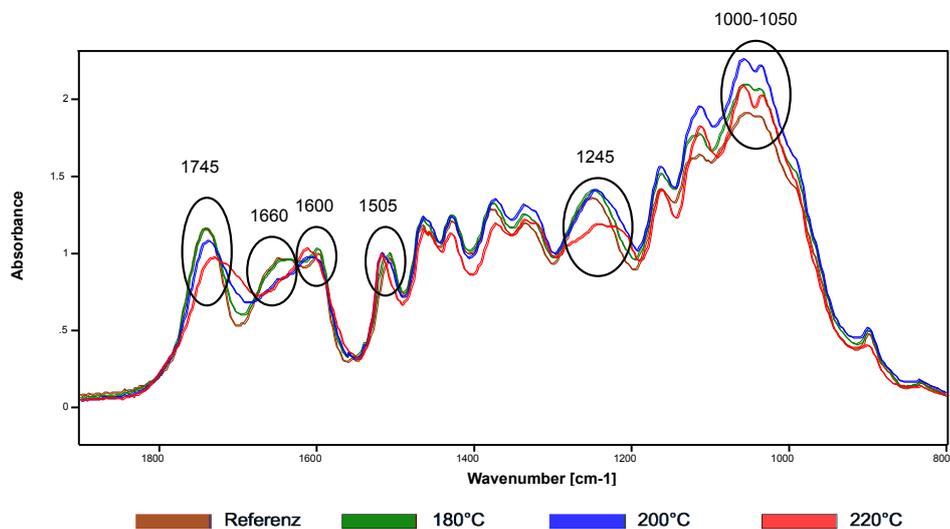


Abbildung 5.1: Fingerprintbereich der FTIR-Spektren von thermisch modifiziertem Buchenholzmehl mit Referenz

Der Anteil der Acetylgruppen bei Buche sank bei der intensivsten Behandlung von 220 °C von 3,96 % auf 1,79 %. Auch für die Esche wurde eine Abnahme des Acetylgruppengehaltes nachgewiesen (Windeisen et al. 2009). Acetylgruppen sind insbesondere im O-Acetyl-4-O-methylglucuronoxylan der Laubhölzer in größerer Menge zu finden. Im Vergleich zur Buche und zur Esche ist bei der Fichte im Bereich von 1745 cm^{-1} eine Zunahme der Intensität zu beobachten. Der Abbau der Acetylgruppen und die Bildung von Essigsäure durch thermische Einwirkung ist bekannt. Nach Sandermann und Augustin (1963a) hat Laubholz mit 5 % bis 7 % einen höheren Anteil an Acetylgruppen als Fichte mit 1 % bis 2 %. Hinzu kommt der allgemein geringere Anteil an Polyosen in Nadelhölzern. Durch weitere Abbaureaktionen werden neue Ketone, Esterbindungen und Zersetzungsprodukte (z.B. Essigsäure, Methanol, Furfural, Hydroxymethylfurfural) gebildet (Sandermann und Augustin 1963a; Fengel und Wegener 2003). Im Bereich der C=O-Schwingung hingegen ist bei Fichte eine Zunahme der Intensität festzustellen. Dies kann auf die Bildung neuer Carboxylgruppen hinweisen, die den geringen Effekt der Deacetylierung im Spektrum der Fichte überlagern. Weiland und Guyonnet (2003) fanden bei Kiefer, die in einer Stickstoffatmosphäre bei 230 °C, 235 °C und 240 °C modifiziert wurde, einen Anstieg der Intensität bei 1160 cm^{-1} , den sie auf die Bildung neuer C-O-C-Bindungen zurückführen. Ein Anstieg der Intensität um 1160 cm^{-1} ist bei den Fichtenspektren in Abbildung 5.3 zu beobachten.

Im Bereich von 1000 bis 1050 cm^{-1} ist bei den thermisch behandelten Proben eine stärkere Bandenauflösung zu beobachten. Die Banden können den C-H-Schwingungen von Aromat-

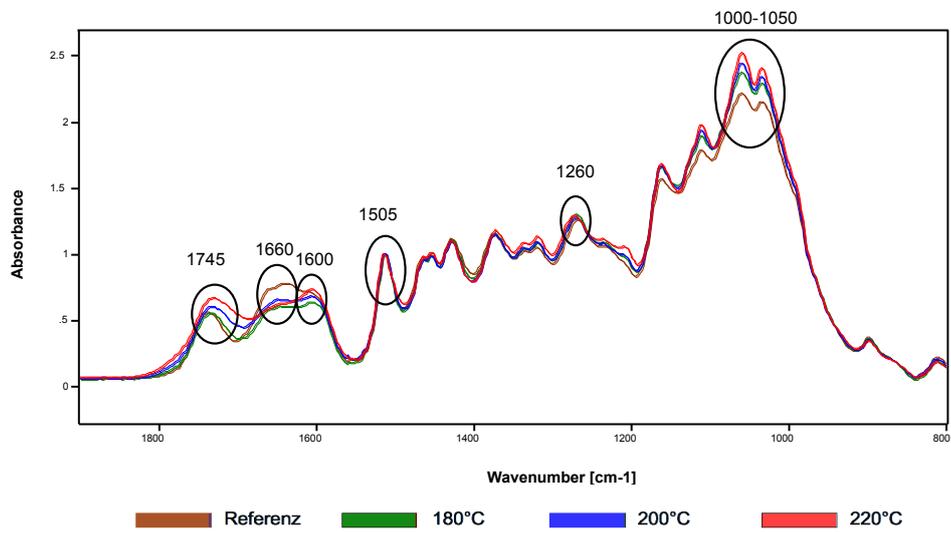


Abbildung 5.2: Fingerprintbereich der FTIR-Spektren von thermisch modifiziertem Eschenholzmehl mit Referenz

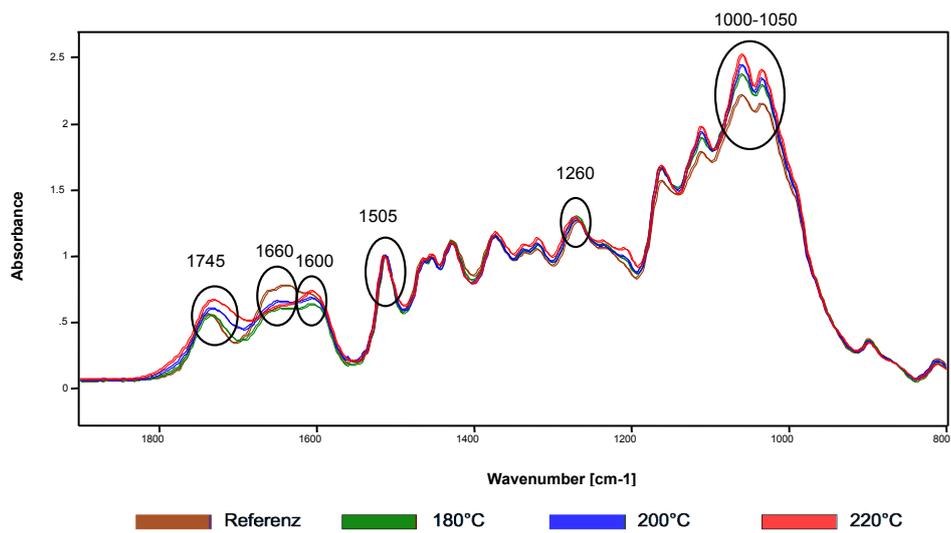


Abbildung 5.3: Fingerprintbereich der FTIR-Spektren von thermisch modifiziertem Fichtenholzmehl mit Referenz

ten und C-O-Deformationsschwingung primärer Alkohole (Polysaccharide) zugeordnet werden (Ucar et al. 2005). Da das Lignin die temperaturstabilste Zellwandkomponente ist, deutet diese Bandenauflösung hauptsächlich auf den Abbau von Kohlenhydraten hin. Durch die Depolymerisation können die Polysaccharid-Bruchstücke besser schwingen, wodurch die beobachtete Bandenauflösung entsteht. Mit zunehmender Behandlungsintensität wird die Auflösung deutlicher. Die eigentlich zu erwartende Zunahme der Intensität mit zunehmender Behandlungstemperatur ist nicht immer zu beobachten. Bei den Fichtenproben ist eine kontinuierliche Zunahme der Intensitäten im Bereich von 1000 bis 1050 cm^{-1} zu sehen, bei der Esche hingegen nimmt die Intensität ab, wobei die Intensitäten des Spektrums der bei 200 °C behandelten Probe über denen des Spektrums der bei 180 °C behandelten Probe liegen. Bei den Buchenproben nimmt die Intensität mit zunehmender Behandlungstemperatur zwar zu, aber die Intensität der 220 °C-Probe liegt unter den übrigen thermisch behandelten Proben, obwohl eine zunehmende Bandenauflösung gut zu beobachten ist. Dies könnte zum Teil auf den Einfluss der Partikelgröße zurückzuführen sein. Faix (1991) stellte fest, dass mit der Änderung der Partikelgröße eine Änderung der Absorption in verschiedenen Wellenzahlbereichen einhergeht. Beim Holzmehl der thermisch behandelten Proben wurde eine Verschiebung der Partikelgröße festgestellt, was u.a. an einem höheren Anteil an Feinstpartikeln zu beobachten war. Abbildung 5.4 zeigt die Anteile der einzelnen Siebfraktionen von thermisch modifiziertem und nicht modifiziertem Holzmehl. Die Ergebnisse zeigen, dass mit der thermischen Modifizierung eine Verschiebung der Siebfraktion zu kleineren Partikeln stattfindet. Die Veränderung der Partikelgrößenverteilung liegt an der erhöhten Sprödigkeit des Materials nach der thermischen Behandlung.

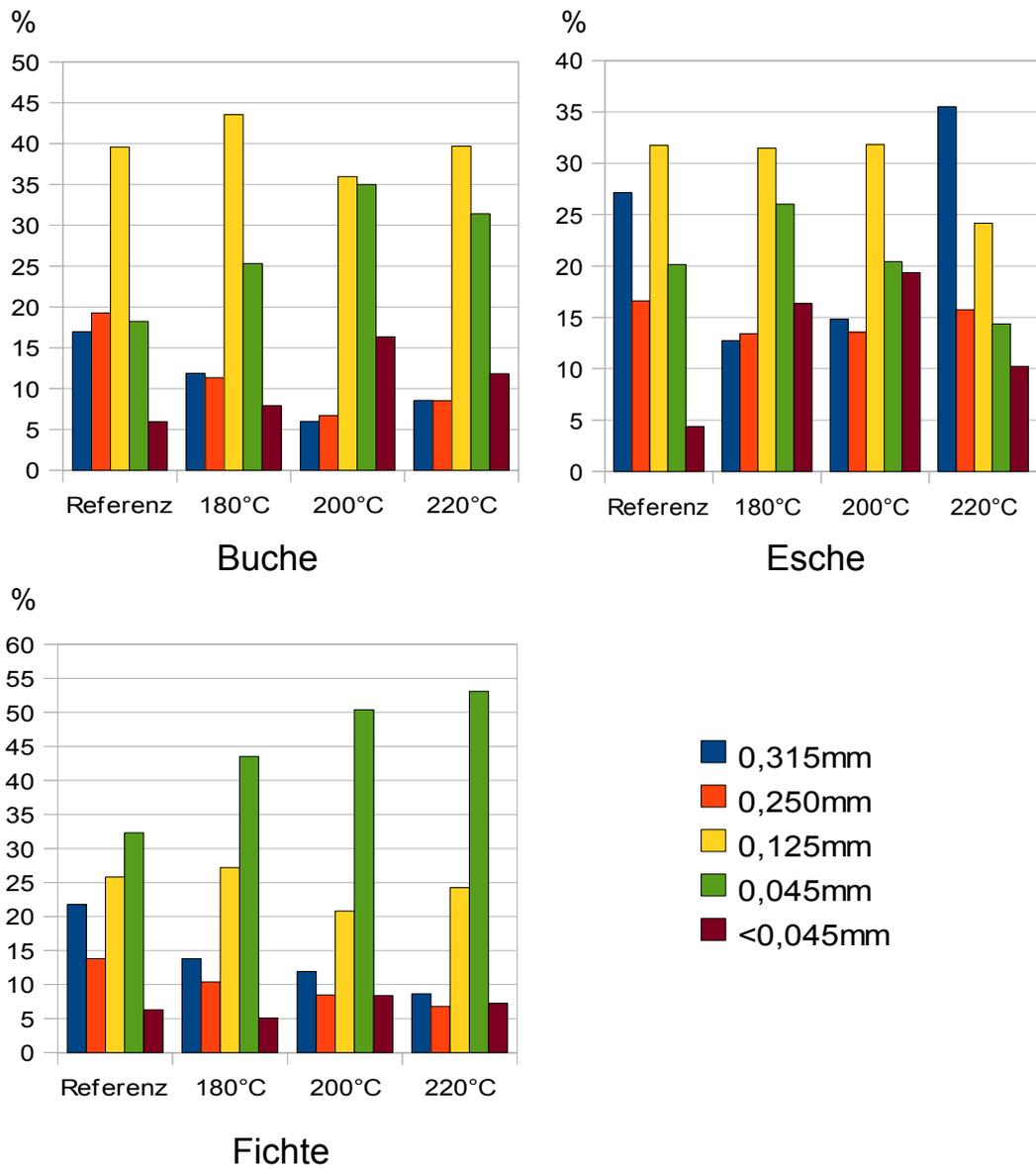


Abbildung 5.4: Anteile der Siebfractionen von thermisch modifiziertem Buchen-, Eschen- und Fichtenholzmehl

5.1.2 Zwischenfazit der FTIR-Spektroskopie

Bei den Proben der Laubholzarten Buche und Esche wurden stärkere Änderungen in den FTIR-Spektren nach einer Hitzebehandlung festgestellt als bei der Fichte. Insbesondere durch die Verschiebung der Carbonylbande, die bei allen Holzarten auftrat, kann die während der Behandlung stattfindende Deacetylierung in den Spektren nachvollzogen werden. Der Anteil der abgebauten Acetylgruppen kann mit der Behandlungsintensität bei allen Holzarten und damit der Qualität in Verbindung gebracht werden. Weiters sind beim Buchen- und Eschenholzmehl Verschiebungen bei 1245 cm^{-1} zu beobachten, die auf eine Reaktion der C-O-C- und Methoxygruppen hinweisen. Bei der Buche und der Esche ist hier eine Abnahme der Intensität zu beobachten, bei der Fichte hingegen nimmt die Intensität zu. Darüber hinaus findet abhängig von der Behandlungsintensität eine Bandenauflösung im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1050 cm^{-1} statt, die durch die Depolymerisation der Kohlenhydrate und den damit verbundenen Abbau bedingt ist. Mit zunehmender Behandlungsintensität des Holzes wird die Bandenauflösung besser sichtbar. Daher kann die Bandenauflösung im Umkehrschluss Hinweise auf die Behandlungsintensität liefern.

Die Analyse der hier untersuchten Proben erfolgte in Form von Presslingen, die aus Kaliumbromid und Holzmehl hergestellt wurden. Die Herstellung war sehr zeitintensiv (15 Minuten ohne Herstellung des Holzmehls), wodurch die Methode in dieser Form für die betriebliche Qualitätskontrolle von TMT nur bedingt einsetzbar ist, obwohl die Auswirkungen der thermischen Modifizierung gut nachzuvollziehen sind. Darüberhinaus kann die Methode nicht für eine on- oder in-line Anwendung eingesetzt werden, da die Herstellung von Holzmehl erforderlich ist.

5.1.3 Veränderungen der NIR-Spektren nach einer thermischen Modifizierung

Da die NIR-Spektren von Oberton- und Kombinationsschwingungen bestimmt werden, sind im Vergleich zu den FTIR-Spektren sehr breite und teilweise undeutliche Banden zu erkennen. Für die direkte Strukturaufklärung und die Änderung der chemischen Zusammensetzung sind NIR-Spektren nur eingeschränkt einsetzbar. Es ist zwar möglich auch geringe Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zu erkennen und zu quantifizieren. Dafür sind jedoch umfangreiche Kalibrationen und der Einsatz mathematischer Verfahren nötig. Für eine direkte Analyse unbekannter Verbindungen ist die Methode daher nicht geeignet.

Die Abbildungen 5.5, 5.6 und 5.7 zeigen die Mittelwertspektren von Holzmehl, das aus thermisch modifizierten Buchen-, Eschen- und Fichtenproben und den jeweiligen Referenzproben hergestellt wurde. Spektrale Unterschiede lassen sich aufgrund der breiten Banden nur bei Buche und Esche deutlich erkennen. Bei den Fichtenspektren sind die Unterschiede geringfügiger, da auf Grund der chemischen Zusammensetzung mit einem geringeren Polyosenanteil ein vergleichsweise geringerer Masseabbau beobachtet wurde. Lediglich bei hohen Wellenzahlen zwischen 7600 cm^{-1} und 10000 cm^{-1} kann bei allen Holzarten eine starke Zunahme der Absorption beobachtet werden. Mitsui et al. (2007) führen dies bei Fichtenproben, die bei 140 °C für 5 bis 100 Stunden Hitze behandelt wurden, auf die deutliche Dunkelfärbung des Materials zurück, die bei der Behandlung auftrat. Eine von der Behandlungsintensität abhängige Dunkelfärbung wurde auch bei den hier untersuchten Proben aller Holzarten festgestellt.

Um die spektralen Unterschiede besser hervorzuheben und die messbedingten Verschiebungen der Basislinie sowie Streueffekte möglichst zu eliminieren, wurden die Spektren basislinienkorrigiert und normiert (Vektornormierung). Die resultierenden Spektren sind in den Abbildungen 5.9, 5.10 und 5.11 dargestellt. Zusätzlich wurden die NIR-Spektren von Fichten MWL (milled wood lignin), Fichten-Sulfit-Zellstoff, 4-O-Methyl-glucuronoxylan, Celluloseacetat und Fichtenholzmehl gemessen. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 5.8 abgebildet.

Bei den thermisch modifizierten Proben ist im Bereich um 8300 cm^{-1} bei allen Holzarten eine deutliche Abnahme der Absorption zu beobachten, die bereits bei den Rohspektren deutlich wird. In diesem Bereich liegt die 2. Oberschwingung von CH-Bindungen sowie CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen. Bei der Fichte fallen die Unterschiede weniger deutlich aus als bei Buche und Esche. Diese Abnahme kann durch den Abbau von Kohlenhydraten erklärt werden, der als Folge der thermischen Modifizierung bekannt ist. Bei der Acetylierung von Fichtenholz wurde das Auftreten einer Bande bei 8547 cm^{-1} beobachtet, die der 2. Oberschwingung der Acetylgruppen von Essigsäureestern zugeordnet wird (Schwanninger und Hinterstoisser 2002; Hinterstoisser et al. 2003). Auch bei Celluloseacetat kann in diesem Bereich ein markanter Unterschied im NIR-Spektrum im Vergleich zu Zellstoff beobachtet werden (Abbildung

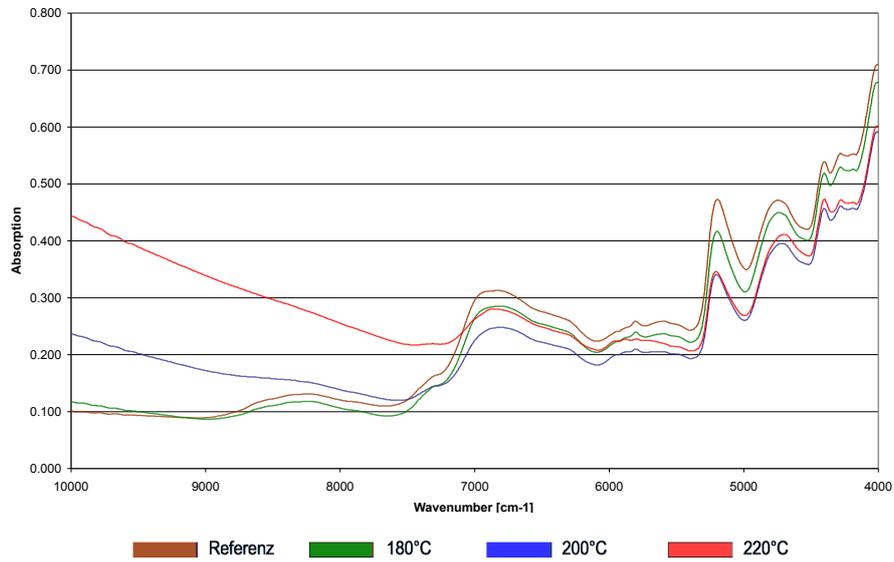


Abbildung 5.5: NIR-Mittelwertspektren von unbehandeltem und thermisch modifiziertem Buchenholzmehl

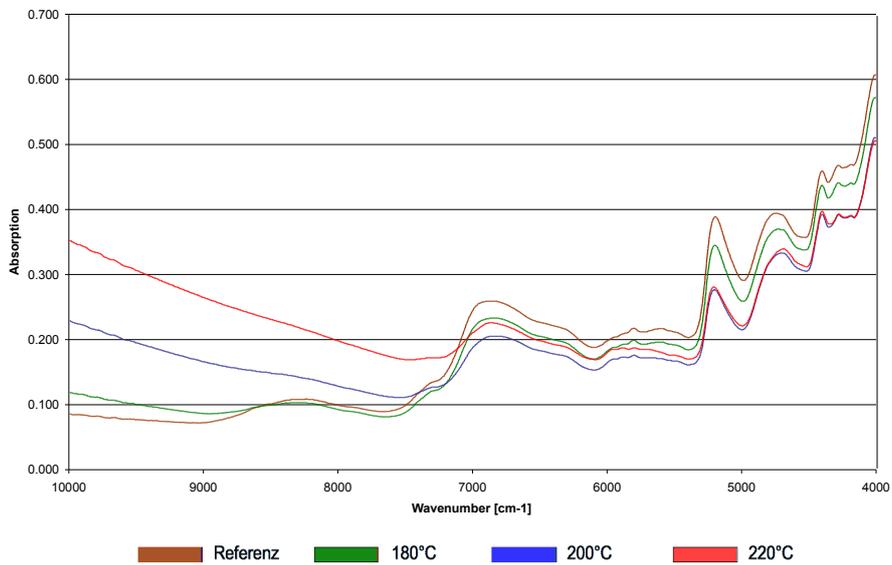


Abbildung 5.6: Mittelwertspektren von unbehandeltem und thermisch modifiziertem Eschenholzmehl

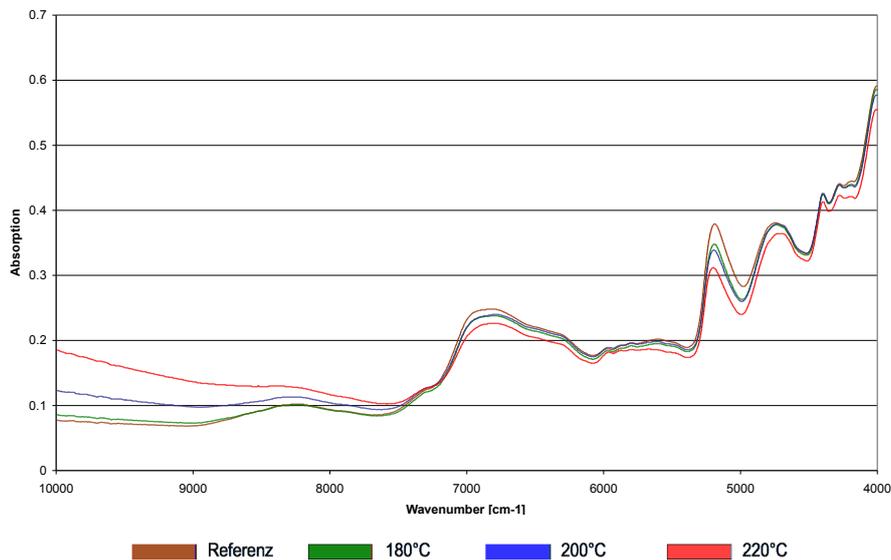


Abbildung 5.7: NIR-Mittelwertspektren von unbehandeltem und thermisch modifiziertem Fichtenholzmehl

5.8). Daher kann die Abnahme der Absorption bei den thermisch modifizierten Proben auch mit dem Abbau von Acetylgruppen in Verbindung gebracht werden. Da im Bereich zwischen 8100 cm^{-1} und 8600 cm^{-1} mehrere überlappende Banden zu finden sind, überlagern sich die Effekte des Kohlenhydratabbaus sowie der Deacetylierung in diesem Bereich. Auf die Deacetylierung und den Kohlenhydratabbau wurde bereits bei den FTIR-Spektren von thermisch modifiziertem Holz hingewiesen.

Im Bereich der 1. Oberschwingung der OH-Streckschwingung um 6900 cm^{-1} überlagern sich die O-H-Schwingungen von Wasser, Cellulose und Polyosen. Darüber hinaus sind in diesem Bereich CH-Kombinationsbanden und der 3. Oberton der C=O-Streckschwingung zu finden, die allerdings wegen des geringen Gehaltes im Vergleich zu den O-H Schwingungen von diesen überlagert werden. Allgemein ist dieser Bereich stark vom Wassergehalt beeinflusst und eine Interpretation daher schwierig. Eine Betrachtung der 2. Ableitung zeigt jedoch einige Änderungen bei den Spektren der modifizierten Proben. Die 2. Ableitung ist in den Abbildungen 5.12, 5.13 und 5.14 abgebildet.

In der 2. Ableitung ist das Hervortreten eines Peaks im Bereich um 6900 cm^{-1} zu beobachten. Mitsui et al. (2007) fanden diese Änderung für Sitka-Fichtenproben (*Picea sitchensis* (Bong.) Carrière), die mit 140 °C für 100 Stunden behandelt wurden, bei 6913 cm^{-1} und führen sie auf die Bildung von phenolischen OH-Gruppen im Lignin zurück. Bei den hier untersuchten Fich-

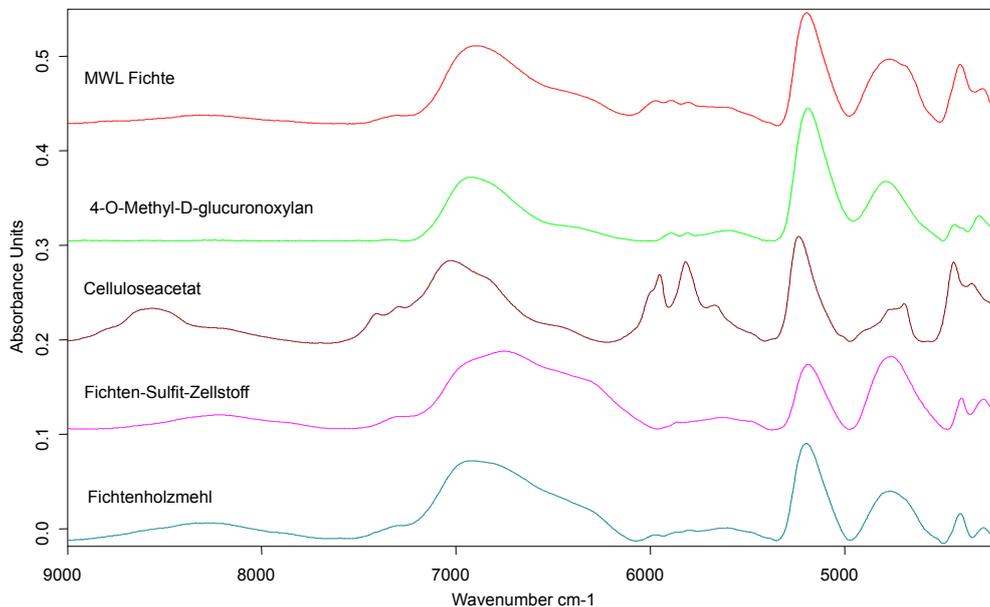


Abbildung 5.8: NIR-Spektren von Fichten MWL, Fichten-Sulfit-Zellstoff, 4-O-Methylglucuronoxylan, Celluloseacetat und unbehandeltem Fichtenholzmehl

tenholzmehlproben zeigt sich dieser Peak bei 6900 cm^{-1} . Ausgeprägt erscheint er erst bei der stärksten Behandlungsintensität. Bei Buche und Esche ist dieser Peak bereits bei der mittleren Behandlungsstufe zu erkennen. Bei Buche tritt er zwischen 6890 cm^{-1} und 6900 cm^{-1} auf und erfährt von der mittleren zur stärksten Behandlung eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen. Bei Esche kann man den Peak ebenfalls bei 6900 cm^{-1} erkennen, die Verschiebung fällt bei der stärksten Behandlung aber nicht so stark aus wie bei der Buche. Die Untersuchungen von Windeisen et al. (2007; 2009) an Eschen- und Buchenproben, die im Bereich von 180 °C bis 220 °C thermisch modifiziert wurden, zeigen, dass der Gehalt an phenolischen OH-Gruppen durch die Abspaltung von Methylgruppen aus den Methoxygruppen des Lignins zunimmt. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Beobachtungen in den NIR-Spektren.

Die Deacetylierung ist bei den NIR-Spektren nicht so gut zu beobachten wie bei den FTIR-Spektren. Dies wurde bereits für die 2. Oberschwingung von CH_3 um 8547 cm^{-1} erläutert. Eine weitere Bande, die bei der Acetylierung von Holz auftritt, liegt bei 5950 cm^{-1} und 5815 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich um die 1. Oberschwingung der CH-Bindung von CH_3 (Schwanninger und Hinterstoisser 2002). Im NIR-Spektrum von Celluloseacetat sind in die-

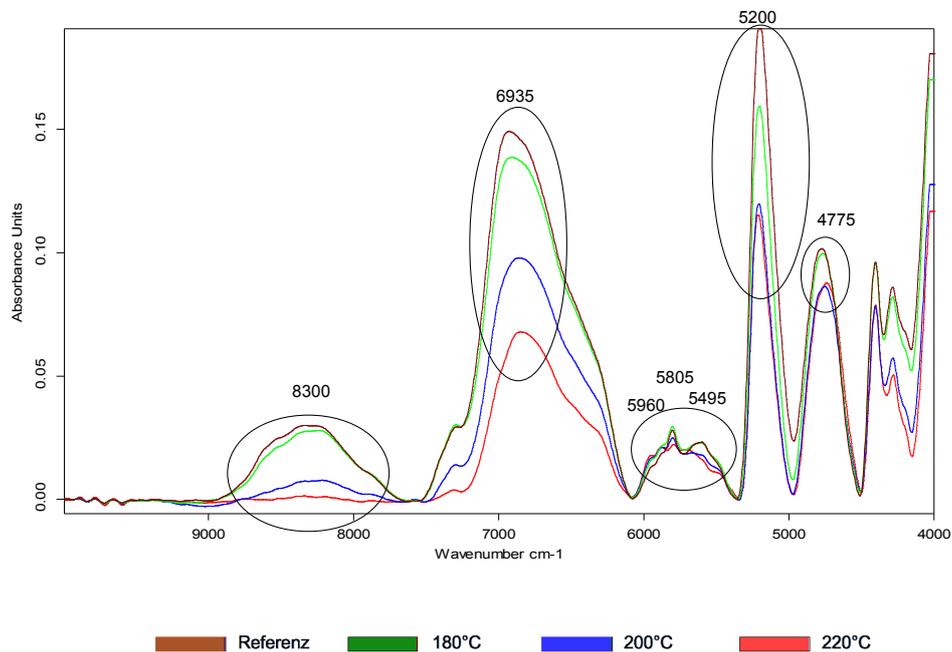


Abbildung 5.9: Basislinienkorrigierte und vektornormierte NIR-Spektren von unbehandeltem und thermisch modifiziertem Buchenholzmehl

sem Bereich ausgeprägte Peaks im Vergleich zu Cellulose zu beobachten (Abbildung 5.8). Bei den NIR-Spektren von Buche und Esche ist insbesondere bei der intensivsten Behandlung eine Abnahme des Peaks bei 5805 cm^{-1} bei den basislinienkorrigierten Spektren zu beobachten. Nach Michell und Schimleck (1996) findet man bei 5814 cm^{-1} bzw. 5807 cm^{-1} auch CH-Schwingungen von Cellulose, Xylan und Lignin. Dementsprechend kann die spektrale Änderung bei thermisch modifizierten Proben nicht allein auf eine Deacetylierung zurückgeführt werden, da die Abnahme des Peaks in diesem Bereich auch durch den Kohlenhydratabbau bedingt ist. Beide bei der thermischen Modifizierung parallel stattfindenden Prozesse können jedoch als Ursache angenommen werden, wobei die Deacetylierung durch den Kohlenhydratabbau überlagert wird und im NIR-Spektrum nicht eindeutig zu beobachten ist. Die Abnahme der Intensität in diesem Bereich nimmt mit der Intensität der Behandlung zu.

Im Bereich von 5950 cm^{-1} bis 5450 cm^{-1} sind darüber hinaus spektrale Unterschiede, die Änderungen der Intensität und Bandenverschiebungen umfassen, zu erkennen. In diesem Bereich ist die 1. Obertonschwingung von CH-Bindungen zu finden. Eigene Untersuchungen zeigen, dass sowohl Cellulose, Polyosen und Lignin in diesem Bereich mehr oder weniger ausgeprägte Absorptionsbanden aufweisen (Abbildung 5.8). Dies ist auch für *Eucalyptus globulus* belegt (Michell und Schimleck 1996). Da der Ligninabbau bei den angewendeten Temperatu-

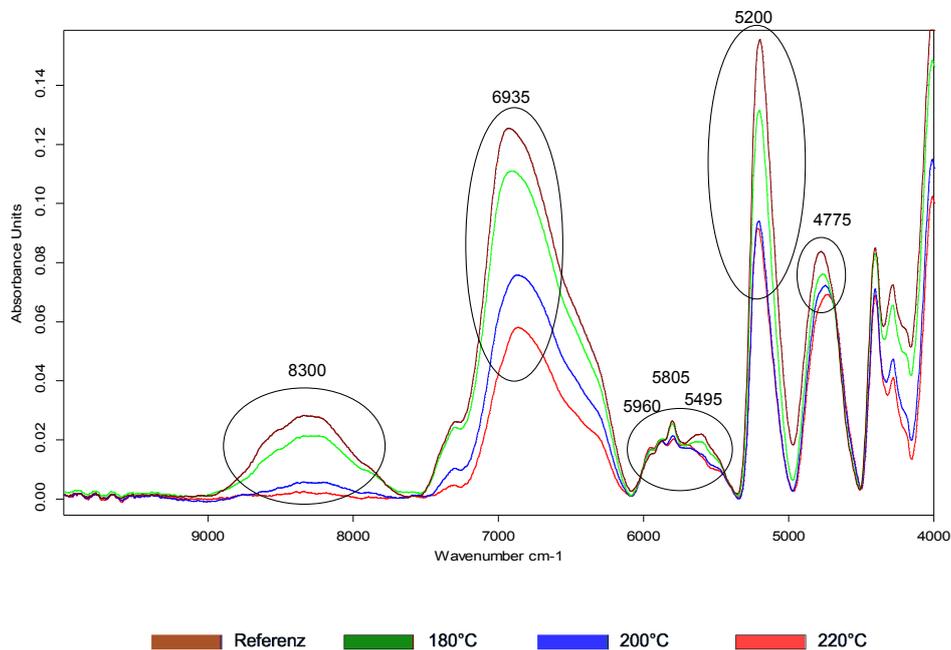


Abbildung 5.10: Basislinienkorrigierte und vektornormierte NIR-Spektren von unbehandeltem und thermisch modifiziertem Eschenholzmehl

ren aber als gering betrachtet werden kann, können die spektralen Änderungen hauptsächlich auf den Abbau von Kohlenhydraten und Inhaltsstoffen zurückgeführt werden.

Um 5200cm^{-1} ist eine ausgeprägte Bande zu beobachten, die auf freies und gebundenes Wasser zurückzuführen ist, da in diesem Bereich die 2. Oberschwingung von OH-Bindungen liegt. Die Bande ist, wie die Bande um 6900cm^{-1} , für Wasser charakteristisch. Da aber auch in Polyosen und Cellulose eine große Anzahl an OH-Gruppen sowie im Lignin phenolische OH-Gruppen zu finden sind, ist die Bande auch für diese Verbindungen typisch (Abbildung 5.8).

Eine weitere markante Bande um 4775cm^{-1} basiert auf der OH-Biegeschwingung und einer CO-Kombinationsschwingung. Bei Cellulose, Xylan und Lignin ist in diesem Bereich eine ausgeprägte Bande zu erkennen. Zudem ist dieser Bereich stark vom Wasser beeinflusst. Daher kann keine eindeutige Zuordnung gemacht werden, weil sich hier mehrere Komponenten überlagern. Dies gilt auch für den Bereich zwischen 4600cm^{-1} und 4200cm^{-1} , der sowohl der Cellulose als auch den Polyosen zugeordnet werden kann. Hier ist nach Shenk et al. (2001) die OH-Streckschwingung und die CO-Kombinationsschwingung (4405cm^{-1}) sowie die CH-Streckschwingung und die CH-Deformationsschwingung (4282cm^{-1}) der Cellulose zu finden. Michell und Schimleck (1996) erweitern diese um das Xylan. Allerdings absorbiert

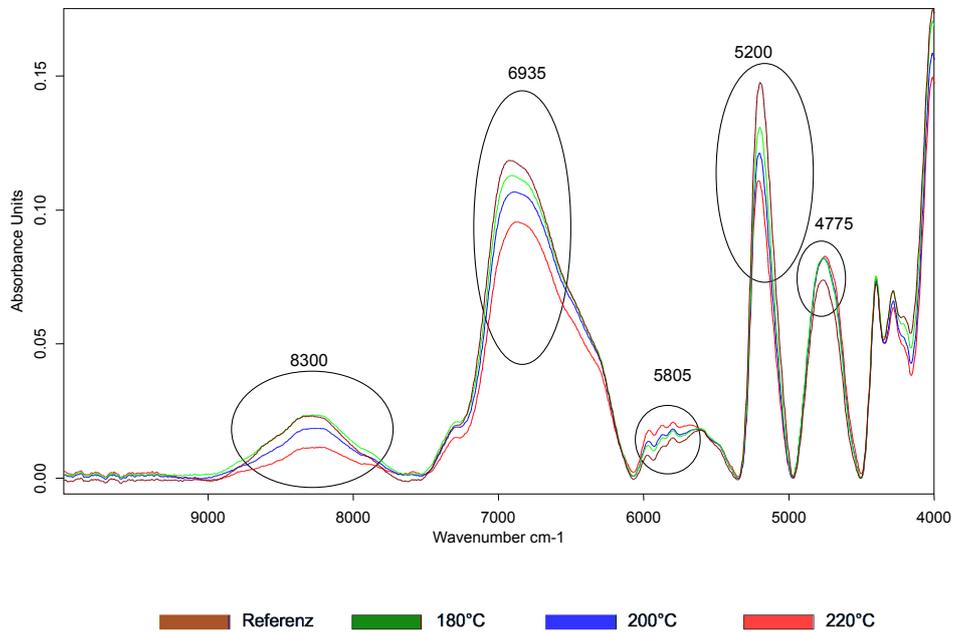


Abbildung 5.11: Basislinienkorrigierte und vektornormierte NIR-Spektren von unbehandeltem und thermisch modifiziertem Fichtenholzmehl

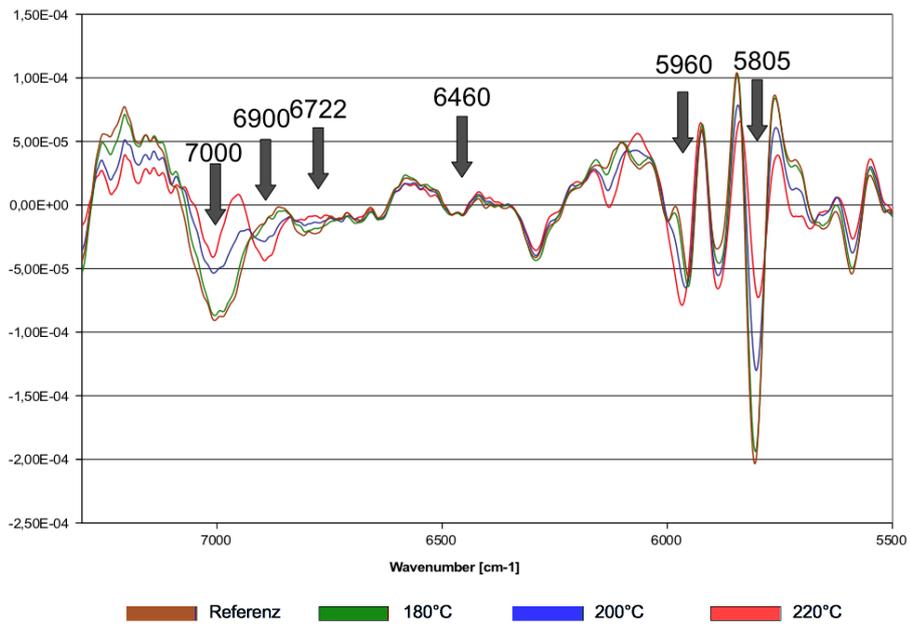


Abbildung 5.12: 2. Ableitung der NIR-Spektren von thermisch modifiziertem Buchenholzmehl ($7300-5500\text{ cm}^{-1}$)

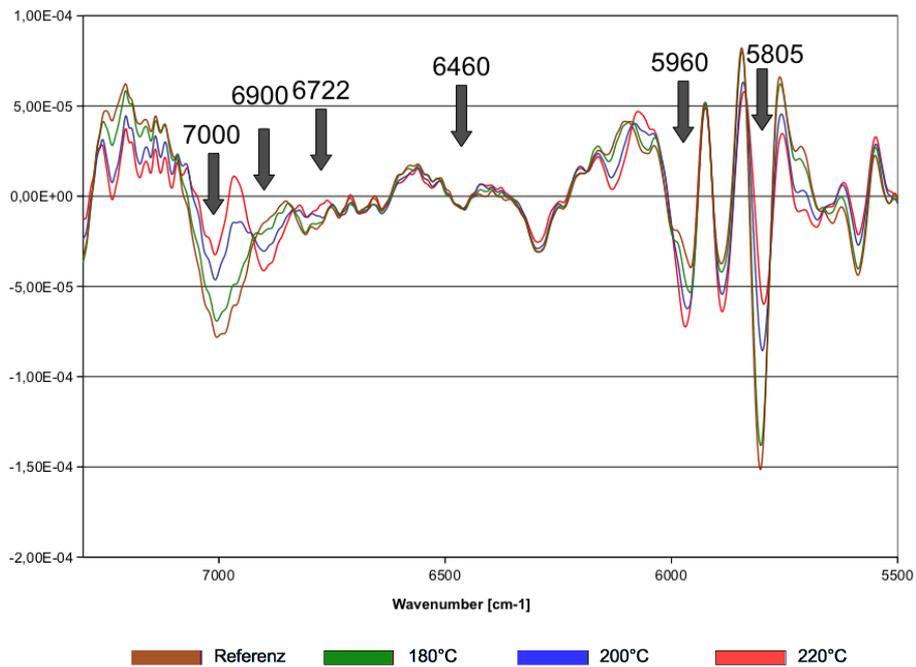


Abbildung 5.13: 2. Ableitung der NIR-Spektren von thermisch modifiziertem Eschenholzmehl (7300-5500 cm^{-1})

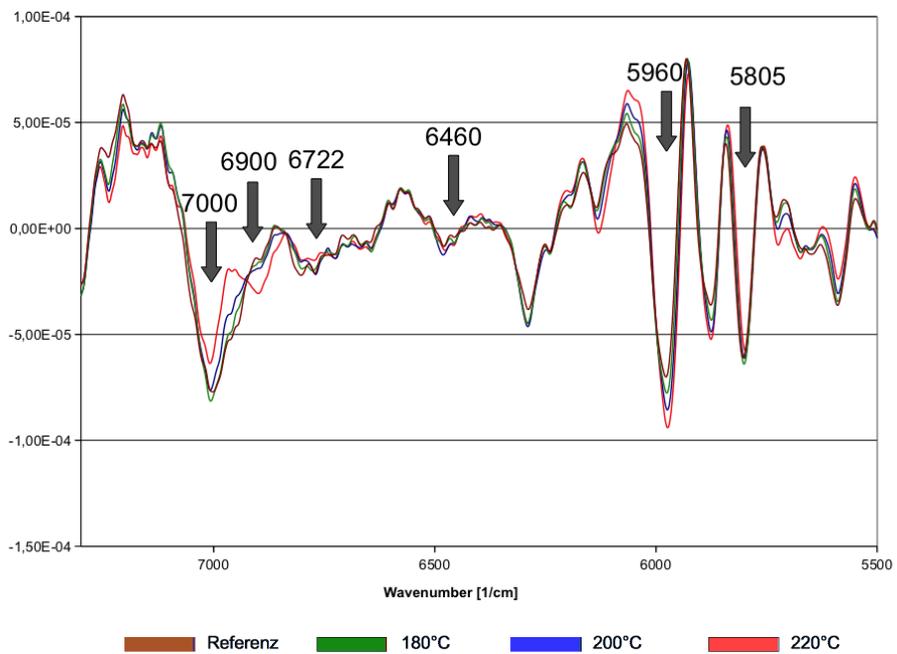


Abbildung 5.14: 2. Ableitung der NIR-Spektren von thermisch modifiziertem Fichtenholzmehl (7300-5500 cm^{-1})

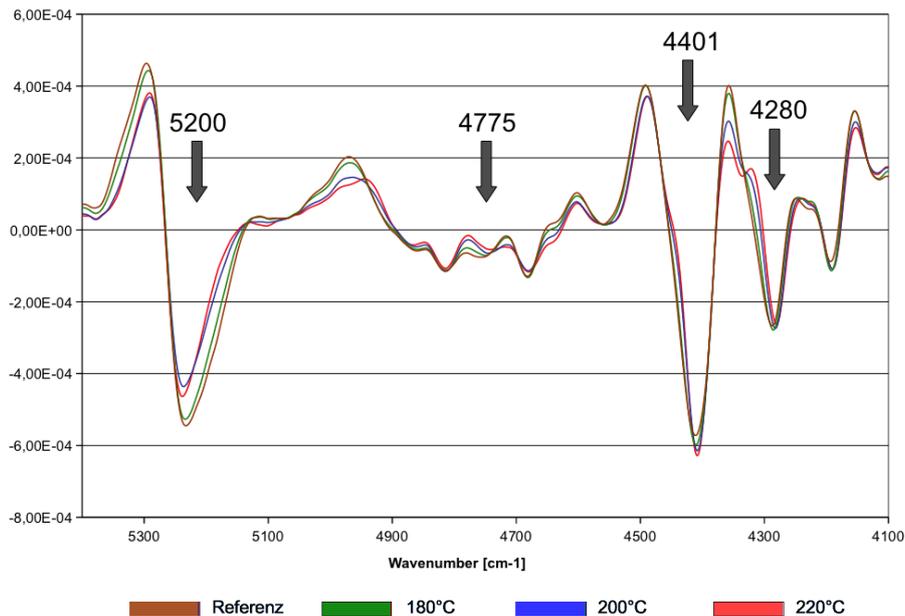


Abbildung 5.15: 2. Ableitung der NIR-Spektren von thermisch modifiziertem Eschenmehl (5400-4100 cm^{-1})

ebenfalls das Fichten-MWL im Bereich von 4500 cm^{-1} bis 4200 cm^{-1} mit einem Maximum bei 4410 cm^{-1} . Daher fällt auch hier eine eindeutige Zuordnung schwer, da spektrale Änderungen in der NIR-Region auf parallele, sich überlagernde Reaktionen der Zellwandkomponenten und der Inhaltsstoffe zurückzuführen sind.

Im gesamten Spektralbereich sind Bandenverschiebungen zu finden, die in der 2. Ableitung gut zu sehen sind. In der 2. Ableitung ist bei allen drei Holzarten eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen zu beobachten, was auf eine Änderung bei der Cellulose und Polyosen schließen lässt, die aufgrund des vorhandenen Wissens des thermischen Holzabbaus zu erwarten sind. Exemplarisch ist in Abbildung 5.15 diese Verschiebung in der 2. Ableitung dargestellt. Die Verschiebung der C-H Bande bei 4282 cm^{-1} mit zunehmender Behandlungsintensität, die neben der Cellulose auch auf Polyosen zurückgeführt wird (Williams 1990), ist sehr gut zu beobachten.

5.1.4 Zwischenfazit der NIR-Spektroskopie

Im Vergleich zu den FTIR-Spektren werden die NIR-Spektren von breiten Banden der Oberton- und Kombinationsschwingungen dominiert. Die auf den ersten Blick erkennbaren Unterschiede sind nicht so deutlich wie bei den FTIR-Spektren. Dennoch sind insbesondere bei der Buche und der Esche spektrale Unterschiede zu erkennen. Bei der Fichte sind diese nicht so stark ausgeprägt, was mit der chemischen Zusammensetzung und den entsprechenden Reaktionen während der Modifizierung zu erklären ist. So besitzen Nadelhölzer einen geringeren Anteil an Polyosen und Acetylgruppen. Daher findet ein geringerer Abbau dieser Verbindungen statt und entsprechend deutlicher sind die Unterschiede bei den Laubholzspektren.

Darüber hinaus überlagern sich manche Effekte in den Spektren. So ist im Bereich um 8300 cm^{-1} und 5810 cm^{-1} eine Überlagerung der Deacetylierung und des Kohlenhydratabbaus zu beobachten, wobei der Abbau in den FTIR-Spektren deutlicher nachzuvollziehen ist. Bei allen Holzarten sind starke Änderungen der Intensität im Bereich der OH-Banden zu erkennen, die zum einen durch den Kohlenhydratabbau verursacht werden, zum anderen stark durch die deutlichen Feuchteunterschiede der Proben bedingt sind. Die Ergebnisse der NIR-Untersuchungen werden durch die Ergebnisse der FTIR-Analyse bestätigt. Letztlich basieren beide Methoden auf demselben Prinzip, es werden lediglich andere Schwingungszustände erfasst.

Bei den NIR-Spektren lassen sich Änderungen beobachten, die mit der Behandlungsintensität der thermisch modifizierten Holzproben in Verbindung gebracht werden können. Da die Spektren auf der Oberfläche des Holzmehls gemessen wurden, war der Zeitaufwand für die Aufnahme der Spektren wesentlich geringer und einfacher als bei den FTIR-Spektren. Daher scheint die NIR-Spektroskopie prinzipiell sehr gut für den Einsatz in der betrieblichen Qualitätskontrolle geeignet. Ob die festgestellten Unterschiede der Optimierung von Kontrolle und Steuerung der Prozesse dienen können, kann zu diesem Zeitpunkt noch nicht geklärt werden.

5.2 Ergebnisse und Diskussion der physikalisch mechanischen Untersuchungen

5.2.1 Roh- und Darrdichte

Die Roh- und die Darrdichte nehmen, wie aus der Literatur bekannt ist, mit zunehmender Behandlungsintensität ab (Rusche 1973;a; Hanger et al. 2002a). Die Ergebnisse der Roh- und Darrdichte für die untersuchten Holzarten Buche, Esche und Fichte sind in den Abbildungen 5.16, 5.17 und 5.18 dargestellt. Bei der Esche sinkt der Mittelwert der Rohdichte (Normklima 20/65) signifikant von $0,73 \text{ g/cm}^3$ auf zunächst $0,70 \text{ g/cm}^3$ bei 180°C . Im weiteren Verlauf nimmt die Rohdichte auf $0,65 \text{ g/cm}^3$ bei 200°C und letztlich auf $0,64 \text{ g/cm}^3$ bei 220°C ab. Der Unterschied dieser beiden Behandlungsstufen ist auf Grund der nicht eingehaltenen Behandlungstemperatur der 220°C -Behandlung nur sehr gering. Die prozentuelle Abnahme der Mittelwerte der Rohdichte im Vergleich zur Rohdichte der Referenzproben ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Nach einer Behandlung bei 180°C ist die Rohdichte ca. 5 %, bei 200°C ca. 11 % und bei 220°C ca. 12 % geringer. Die Entwicklung der Darrdichte spiegelt denselben Verlauf wie den der Rohdichte wieder. Die signifikante Abnahme der Mittelwerte beträgt 3 %, 8% bzw. 10 %.

Bei der Fichte nehmen Roh- und Darrdichte ebenfalls mit zunehmender Behandlungsintensität ab. Die Rohdichte der unbehandelten Proben beträgt im Mittel $0,45 \text{ g/cm}^3$. Durch die thermische Behandlung sinkt sie um 5 % bei der 180°C -Behandlung auf $0,43 \text{ g/cm}^3$. Im weiteren Verlauf fällt die Abnahme mit ca. 8 % ($0,42 \text{ g/cm}^3$) bzw. 10 % ($0,41 \text{ g/cm}^3$) so aus wie bei der Esche. Ähnliche Werte wurden von Patzelt et al. (2002) und Hanger et al. (2002a) festgestellt. Die Darrdichte nimmt bei allen Intensitäten weniger stark ab. So sinkt die Darrdichte von $0,42 \text{ g/cm}^3$ um zunächst 3 % auf $0,41 \text{ g/cm}^3$ bei der Behandlung bei 180°C . Danach sinkt die Darrdichte auf $0,39 \text{ g/cm}^3$ bei der 200°C - und 220°C -Behandlung. Dies entspricht einer Reduzierung um ca. 6,5 %, was sich mit den Beobachtungen von Bengtsson et al. (2002) deckt, die bei einer fünfstündigen Behandlung von Fichtenbalken eine Reduzierung der Darrdichte von 7,5 % nachwies. Der Unterschied der Mittelwerte der Roh- und Darrdichte zwischen der 200°C - und der 220°C -Behandlung ist nur minimal und nicht signifikant. Allerdings ist die Abnahme im Vergleich zu den Referenzproben durchgehend signifikant.

Die Ursachen des Masseabbaus liegen im thermischen und hydrolytischen Abbau der Inhaltsstoffe und der Zellwandkomponenten. Der etwas geringere Masseabbau bei der Fichte wird mit einem geringeren Gehalt an leicht abbaubaren Polyosen begründet, die zudem weniger Acetylgruppen tragen als die Polyosen der Laubhölzer. Die Mechanismen des thermischen und hydrolytischen Abbaus wurden in Kapitel 3.3.1 ausführlich beschrieben.

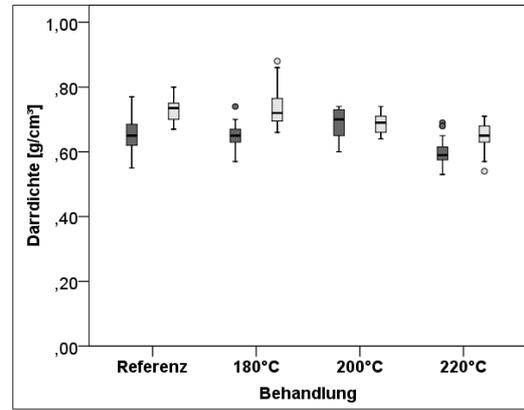
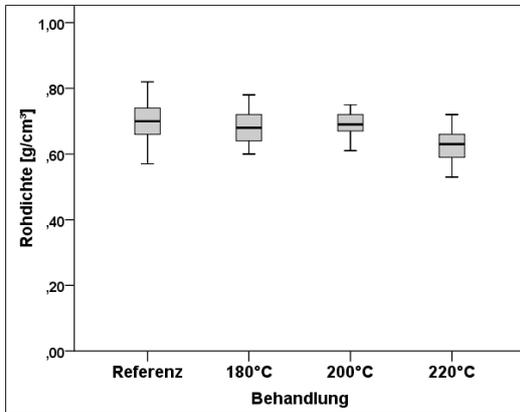


Abbildung 5.16: Roh- (20/65) und Darrdichte von thermisch modifizierten Buchenproben und den entsprechenden Referenzproben

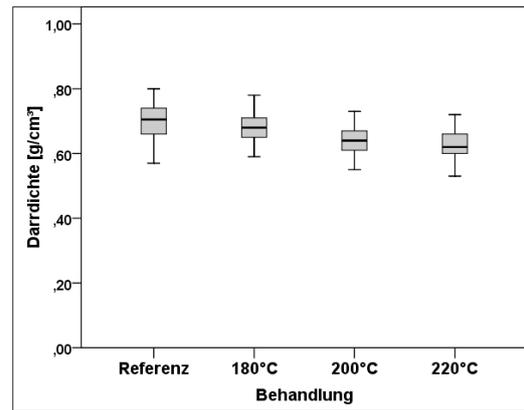
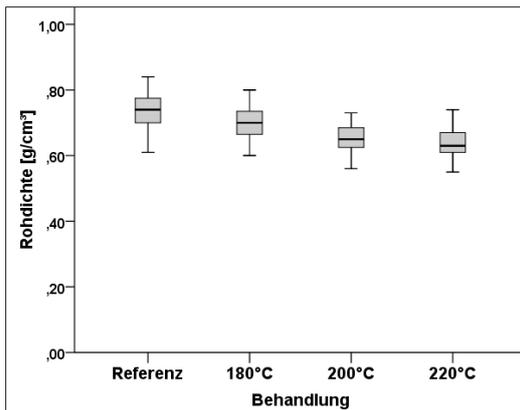


Abbildung 5.17: Roh- (20/65) und Darrdichte von thermisch modifizierten Eschenproben und den entsprechenden Referenzproben

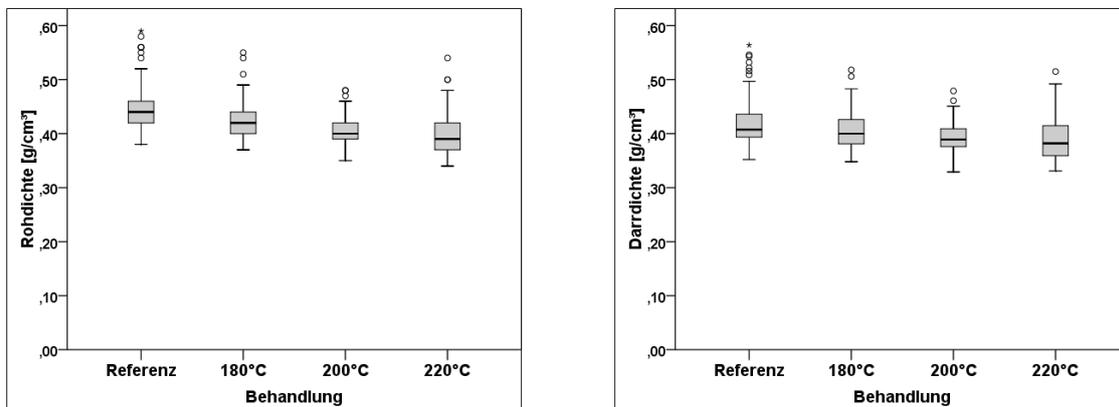


Abbildung 5.18: Roh- und Darrdichte von thermisch modifizierten Fichtenproben und den entsprechenden Referenzproben

Bei den Buchenproben ergibt sich ein differenzierteres Bild. Hier nehmen die Mittelwerte der Roh- und Darrdichte zunächst von $0,70 \text{ g/cm}^3$ bzw. $0,69 \text{ g/cm}^3$ auf $0,68 \text{ g/cm}^3$ bzw. $0,68 \text{ g/cm}^3$ ab, steigt aber bei der 200°C -Behandlung auf $0,69 \text{ g/cm}^3$ für beide Größen leicht an, um dann bei der 220°C -Behandlung auf $0,63 \text{ g/cm}^3$ zu sinken. Allerdings unterscheiden sich die Mittelwerte von Roh- und Darrdichte der Referenzproben und der bei 180°C und 200°C behandelten Proben nicht signifikant voneinander. Lediglich die 2 %ige Abnahme der Rohdichte bei der 180°C -Behandlung ist signifikant. Im Hinblick auf die 220°C -Behandlung ist jedoch eine signifikante Abnahme um 10 % bzw. 9 % festzustellen. Darüberhinaus ist zu beobachten, dass sich die Werte zwischen Roh- und Darrdichte nur minimal unterscheiden. Die Gesamtheit der Buchenproben setzt sich aus Proben der Chargen I und II zusammen, die aus Stämmen mit und ohne Rotkern gewonnen wurden, zusammen. Die Proben der Charge II wurden aus zwei Stämmen hergestellt. Bei den Proben der Charge I standen 18 Stämme zur Verfügung. Wie Abbildung 5.19 zu sehen ist, liegen die Dichten der Proben aus Charge II über denen der Proben Charge I. Lediglich bei der 180°C -Behandlung ist zu erkennen, dass die Werte ähnlich liegen, wobei bei den Proben aus Charge I ein leichter Anstieg zu verzeichnen ist. Bei den Proben aus Charge II nehmen die Dichten mit der Behandlungsintensität kontinuierlich ab. Die Unterschiede zwischen den Werten beider Probensortimente bei den Referenzproben und den Proben der 180°C -Behandlung, verursacht eine Angleichung der Mittelwerte an den Mittelwert der 200°C -Behandlung. Vorangegangene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Dichte mit zunehmender Behandlungsintensität abnimmt (Hanger et al. 2002a). Während diese Entwicklung bei der Esche und der Fichte zu erkennen ist, kann sie bei der Buche aufgrund des Einflusses der unterschiedlichen Dichten der Proben der beiden Chargen bei der 180°C - und 200°C -Behandlung nicht eindeutig nachvollzogen werden.

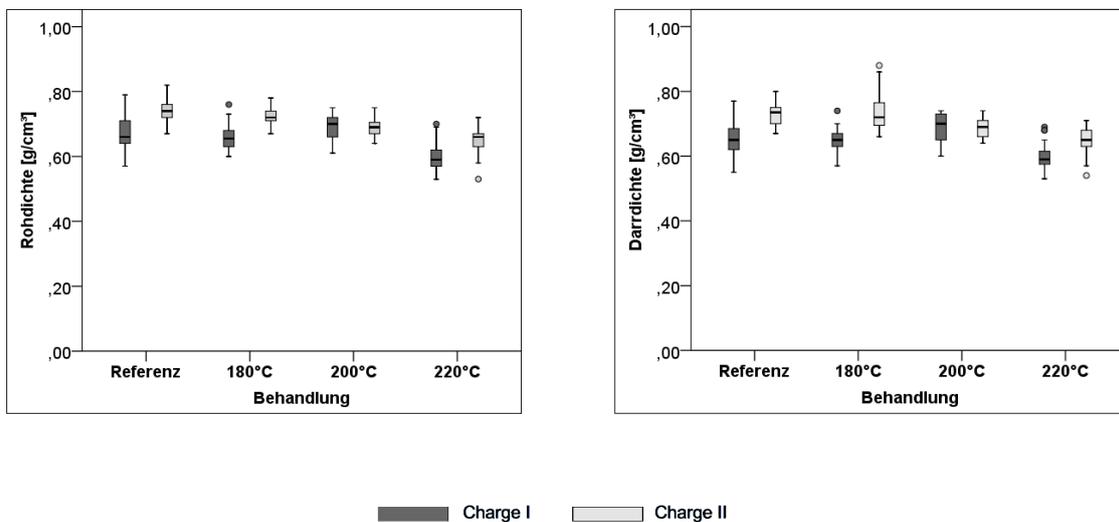


Abbildung 5.19: Vergleich der Roh- und Darrdichte von thermisch modifizierten Buchenproben und den entsprechenden Referenzproben

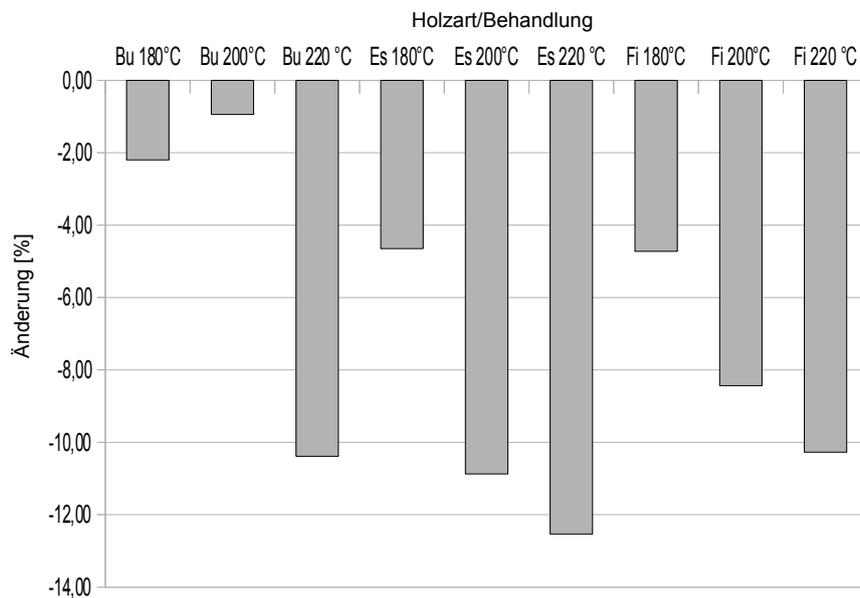


Abbildung 5.20: Abnahme der Mittelwerte der Rohdichte thermisch modifizierter Buchen-, Eschen- und Fichtenproben im Vergleich zu den unbehandelten Referenzen

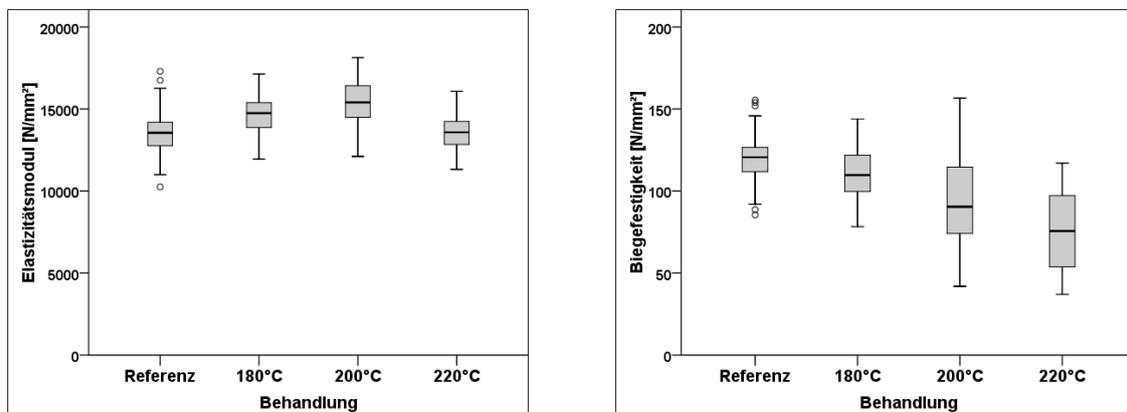


Abbildung 5.21: Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit von thermisch modifizierten Buchenproben und den entsprechenden Referenzproben

5.2.2 Elastizitätsmodul

Für die Buche und die Esche ist eine signifikante Zunahme des Elastizitätsmoduls zu erkennen (Abbildungen 5.21 und 5.22). Einzig der Mittelwert des Elastizitätsmoduls der Buchenproben, die bei 220 °C behandelt wurden, zeigen keinen signifikanten Unterschied zum Mittelwert der Referenzproben. Der Wert der unbehandelten Buchen- bzw. Eschenproben liegt bei 13531 N/mm^2 bzw. 14485 N/mm^2 . Nach der Behandlung bei 180 °C kann bei beiden Holzarten eine Zunahme von 8 % auf 14608 N/mm^2 bzw. 15712 N/mm^2 festgestellt werden. Der Elastizitätsmodul nach der mittleren Behandlung ist bei der Buche um 14 % größer als bei den Referenzproben. Bei der Esche hingegen beträgt die Zunahme nur 6 %. Bei der stärksten Behandlung zeigt die Buche eine nicht signifikante Erhöhung des Elastizitätsmoduls von 0,5 %. Die Zunahme bei den Eschenproben der stärksten Behandlungsstufe hingegen beträgt 7 %. Dies entspricht einem Elastizitätsmodul von 15470 N/mm^2 . Oelhafen et al. (2006a) berichten über ähnliche Ergebnisse bei Eschen- und Buchenproben, die sechs Stunden bei 200 °C behandelt wurden. Innerhalb der einzelnen Behandlungsstufen bei der Esche gibt es keine signifikanten Unterschiede.

Die Fichte zeigt nur geringe Änderungen des Elastizitätsmoduls durch eine thermische Modifizierung (Abbildung 5.23). Der Mittelwert steigt zunächst um ca. 5 % an. Im weiteren Verlauf liegt er bei der mittleren Behandlungsstufe um ca. 5 % und der starken Behandlung um ca. 4 % unter dem Ausgangswert von 11479 N/mm^2 . Insgesamt ist allerdings weder die Zunahme noch die Abnahme signifikant, und es muss davon ausgegangen werden, dass der

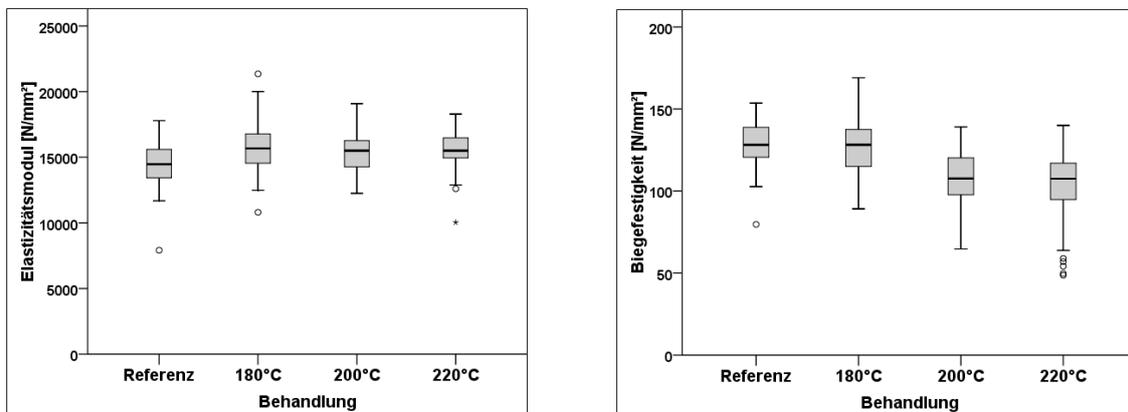


Abbildung 5.22: Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit von thermisch modifizierten Eschenproben und den entsprechenden Referenzproben

Elastizitätsmodul bei der Fichte nur gering beeinflusst wird. Dies zeigten auch die Ergebnisse von Bengtsson et al. (2002) und Bekhta und Niemz (2003). Shi et al. (2007) hingegen berichten von einer Reduzierung des Elastizitätsmoduls von 7 % bis 14 % bei Fichtenproben, die bei 212 °C für 3 h nach dem Thermowood-Verfahren behandelt wurden. Obwohl die Reduzierung bei 200 °C ca. 5 % beträgt, kann bei der Verteilung der Werte (Abbildung 5.23) nicht von einer Reduzierung des Elastizitätsmoduls ausgegangen werden, da die Abnahme statistisch nicht signifikant ist. Abbildung 5.24 faßt die prozentuale Änderung der Mittelwerte aller untersuchten Holzarten zusammen. Der Elastizitätsmodul hängt von der Holzfeuchte ab (Kollmann 1951). Dies gilt auch für thermisch modifiziertes Holz (Pfriem und Wagenführ 2008; Arnold 2009). Da die Prüfung der hier untersuchten Proben normgerecht nach Klimatisierung bei Normklima 20/65 erfolgte, wiesen die thermisch modifizierten Proben einen geringeren Feuchtegehalt auf als die Referenzproben. Um letztendlich eine Änderung des Elastizitätsmoduls auf die thermische Modifizierung zurückführen zu können, sind weitere Untersuchungen bei gleicher Holzfeuchte nötig. Die Ergebnisse von Pfriem und Wagenführ (2008) deuten aber darauf hin, dass die Reduzierung der Holzfeuchte nicht die alleinige Ursache für die Erhöhung des Elastizitätsmoduls nach einer thermischen Modifizierung bei niedrigeren Temperaturen ist.

5.2.3 Biegefestigkeit

Die Abbildungen 5.21, 5.22 und 5.23 beinhalten neben den Ergebnissen für den Elastizitätsmodul auch die Ergebnisse zur Biegefestigkeit der entsprechenden Holzart. Im Vergleich zum Biegeelastizitätsmodul wird die Biegefestigkeit durch die thermische Modifizierung

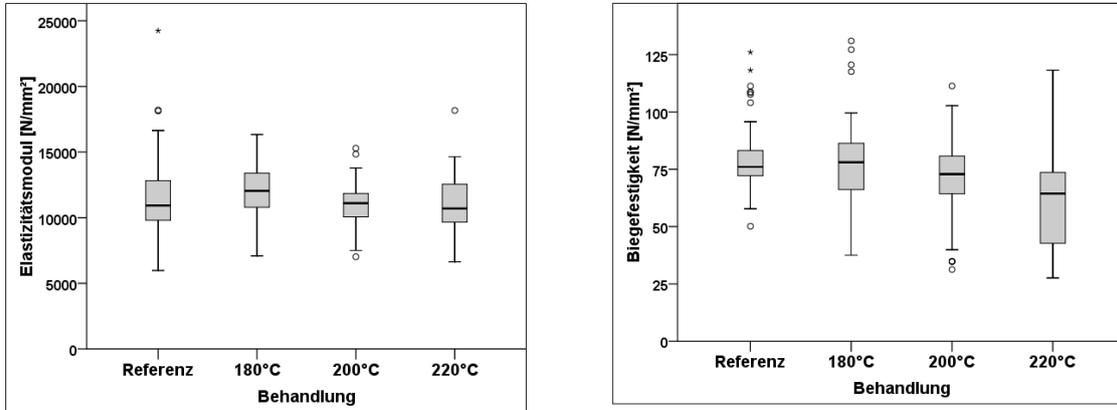


Abbildung 5.23: Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit von thermisch modifizierten Fichtenproben und den entsprechenden Referenzproben

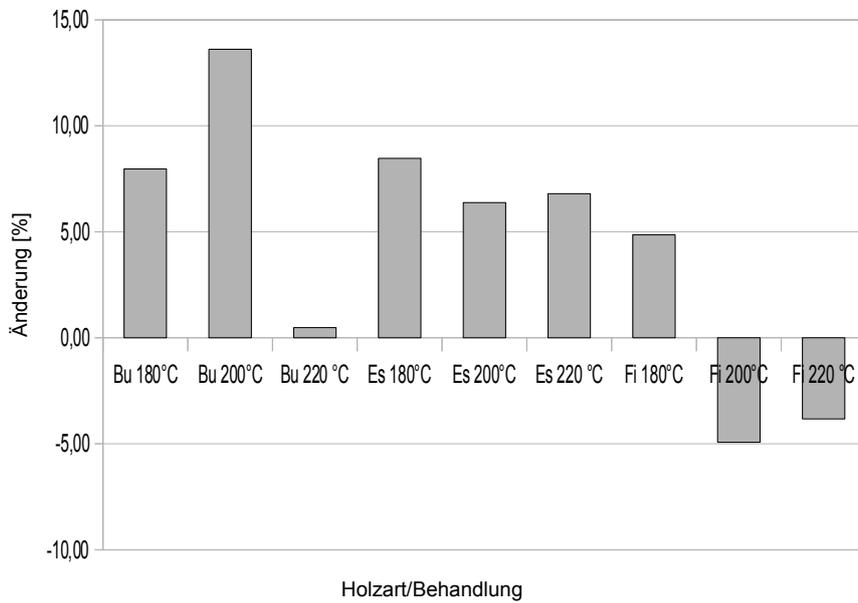


Abbildung 5.24: Änderung der Mittelwerte des Elastizitätsmoduls von thermisch modifizierten Buchen-, Eschen- und Fichtenproben im Vergleich zu den unbehandelten Referenzproben

wesentlich stärker beeinflusst. Bei allen Holzarten nimmt die Biegefestigkeit mit zunehmender Behandlungsintensität kontinuierlich ab (Abbildung 5.25). Bei der Buche sinkt der Wert von 119 N/mm^2 um maximal 35 % auf 77 N/mm^2 bei der höchsten Behandlungsstufe ab. Bei der Esche liegt die Reduzierung nur bei 21 %. Die Biegefestigkeit sinkt von zunächst 128 N/mm^2 auf 102 N/mm^2 . Einzig die anfängliche Reduzierung bei der leichten Behandlung der Eschenproben um 1,5 % ist nicht signifikant, bei der Buche ist hier bereits eine Abnahme um 7 % zu verzeichnen. Bei der mittleren Behandlung sinkt die Biegefestigkeit um 21 % bei der Buche auf 94 N/mm^2 , bei der Esche um lediglich 16 % auf 108 N/mm^2 . Bei den Fichtenproben zeigt sich zunächst ein geringer Einfluß. Die Biegefestigkeit der Proben, die bei 180°C modifiziert wurden ist um 3 % geringer als bei den Referenzproben. Der Ausgangswert von 79 N/mm^2 entspricht ungefähr dem Wert der Buchenproben nach der stärksten Behandlung (77 N/mm^2) und liegt ca. 20 % unter dem Wert der Eschenproben nach der stärksten Behandlung (102 N/mm^2). Die Biegefestigkeit nimmt bei der leichtesten Behandlung nicht signifikant auf 76 N/mm^2 ab. Weiters sinkt sie um 11 % auf 70 N/mm^2 und liegt nach der stärksten Behandlung schließlich bei 61 N/mm^2 . Dies entspricht einer Abnahme von 22 %. Dieser Wert liegt deutlich unter dem, den Bengtsson et al. (2002) bei Fichtenproben mit einem Querschnitt von $45 \times 145 \text{ mm}^2$, die bei gleicher Temperatur für fünf Stunden behandelt wurden, ermittelten. Sie fanden eine Reduzierung der Biegefestigkeit von 50 %. Der Feuchtegehalt betrug dabei 3 % bis 3,5 %. Die hier untersuchten Fichtenproben wiesen eine Feuchte von ca. 4 % auf. Shi et al. (2007) fanden bei Fichtenproben, die während drei Stunden bei einer Maximaltemperatur von 212°C erhitzt wurden, eine Abnahme der Biegefestigkeit von 49 %. Die Ergebnisse unterscheiden sich ebenfalls von den Werten, die Hanger et al. (2002a) ermittelten. Bei der Fichte ergab sich eine maximale Reduzierung von 30 %. Dieser Wert wurde bei entsprechender Behandlung hier nicht erreicht. Ebenso bei der Esche war die Abnahme der Biegefestigkeit um ca. 10 % größer als bei den hier untersuchten Proben. Bei der Buche wiederum waren die hier gewonnenen Ergebnisse wesentlich höher als von Hanger et al. (2002a). Hanger et al. (2002a) sowie Oelhafen et al. (2006a) berichten von einer geringen Erhöhung der Biegefestigkeit bei der Buche nach einer leichten thermischen Modifizierung (bei 185°C bzw. 160°C). Dieses Ergebnis kann hier nicht bestätigt werden. Auch bei getrennter Betrachtung der Proben mit und ohne Rotkern zeigt sich bei keiner Behandlungsstufe eine Erhöhung der Biegefestigkeit. Eine Ursache für die abweichenden Ergebnisse könnten verfahrensbedingte Unterschiede sein.

Betrachtet man den geringen Einfluss der thermischen Modifizierung auf den Elastizitätsmodul im Vergleich zum Einfluss auf die Biegefestigkeit kann davon ausgegangen werden, dass sich der Elastizitätsmodul nicht als Grundlage für eine Festigkeitssortierung von thermisch

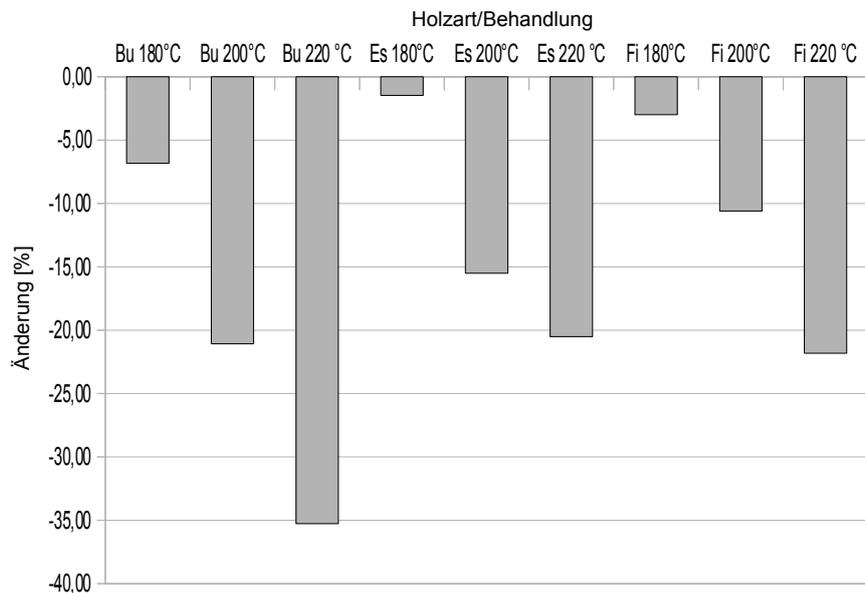


Abbildung 5.25: Abnahme der Mittelwerte der Biegefestigkeit thermisch modifizierter Buchen-, Eschen- und Fichtenproben im Vergleich zu den unbehandelten Referenzproben

modifiziertem Holz eignet. Bei keiner der hier untersuchten Holzarten zeigt der Elastizitätsmodul eine ähnliche Entwicklung wie die Biegefestigkeit. Vielmehr ist auch bei einer geringen Zunahme des Elastizitätsmoduls eine starke Reduzierung der Biegefestigkeit zu beobachten. Es ist eine deutliche schlechtere Korrelation zwischen Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit der thermisch modifizierten Proben im Vergleich mit den unbehandelten Proben zu beobachten (Abbildung 5.26). Während bei den unmodifizierten Proben bei allen Holzarten das Bestimmtheitsmaß (r^2) bei über 0,5 liegt, sinkt es bei den thermisch modifizierten Proben auf unter 0,3. In den Diagrammen b und c ist je ein Ausreißer im linken bzw. rechten Bereich des Diagramms zu erkennen. Bei der Esche (Abbildung 5.26b) liegt die Probe in der Nähe der Regressionslinie. Eine Herausnahme ändert das Ergebnis nur geringfügig. Bei den Fichtenreferenzproben (Abbildung 5.26c) hat der Ausreißer einen größeren Einfluss. Eine Herausnahme der Probe würde das Bestimmtheitsmaß aber verbessern. Dadurch würde sich der Unterschied der Korrelationen zwischen dem Elastizitätsmodul und der Biegefestigkeit der unbehandelten und der thermisch modifizierten Fichtenproben noch vergrößern. Da die Aussagen durch die Herausnahme dieser beiden Proben nicht ändern, wurden sie belassen. Den Diagrammen der modifizierten Proben (Abbildung 5.26d,e,f) ist zu entnehmen, dass sich die Abnahme der Korrelation zwischen Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit durch alle Behandlungsstufen zieht. Lediglich bei der leichten Behandlung der Buche (Abbildung 5.26d, grün)

nimmt das Bestimmtheitsmaß nicht so stark ab, wenn man die Behandlungsstufe isoliert betrachtet. Dies äußert sich in einer homogeneren Verteilung der Werte im Vergleich zu den beiden anderen Behandlungsstufen.

5.2.4 Ausgleichsfeuchte

Die Ausgleichsfeuchte bei Normklima (20/65) sinkt bei allen untersuchten Holzarten mit zunehmender Behandlungsintensität. Bei der Buche liegt die Reduzierung zwischen 44 % bis 63 %. Bei der Esche fällt die Abnahme zwischen 43 % und 62 % ähnlich aus (Abbildung 5.28). Die Buchenproben zeigen bereits nach der 180 °C-Behandlung eine Abnahme der Ausgleichsfeuchte von 11,2 % auf 6,3 %, die Eschenproben von 10,6 % auf 6,1 %. Danach ändert sich der Feuchtegehalt nicht mehr so stark. Bei der Esche ist zu bemerken, dass der Unterschied zwischen der mittleren und der starken Behandlung gering aber dennoch signifikant ist. Der Mittelwert sinkt um 0,15 % von 4,2 % auf 4,0 %.

Bei der Fichte liegt die Abnahme der Ausgleichsfeuchte bei 46 % bis 68 %. Der Feuchtegehalt der Referenzproben liegt mit ca. 13 % über dem Wert der Buchen- und Eschenproben. Dies gilt auch für die Proben der leichten und mittleren Behandlungsstufe. Bei der stärksten Behandlungsintensität liegt der Wert jedoch bei allen Holzarten bei ca. 4 %. Die Ergebnisse für die Fichte sind mit denen von Bengtsson et al. (2002), die von einer Ausgleichsfeuchtereduzierung von 12 % bis 12,5 % auf 3 % bis 3,5 % berichten, vergleichbar. Die Werte der Feuchteabnahme der Buche und Esche liegen im Bereich von 40 % bis 70 %, den Hanger et al. (2002a) nennen. Die Ursache für die Verminderung der Feuchteaufnahme und die damit verbundene Verbesserung der Quell- und Schwindeigenschaften wird häufig mit dem Abbau der Polyosen in Verbindung gebracht, da sie durch die Vielzahl an OH-Gruppen und ihre amorphe Struktur die Wasseraufnahme begünstigen (Burmester 1973). Darüberhinaus wurden auch neue Bindungen und Kondensationsreaktionen nachgewiesen, die zusätzlich die Zahl der Sorptionstellen reduzieren. Darüberhinaus darf der Einfluss der Holzfeuchte auf den Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit nicht außer Acht gelassen werden. Die Abnahme der Ausgleichsfeuchte bei den thermisch modifizierten Proben könnte eine Ursache für die vergleichsweise geringe Abnahme bzw. Zunahme des Elastizitätsmoduls sein.

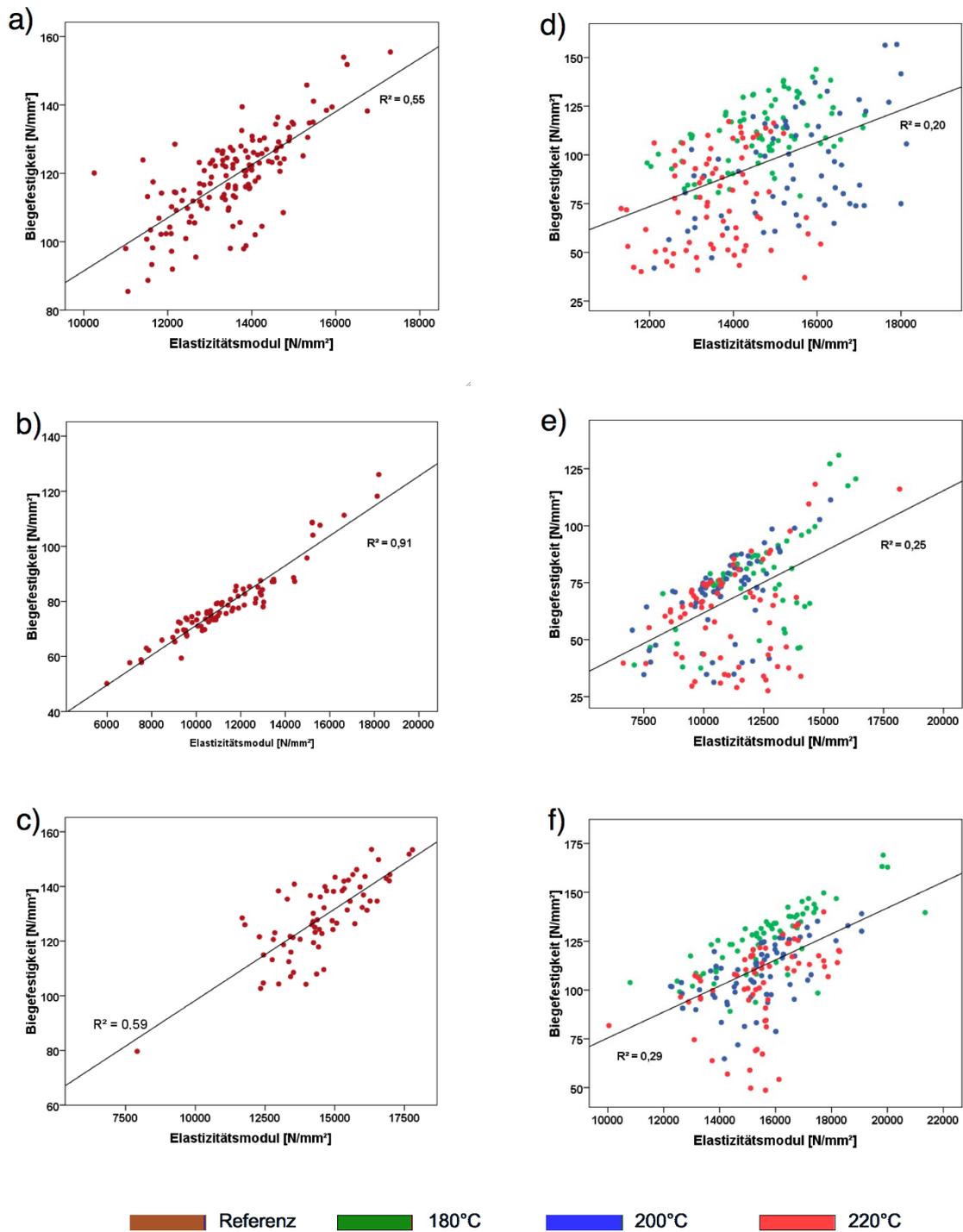
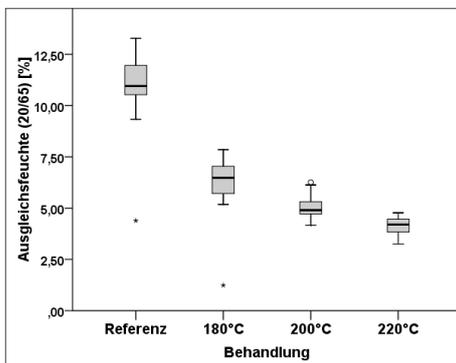
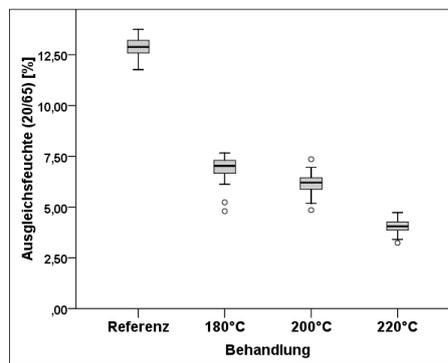


Abbildung 5.26: Korrelation zwischen dem Elastizitätsmodul und der Biegefestigkeit bei unbehandelten Buchen- (a), Eschen- (b) und Fichtenproben (c) und bei thermisch modifizierten Buchen- (d), Eschen- (e) und Fichtenproben (f) aller Behandlungsstufen

a)



b)



c)

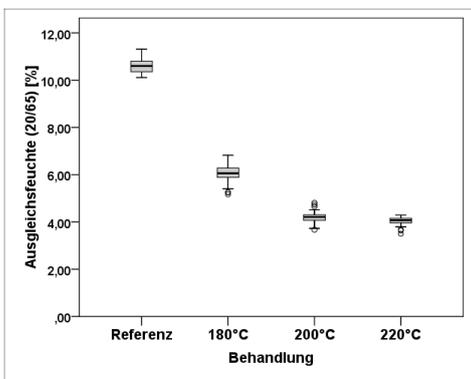


Abbildung 5.27: Ausgleichsfeuchte bei Normklima 20/65 von thermisch modifizierten Buchen- (a), Eschen- (b) und Fichtenproben (c) und den entsprechenden Referenzproben

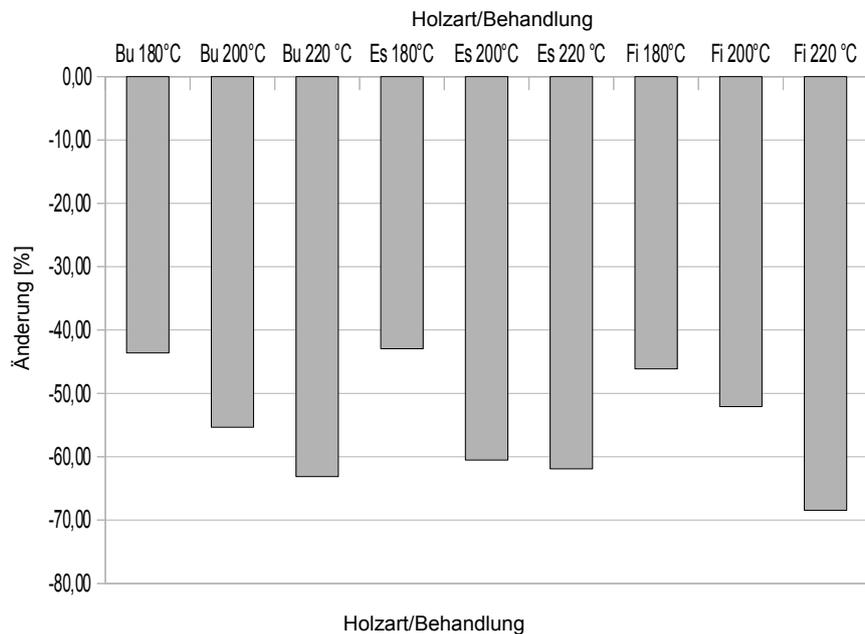


Abbildung 5.28: Abnahme der Mittelwerte der Ausgleichsfeuchte thermisch modifizierter Buchen-, Eschen- und Fichtenproben im Vergleich zu den unbehandelten Referenzen

5.2.5 Zwischenfazit der physikalisch mechanischen Untersuchungen

Tabelle 5.1 zeigt eine Zusammenfassung der ermittelten Werte für Elastizitätsmodul, Biegefestigkeit, Rohdichte, Darrdichte und Ausgleichsfeuchte bei Normklima (20/65). Tendenziell nehmen sowohl Roh- als auch Darrdichte mit zunehmender Behandlungsintensität ab. Die maximale Reduzierung der Rohdichte durch die Behandlung bei 220 °C liegt zwischen 10 % bei der Buche und der Esche und 12,5 % bei der Fichte. Auffällig ist der Unterschied zwischen den Buchenproben der beiden Chargen. Hier kann ein Einfluss der Provenienz oder der Probenauswahl nicht ausgeschlossen werden, allerdings standen für beide Probensätze eine stark unterschiedliche Anzahl von Stämmen zur Verfügung. Für eine bessere Aussagekraft müßten mehr Stämme untersucht werden, um den Einfluss von Stammunterschieden zu minimieren.

Der Elastizitätsmodul wird nur geringfügig beeinflusst. Bei der Fichte wurde keine signifikante Änderung des Elastizitätsmoduls festgestellt. Die Biegefestigkeit reduzierte sich dagegen um 3 % bis 21 %. Bei der Esche und der Buche konnte bei allen Behandlungsstufen eine leichte Erhöhung des Elastizitätsmoduls bestimmt werden. Er zeigt aber nicht die gleiche Entwicklung wie die Biegefestigkeit. Bei den Buchenproben steigt der Elastizitätsmodul zunächst um 7 % bzw. 13 % an und sinkt bei der stärksten Behandlung wieder auf das Niveau der

unbehandelten Proben ab. Die Biegefestigkeit nimmt dagegen kontinuierlich zwischen 7 % und 35 % ab. Dies kann bei der Esche ebenfalls festgestellt werden. Die Reduzierung der Ausgleichsfeuchte bei Normklima liegt je nach Behandlungstufe zwischen 40 % und 70 %.

Bei den Behandlungsintensitäten der Esche von 200 °C und 220 °C konnten keine signifikanten Unterschiede der Roh- und Darrdichte sowie der Biegefestigkeit festgestellt werden. Dies ist bedingt durch die Behandlungsparameter, die von den geforderten Bedingungen abweichen. So war die maximale Behandlungstemperatur wie auch die Dauer geringer als gefordert. Faktisch kann davon ausgegangen werden, dass trotz unterschiedlicher Behandlungsparameter und „-intensitäten“ die gleiche Qualitätsklasse vorliegt, wenn die Dichte, der Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit als Qualitätsmerkmal zu Grunde gelegt werden. Die Unterschiede bei der Ausgleichsfeuchte sind nur marginal. Ähnlich gilt dies für die Proben der 180 °C- und der 200 °C- Behandlung der Fichte. Allerdings zeigen die durchgeführten Behandlungen nur geringe Abweichungen zu den geforderten Parametern. Einzig bei der 180 °C wurde die Maximaltemperatur für 4,5 statt 4 Stunden gehalten. Dennoch sind die Unterschiede von Dichte sowie Elastizitätsmodul über alle Behandlungen gering. Zwischen den beiden erwähnten Behandlungen gibt es keinen signifikanten Unterschied der Biegefestigkeit und nur sehr geringe Unterschiede in der Ausgleichsfeuchte. Hier scheint der chemische Abbau der Zellwandsubstanzen ausschlaggebend zu sein. Bereits die FTIR- und NIR-Spektren der thermisch modifizierten Proben der Fichte zeigten geringere Unterschiede als die der Buche und Esche. Da die Fichte weniger Hemicellulosen und weniger Acetylgruppen als die beiden Laubholzarten besitzt, scheint der Abbau der Kohlenhydrate in den unteren Temperaturbereichen langsamer abzulaufen. Dies äußert sich in einem geringeren Masseabbau. Die Ergebnisse zeigen, dass auch die beiden unteren Behandlungsstufen als eine Qualitätsklasse angesehen werden können, wenn man die hier untersuchten Größen als Grundlage nimmt.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich aufgrund der Ergebnisse einer Untersuchung der physikalisch mechanischen Eigenschaften nicht immer die richtigen Rückschlüsse auf die durchgeführte thermische Modifizierung machen lassen. Während bei den zwei Behandlungsklassen der Esche, die kaum physikalisch mechanische Unterschiede aufweisen, wirklich Probleme während der Behandlung auftraten und die Ist-Parameter stark von den Soll-Parametern abwichen, ist dies bei den beiden Klassen der Fichte nicht der Fall. Zudem zeigten alle Behandlungsstufen leichte optische Unterschiede. Das bedeutet, dass auch die Farbe nicht immer zu den richtigen Rückschlüssen über die Eigenschaften der Proben und die durchgeführte Behandlung führt.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Mittelwerte und Standardabweichungen von Elastizitätsmodul, Biegefestigkeit, Rohdichte, Darrichte und Ausgleichsfeuchte bei Normklima (20/65) von thermisch modifizierten Buchen-, Eschen- und Fichtenproben und der unbehandelten Referenzproben

	Elastizitätsmodul		Biegefestigkeit		Rohdichte		Darrichte		Ausgleichsfeuchte	
	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
	Buche									
Referenz	13531	1218	119	13	0.70	0.05	0.69	0.06	11.2	1.1
180 °C	14608	1196	111	17	0.68	0.04	0.68	0.06	6.3	0.9
200 °C	15372	1500	94	26	0.69	0.04	0.69	0.04	5.0	0.5
220 °C	13596	1058	77	24	0.63	0.05	0.63	0.05	4.1	0.4
	Esche									
Referenz	14486	1631	129	14	0.73	0.06	0.70	0.06	10.6	0.3
180 °C	15712	1869	126	17	0.70	0.05	0.68	0.04	6.1	0.3
200 °C	15410	1584	108	16	0.65	0.04	0.64	0.04	4.2	0.2
220 °C	15471	1544	102	22	0.64	0.04	0.63	0.04	4.0	0.2
	Fichte									
Referenz	11480	2696	79	13	0.45	0.05	0.42	0.04	12.9	0.4
180 °C	12037	2013	76	20	0.43	0.04	0.41	0.04	6.9	0.5
200 °C	10914	1648	70	18	0.41	0.03	0.39	0.03	6.2	0.5
220 °C	11040	1943	61	21	0.40	0.04	0.39	0.04	4.1	0.3

5.3 Überblick der verwendeten Datensätze für die PLSR

Für die Erstellung der Kalibrations- und Validierungsmodelle der PLS-Regression wurden die gesamten Proben je Holzart in ein Kalibrationsset und ein Validierset (Testset) unterteilt. Dabei wurden ca. 2/3 der Proben dem Kalibrierset und ca. 1/3 der Proben dem Validierset zugeordnet. Im ersten Schritt wurde jede dritte Probe dem Validierset zugeteilt. Danach erfolgte ein Abgleich der Maximal- und Minimalwerte beider Probensätze. Um eine Extrapolation bei der Validierung zu vermeiden, sollen die Maximal- und Minimalwerte des Validiersets innerhalb des Bereiches des Kalibrationssets liegen. Darüber hinaus wurden Proben, die durch eine statistische Analyse als Ausreißer erkannt wurden, aus den Datensätzen entfernt. Extremwerte hingegen wurden zunächst belassen. In Anhang A.1, A.2 und A.3 sind die Datensätze, die für die Erstellung der Kalibrations- und Validiermodelle verwendet wurden, nach Holzart und Parameter durch Probenanzahl, Maximum, Minimum, Mittelwert und Standardabweichung beschrieben. Im Verlauf der Modellbildung wurden weitere spektrale Ausreißer und Proben, die sich auffällig verhielten, entfernt. Da sich manche Proben erst bei der Trennung der Probensätze in modifizierte und unmodifizierte Proben auffällig verhielten und von der Software als Ausreißer deklariert wurden, wurden sie erst später beim Erstellen der Modelle entfernt. Daher ergibt sich teilweise eine geringe Abweichung bei der Anzahl der Proben in den Modellen und der Gesamtanzahl an Proben. Weiters wurden Untergruppen gebildet, um den Unterschied bei der Verwendung unbehandelter und thermisch modifizierter Proben zu untersuchen. Die Datensätze, in denen die Referenzproben und die modifizierten Proben zusammengefasst wurden, sind mit „TMT/Referenz“ bezeichnet. Der Datensatz „Referenz“ enthält die unbehandelten Proben und der Datensatz „TMT“ die thermisch modifizierten Proben aller Behandlungsstufen.

Für die PLS-Regression der Holzausgleichsfeuchte wurden die Probensätze bei den thermisch modifizierten Proben der Esche und der Fichte in zwei Untergruppen geteilt. Dies liegt in der Verteilung der Feuchtwerte begründet. Wie in Abbildung 5.27 b und c zu erkennen ist, würde sich bei Verwendung aller modifizierten Proben bei Esche und Fichte ein nicht beschriebener Bereich um 5 % Holzfeuchte ergeben. Aus diesem Grund wurden bei der Esche die Behandlungen bei 200 °C und 220 °C zu einer Untergruppe („TMT E2“) und die Proben der 180 °C-Behandlung in einer weiteren Gruppe („TMT E1“) zusammengefasst. Bei der Fichte wurden die bei 220 °C behandelten Proben zu einer Gruppe („TMT F1“) und die bei 180 °C und 200 °C behandelten Proben zu einer zweiten Gruppe („TMT F2“) zusammengefasst.

5.4 Ergebnisse und Diskussion der quantitativen Spektrenauswertung

Alle Ergebnisse der Kalibrations- und Validierungsmodelle für Elastizitätsmodul, Biegefestigkeit, Rohdichte, Darrdichte und Ausgleichsfeuchte bei Normklima von Referenz- und thermisch modifizierten Proben sind in den Anhängen B.1 bis B.5 ausführlich dargestellt. In den folgenden Kapiteln werden zu Gunsten der Übersichtlichkeit nur ausgewählte Modelle erläutert.

5.4.1 Einfluss der Spektrenvorbehandlung

Die mathematische Bearbeitung der Spektren zeigt unterschiedliche Einflüsse auf das Bestimmtheitsmaß der Regressionsmodelle sowie auf die Anzahl der verwendeten Hauptkomponenten. In Abbildung 5.29 ist der Einfluss auf das Bestimmtheitsmaß der PLSR-Modelle des Radial- und Tangentialschnittes des Elastizitätsmoduls dargestellt. Insgesamt muss festgestellt werden, dass keine für alle Holzarten und Behandlungsstufen gültige Aussage hinsichtlich der mathematischen Spektrenbearbeitung getroffen werden kann. Bei der Buche und der Fichte zeigen insbesondere die 1. und die 2. Ableitung die höchsten Bestimmtheitsmaße für die Kalibration. Dies gilt aber nur eingeschränkt für die Validierungsmodelle. Aus einer Verbesserung des Bestimmtheitsmaßes der Kalibration kann nicht zwangsläufig auf eine Verbesserung des Bestimmtheitsmaßes der Validierung geschlossen werden. Insbesondere bei der 2. Ableitung liegen die Bestimmtheitsmaße häufig weiter auseinander als bei den übrigen Modellen des Radialschnittes (z.B. Esche TMT/Referenz, Esche Referenz, Fichte TMT/Referenz, Fichte TMT, Buche TMT/Referenz, Buche Referenz). Bei den Modellen des Tangentialschnittes zeigt sich ein ähnliches Bild. Die Modelle, die auf Spektren des Radialschnittes basieren, zeigen bei der Esche und der Fichte höhere Bestimmtheitsmaße bzw. benötigen weniger Hauptkomponenten als die Modelle, die auf Spektren des Tangentialschnittes basieren. Bei der Buche zeigt sich hier ein widersprüchliches Ergebnis. Bei den Datensätzen TMT/Referenz und TMT zeigen Modelle des Tangentialschnittes ein höheres Bestimmtheitsmass bei gleichzeitig geringerem Standardfehler. Insgesamt zeigt sich in der Darstellung des Elastizitätsmodules bereits, dass die Bestimmtheitsmaße der Modelle für die Buche auf einem niedrigeren Niveau liegen als bei der Esche und der Fichte. Verantwortlich dafür könnten Unterschiede in Struktur und Zusammensetzung der Buchenproben sein, die sich aus Proben von Stämmen verschiedener Herkunft zusammensetzen und zu unterschiedlichen Zeitpunkten thermisch modifiziert wurden. Bei der Modellierung des Elastizitätsmoduls der Buche zeigt die 1. Ableitung durchweg bessere Ergebnisse als die unbehandelten und

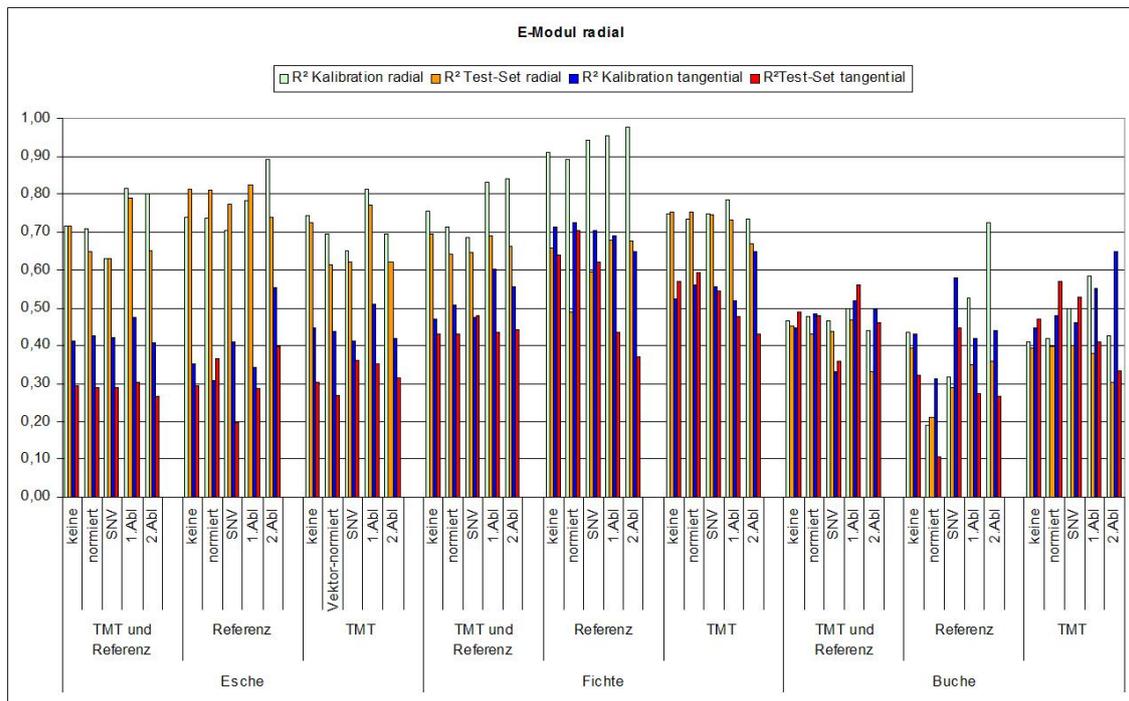
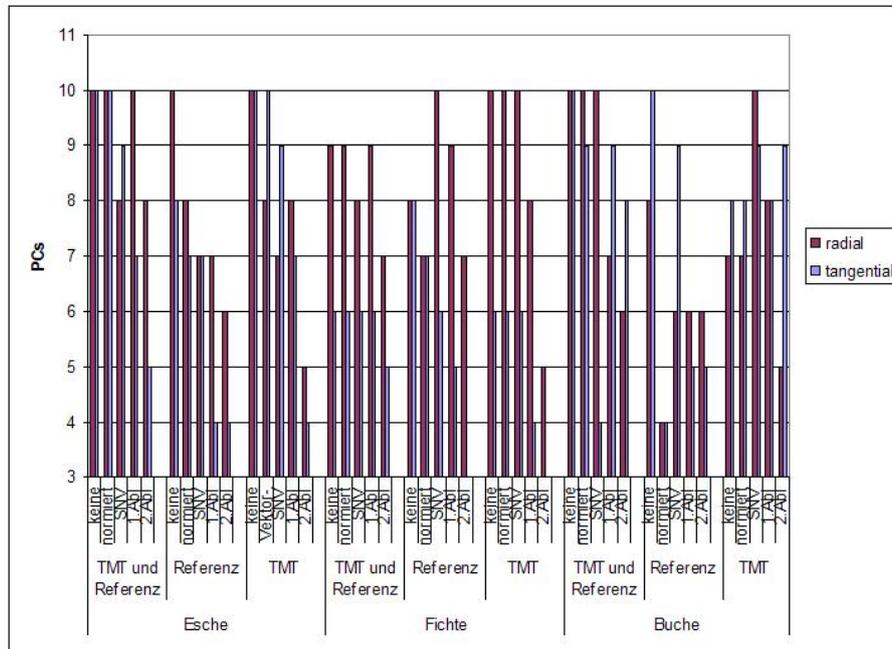


Abbildung 5.29: Bestimmtheitsmaße der Kalibrations- und Validierungsmodelle des Elastizitätsmoduls basierend auf Modellen der NIR-Spektren des Radial- und Tangentialschnitts

normierten Spektren. Bei den Probensätzen TMT/Referenz und TMT zeigt die 2. Ableitung jeweils den niedrigsten r^2 -Wert, bei den Referenzproben hingegen den höchsten. Auch hinsichtlich der Anzahl der Hauptkomponenten zeigt sich ein uneinheitliches Bild. Abbildung 5.30 stellt den Einfluss der mathematischen Spektrenbearbeitung auf die Anzahl der Hauptkomponenten der Modelle für den Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit dar. Es ist zu erkennen, dass die 1. und 2. Ableitung gleich viel oder weniger Hauptkomponenten benötigen als die unbehandelten oder normierten Spektren. Dies gilt für Spektren des Radial- und Tangentialschnittes. Dennoch gibt es auch hier einige Ausnahmen. Ähnlich stellt sich dies bei den anderen modellierten Parametern Rohdichte, Darrdichte und Ausgleichsfeuchte dar. Es kann keine allgemeingültige Aussage getroffen werden, mit welcher mathematischen Spektrenbearbeitung das beste Regressionsmodell erzielt wird. Die 1. und 2. Ableitung führen häufig zu besseren Ergebnissen als eine Normierung. Die SNV erweist sich nur bei der Ausgleichsfeuchte in einem Fall als die beste Variante (TMT E2). Auch die Vektornormierung liefert nur bei der Ausgleichsfeuchte in Einzelfällen die besten Resultate hinsichtlich Bestimmtheitsmaß und Hauptkomponenten.

Elastizitätsmodul



Biegefestigkeit

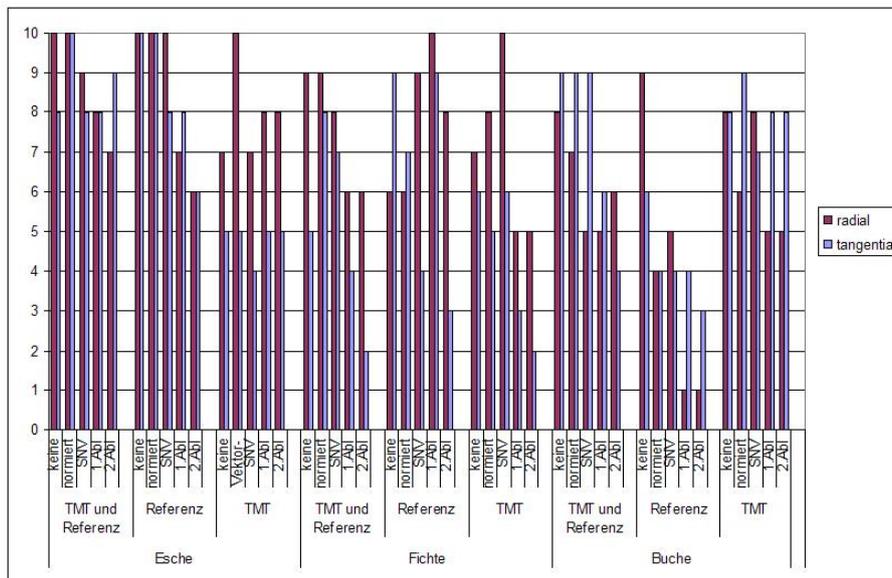


Abbildung 5.30: Einfluss der Messrichtung auf die Anzahl der Hauptkomponenten in Abhängigkeit vom verwendeten Datensatz

5.4.2 PLSR-Modelle für die Roh- und Darrdichte

Tabelle 5.2 fasst die Modelle für die Rohdichte mit den höchsten r^2 -Werten der Kalibration zusammen, die auf Basis der NIR-Spektren des Radialschnittes berechnet wurden. Die Ergebnisse der Spektren des Tangentialschnittes sind Anhang B.3 zu entnehmen. Die Modelle weisen gute Ergebnisse für die meisten Kalibrationen auf. Das Bestimmtheitsmaß ist bei allen Kalibrationen bis auf die Kalibration der Buchenreferenzproben $\geq 0,70$. Bei den Fichtenreferenzproben wird ein Wert von 0,95 erreicht, d.h. dass 95 % der Varianz der Messwerte mit dem Modell erklärt werden können. Gleichzeitig ist der SEC mit $0,01 \text{ g/cm}^3$ der geringste aller Modelle. Auch die zugehörige Validierung zeigt ein hohes r^2 (0,79) sowie einen geringen SEP ($0,02 \text{ g/cm}^3$). Allerdings werden für die Modellierung alle 10 berechneten Faktoren verwendet. Der SEC und der SEP liegen bei allen Modellen zwischen $0,01 \text{ g/cm}^3$ und $0,04 \text{ g/cm}^3$. Dies entspricht im Vergleich zum Mittelwert der jeweiligen Messwerte, bis auf die Validierung der Fichten-TMT-Proben, weniger als 6 %. In den meisten Fällen liefert die 1. Ableitung die besten Kalibrationen. Lediglich bei den Referenzproben der Esche und den TMT-Proben der Buche liefert die 2. Ableitung ein höheres r^2 . Bei den TMT/Referenz-Proben wurde die 1. Ableitung gewählt, obwohl die Kalibration der 2. Ableitung ein geringfügig höheres r^2 aufwies. Allerdings zeigen die beiden Validierungsmodelle deutliche Unterschiede ($r^2=0,65$ (1. Abl.) bzw. $r^2=0,55$ (2. Abl.)).

Hauksson et al. (2001) untersuchten den Zusammenhang zwischen der Dichte von Fichtenstammscheiben und den NIR-Spektren von Holzmehl. Neben den unbehandelten Spektren verwendeten sie Spektren, die einer orthogonalen Signalkorrektur (OSC) unterzogen wurden. Trotz der Homogenisierung des Materials weisen die hier gezeigten Ergebnisse höhere Bestimmtheitsmaße und geringere Fehlerwerte auf. Allerdings bestand der Probensatz bei Hauksson et al. (2001) aus nur 23 Kalibrations- und 4 Validierungsproben.

Hoffmeyer und Pedersen (1995) berichten über Bestimmtheitsmaße von 0,76 bis 0,94 für eine Testset-Validierung von NIR-Spektren von Fichtenproben, die auf dem Querschnitt gemessen wurden. Die Spektren des Radial- und Tangentialschnittes erzielten hier niedrigere r^2 -Werte, die Fehlerwerte liegen allerdings in der berichteten Größenordnung von $0,019 \text{ g/cm}^3$ bis $0,037 \text{ g/cm}^3$, wobei sowohl die thermisch modifizierten Fichtenproben als auch der kombinierte TMT/Referenzprobensatz mit $0,01 \text{ g/cm}^3$ bis $0,02 \text{ g/cm}^3$ im unteren Bereich liegen. Hinsichtlich der verwendeten Hauptkomponenten können kaum Unterschiede festgestellt werden. Hoffmeyer und Pedersen (1995) erzielten für ein Modell mit 8 Faktoren den niedrigsten Vorhersagefehler. Bei den vorliegenden Modellen wurden 8 bis 10 Faktoren verwendet.

Nur bei der Buche zeigen einzelne Modelle von NIR-Spektren des Tangentialschnittes vergleichbare Ergebnisse zu denen des Radialschnittes. Die Ursache könnte im homogeneren,

zerstreutporigen Aufbau des Buchenholzes liegen. Bei den Fichten- und Eschenproben ist dies nicht zu beobachten, was sich mit den Ergebnissen von Defo et al. (2007) deckt, die bei Roteiche (*Quercus spp.*) ebenfalls bessere Ergebnisse mit den Spektren des Radialschnittes erzielten. Zwar ergibt sich für die tangential gemessenen NIR-Spektren der Eschenreferenzproben ein r^2 von 0,75 (2. Abl.). Die Validierung deutet aber mit einem r^2 von nur 0,15 darauf hin, dass dieses Modell zum „overfitting“ (Kapitel 3.5.4.3) tendiert. Der RMSEP und der SEP ist bei den Modellen der auf dem Tangentialschnitt gemessenen Spektren höher, in Einzelfällen (Fichtenreferenz) bis zum ca. dreifachen Wert. Die Ursache für die besseren Ergebnisse mit den Spektren des Radialschnittes kann in den Dichteunterschieden zwischen Früh- und Spätholz liegen, die sich auf die Spektren des Tangentialschnittes stärker auswirken als auf die Spektren des Radialschnittes. Bereits bei den Messungen war eine größere Streuung zwischen den Spektren des Tangentialschnittes der Proben zu erkennen. Bei der Esche kommt zusätzlich hinzu, dass es sich um einen Ringporer handelt, wobei die angeschnittenen Gefäße des Frühholzes zusätzlich zu einer Variation der Spektren führten, wenn sie im Messbereich lagen. Auffallend ist jedoch, dass die thermische Modifizierung der Proben keinen starken Einfluss auf die Modelle hat, da auch für die TMT-Proben aller Holzarten gute Ergebnisse erzielt wurden.

Die Ergebnisse für die Darrdichte (Tabelle 5.3) sind denen der Rohdichte sehr ähnlich. Auch hier stechen die Fichtenreferenzproben mit den besten Modellen hervor. Die TMT/Referenz- und die TMT-Proben aller Holzarten zeigen ebenfalls gute bis befriedigende Kalibrations- und Validierungsergebnisse. In Abbildung 5.31 sind die gemessenen und modellierten Darrdichten für die TMT/Referenz- und die TMT-Proben dargestellt. Bei der Esche erwies sich jeweils die gleiche Vorbehandlung zur Modellierung von Roh- und Darrdichte als am besten (1. bzw. 2. Ableitung). Bei den Fichtenreferenzproben liefern die vektornormierten Spektren die beste Kalibration. Ansonsten zeigte sich wie bei der Rohdichte die 1. und 2. Ableitung als vorteilhaft.

Der Einfluss der Dichte auf NIR-Spektren ist bekannt. Eine Zunahme der Dichte führt zu einer stärkeren Absorption über das gesamte Spektrum und zu einer Verschiebung der Basislinie. Nimmt die Dichte zu, ist mehr Zellwandmaterial bei gleichem Volumen vorhanden, das die Energie absorbieren kann. Dieser Zusammenhang lässt sich grundsätzlich mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz erklären. Daher besteht auch ein Zusammenhang zwischen der Dichte und der Fläche unterhalb des Spektrums (Gindl et al. 2001; Schimleck et al. 2002; Via et al. 2003). Neben der Konzentration von Zellwandkomponenten spielt aber auch die Geometrie der Oberfläche eine Rolle. So haben auch die zelluläre Struktur und die Faserorientierung einen Einfluss auf die Absorption (Tsuchikawa et al. 1996), weil durch die geometrische Form die Streuung und Reflexion des infraroten Lichtes beeinflusst wird. Williams (1990) beschreibt, dass eine Änderung der physikalischen Textur von Getreide Einfluss auf

Tabelle 5.2: Überblick über die Kalibrations- und Validierungsmodelle von NIR-Spektren des Radialschnittes von thermisch modifizierten und unbehandelten Buchen-, Fichten- und Eschenbiegeproben für die Rohdichte

		PCs	Proben	r_{cal}^2	RMSEC	SEC/P	RPD	SEC/P [%Mittelwert]	
Esche-radial									
TMT/Ref.	1.Abl	6	Cal	186	0,74	0,03	0,03	1,97	4,57
			Val	86	0,74	0,03	0,03	1,99	4,10
Referenz	2.Abl	4	Cal	45	0,77	0,03	0,03	2,13	3,82
			Val	23	0,76	0,03	0,03	2,11	3,39
TMT	1.Abl	9	Cal	141	0,84	0,02	0,02	2,52	3,15
			Val	63	0,60	0,03	0,03	1,58	4,06
Fichte-radial									
TMT/Ref.	1.Abl	9	Cal	186	0,75	0,02	0,02	2,03	5,20
			Val	88	0,63	0,02	0,02	1,64	5,73
Referenz	1.Abl	10	Cal	56	0,95	0,01	0,01	4,72	2,21
			Val	24	0,79	0,02	0,02	1,97	4,61
TMT	1.Abl	8	Cal	129	0,69	0,02	0,02	1,76	5,12
			Val	62	0,58	0,03	0,03	1,52	6,07
Buche-radial									
TMT/Ref.	1.Abl	10	Cal	218	0,70	0,03	0,03	1,86	4,44
			Val	106	0,57	0,04	0,03	1,57	5,07
Referenz	1.Abl	6	Cal	78	0,67	0,03	0,03	1,72	4,48
			Val	34	0,72	0,03	0,03	2,04	4,51
TMT	2.Abl	8	Cal	138	0,73	0,03	0,03	1,97	4,20
			Val	72	0,54	0,04	0,04	1,354	5,30

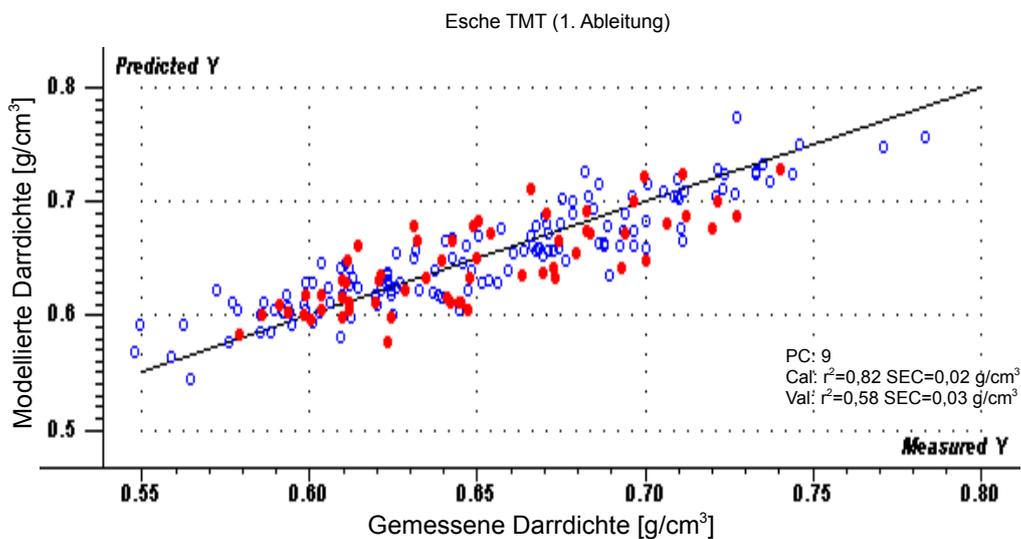
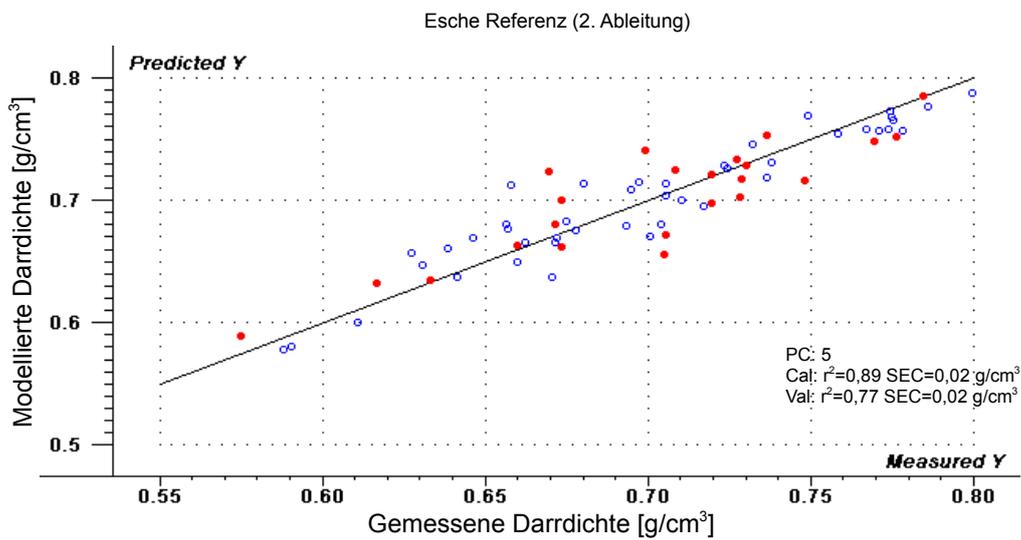
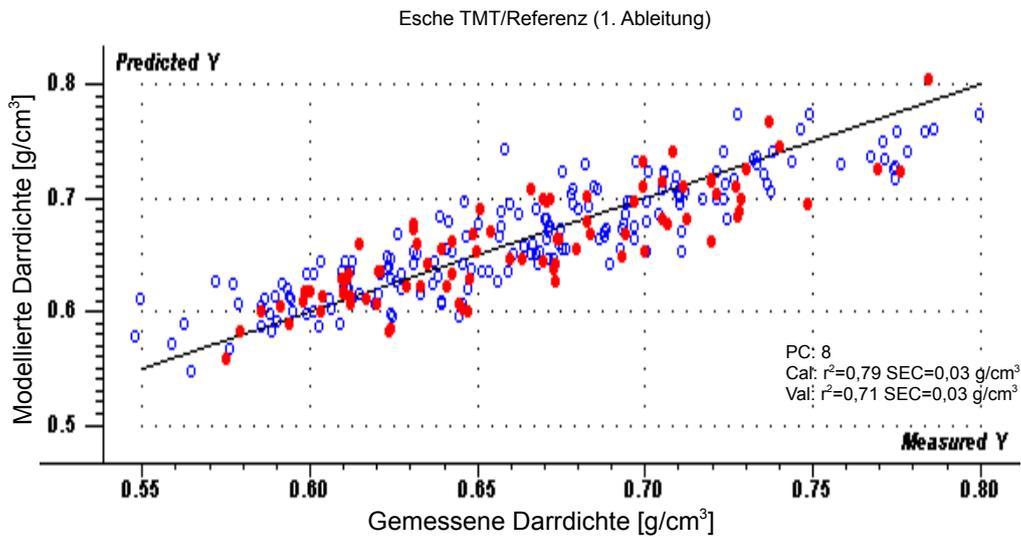


Abbildung 5.31: Gemessene und modellierte Darrdichte der Eschenproben (blau - Kalibrationsproben, rot - Validierungsproben)

Tabelle 5.3: Überblick über die Kalibrations- und Validierungsmodelle von NIR-Spektren des Radialschnittes von thermisch modifizierten und unbehandelten Buchen-, Fichten- und Eschenbiegeproben für die Darrdichte

		PCs	Proben	r_{cal}^2	RMSEC	SEC/P	RPD	SEC/P [%Mittelwert]
Esche-radial								
TMT/Ref.	1.Abl	8	Cal	183	0,79	0,03	2,16	3,83
			Val	86	0,71	0,03	1,88	3,97
Referenz	2.Abl	5	Cal	44	0,89	0,02	3,06	2,59
			Val	23	0,77	0,02	2,06	3,51
TMT	1.Abl	9	Cal	139	0,82	0,02	2,36	3,23
			Val	63	0,58	0,03	1,53	4,04
Fichte-radial								
TMT/Ref.	1.Abl	9	Cal	186	0,73	0,02	1,93	5,38
			Val	88	0,62	0,02	1,62	5,86
Referenz	normiert	10	Cal	56	0,91	0,01	3,33	3,31
			Val	24	0,70	0,02	1,69	5,85
TMT	1.Abl	8	Cal	129	0,68	0,02	1,77	5,23
			Val	62	0,57	0,02	1,52	6,17
Buche-radial								
TMT/Ref.	keine	8	Cal	189	0,68	0,03	1,77	4,67
			Val	90	0,69	0,03	0,0283	1,88
Referenz	2.Abl	3	Cal	68	0,67	0,03	1,76	4,43
			Val	29	0,71	0,03	1,88	4,96
TMT	1.Abl	8	Cal	122	0,77	0,03	2,08	4,02
			Val	65	0,65	0,03	1,74	3,93

die Absorption der NIR-Spektren hat. Dies kann auch auf die unterschiedliche Struktur von Hölzern übertragen werden. Dadurch läßt sich erklären, dass die besten Kalibrationsmodelle meist mit der 1. und 2. Ableitung der Spektren, durch die Streueffekte minimiert und spektrale Unterschiede verstärkt werden, erzielt wurden. Lediglich bei den Fichtenreferenz- und den Buchen-TMT/Referenz-Proben zeigen sich Ausnahmen bei der Darrdichte. Bei ersteren erwies sich eine Normierung als vorteilhaft, bei letzteren führten auch die Ableitungen zu guten Kalibrationen, allerdings zeigt die Validierung bei den unbehandelten Spektren das höchste r^2 , wobei zwei bzw. drei Hauptkomponenten mehr als bei der 1. bzw. 2. Ableitung benötigt werden.

5.4.3 PLSR-Modelle für den Elastizitätsmodul

Insgesamt konnten für den E-Modul der Eschen- und Fichtenproben gute Kalibrationsmodelle ($r^2 > 0,70$) mit den Spektren der radialen Seite für alle Datensätze erstellt werden (Tabelle 5.6).

Auch die Testset-Modelle sind bei der Esche mit Bestimmtheitsmaßen zwischen 0,74 und 0,79 gut. Bei der Fichte sind die r^2 -Werte für die Validierungsmodelle zwischen 0,66 und 0,75 etwas geringer, aber immer noch befriedigend.

Bei den Buchenproben zeigt sich ein etwas differenzierteres Bild. Während bei den Referenzproben eine gute Kalibration für die 2. Ableitung ($r^2=0,72$, $SEC=592 \text{ N/mm}^2$, PC 6) erstellt werden konnte, sind die Kalibrationsmodelle bei den kombinierten TMT/Referenz-Proben ($r^2=0,50$, $SEC=1024 \text{ N/mm}^2$, PC 7, 1. Abl.) und den TMT-Proben ($r^2=0,59$, $SEC=959 \text{ N/mm}^2$, PC 8, 1. Abl.) schlechter als bei den Referenzproben. Allerdings sind die Validierungsmodelle bei allen Datensätzen mit $r^2 < 0,50$ deutlich niedriger. Die Validierungsmodelle der Buche heben sich dadurch von den Validierungsmodellen der Eschen- und Fichtenproben deutlich ab. Dies könnte mit der Zusammensetzung des Probenmaterials zusammenhängen. Die Buchenproben setzen sich aus zwei Probenserien zusammen, die im Abstand von ca. drei Jahren thermisch modifiziert wurden und optisch deutliche Unterschiede aufweisen, die darauf schließen lassen, dass die Stämme von verschiedenen Standorten stammen. Bei den Buchenproben zeigten sich bei der Hauptkomponentenanalyse im Rahmen der PLSR, dass die beiden Probensätze Gruppen bilden (Abbildung 5.32), die nicht nur auf die thermische Modifizierung zurückzuführen sind, da sich statt vier erwarteten Gruppen acht bilden. Hinsichtlich der thermischen Modifizierung lassen sich die einzelnen Gruppen gut unterscheiden (Abbildung 5.32b). Auch die unbehandelten Proben bilden zwei Gruppen. Die Anordnung der Gruppen nach der Behandlungsintensität ist ähnlich und verläuft bogenförmig entlang der 1. und 2. Hauptkomponente (PC1 und PC2). Im Scoreplot der PCA ist eine größere Streuung innerhalb der einzelnen Gruppen je nach Herkunft zu erkennen, wobei die Gruppen der Charge II, in denen mehr als zwei Stämme für die Probenherstellung verwendet wurden, eine geringere Streuung aufweisen. Die Variation zwischen den Chargen fließt in die Modellbildung ein und kann eine Ursache für die schlechteren Ergebnisse bei der Modellierung des Elastizitätsmoduls bei den Buchenproben sein. Allerdings zeigten Kelley et al. (2004a), dass trotz standortbedingten Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung und einer Gruppenbildung nach einer Hauptkomponentenanalyse, eine Modellierung und gute Vorhersagen des Elastizitätsmoduls und der Biegefestigkeit bei Kiefernproben möglich sind. Darüber hinaus ist die Gruppenbildung, wie sie bei der PCA im Rahmen der Modellierung des Elastizitätsmoduls auftritt, auch bei den anderen modellierten Größen zu beobachten, wo sich die Ergebnisse nicht so stark von denen der anderen Holzarten unterscheiden. Eine Prüfung der Bedingungen der Biegeprüfung, bei der der Elastizitätsmodul bestimmt wurde, brachte keine nachvollziehbaren Unterschiede. Daher können die Ursachen für die schlechteren Modellierungsergebnisse des Elastizitätsmoduls im Vergleich zu den anderen Holzarten nicht endgültig geklärt werden.

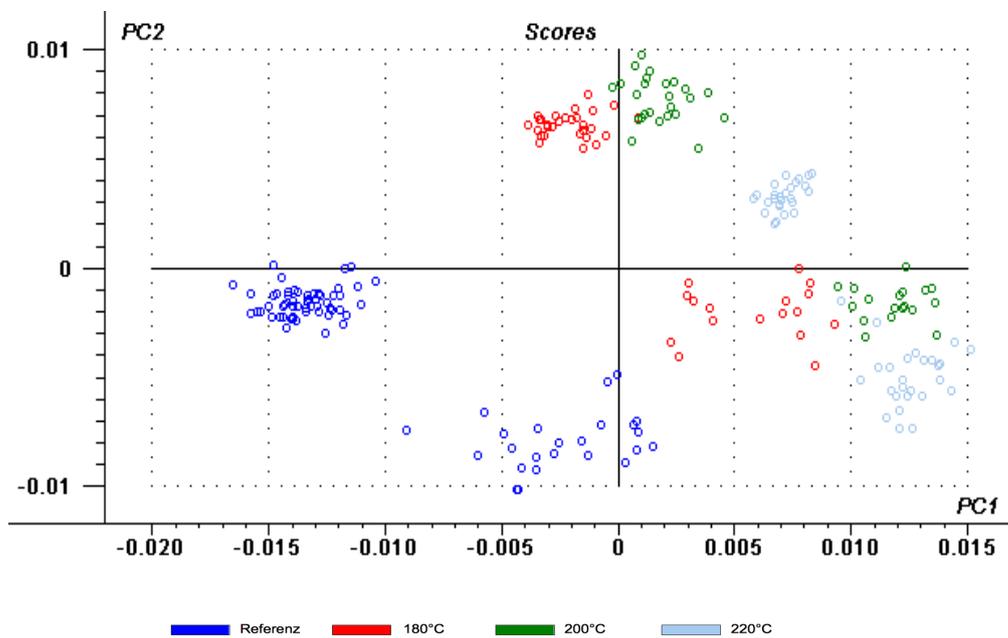
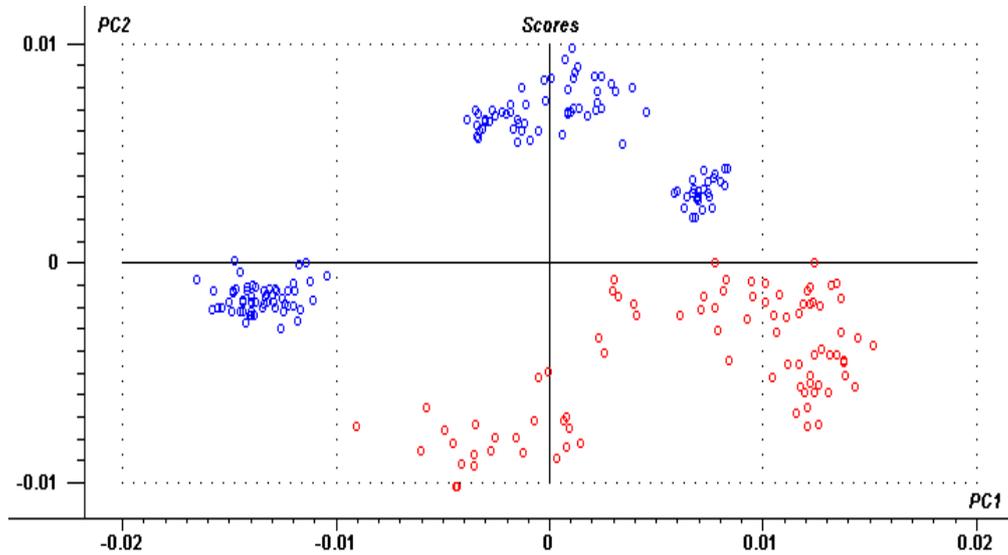


Abbildung 5.32: Gruppenbildung der Buchenspektren im Scoreplot nach Behandlungscharge (oben) und nach Behandlungsintensität (unten)

Tabelle 5.4: Überblick über die Kalibrations- und Validierungsmodelle von NIR-Spektren des Radialschnittes von thermisch modifizierten und unbehandelten Buchen-, Fichten- und Eschenbiegeproben für den Elastizitätsmodul

PCs			Proben		r_{cal}^2	RMSEC	SEC/P	RPD	SEC/P [%Mittelwert]
Esche-radial									
TMT/Ref.	1.Abl	10	Cal	184	0,82	711	713	2,35	4,63
			Val	86	0,79	713	718	2,12	4,76
Referenz	2.Abl	6	Cal	44	0,89	440	445	3,04	3,08
			Val	23	0,74	796	709	2,20	4,78
TMT	1.Abl	8	Cal	140	0,81	713	715	2,24	4,54
			Val	63	0,77	766	768	1,97	5,06
Fichte-radial									
TMT/Ref.	2.Abl	7	Cal	183	0,84	833	834	2,51	7,38
			Val	88	0,66	1074	1077	1,73	9,60
Referenz	2.Abl	7	Cal	56	0,98	387	391	6,75	3,39
			Val	25	0,68	921	938	1,67	8,61
TMT	keine	10	Cal	128	0,75	909	912	2,00	8,15
			Val	62	0,75	982	990	1,99	8,72
Buche-radial									
TMT/Ref.	1.Abl	7	Cal	216	0,50	1024	1025	1,41	7,23
			Val	106	0,47	1043	979	1,39	6,96
Referenz	2.Abl	6	Cal	78	0,72	589	592	1,90	4,37
			Val	34	0,36	904	864	1,32	6,44
TMT	1.Abl	8	Cal	134	0,59	955	959	1,55	6,59
			Val	66	0,38	1059	1062	1,27	7,38

Hinsichtlich des SEC/P zeigen die Modelle der Eschenproben durchweg die besten Ergebnisse. Der Standardfehler der Kalibration und der Validierung liegt bei allen Modellen unter 800 N/mm^2 . Der SEC der Kalibrationsmodelle ist stets niedriger als der SEP der entsprechenden Validierungsmodelle. Ein Vergleich mit der Standardabweichung der Messwerte (Y-Matrix) zeigt, dass der SEC/P bei allen Holzarten und Datensätzen größer ist als die Standardabweichung. Bei Esche und Fichte ist das Verhältnis aus SEC/P zur Standardabweichung bei allen Kalibrationsmodellen >2 . Bei den Validierungsmodellen reicht die Bandbreite von 1,67 - 2,20. Bei den Modellen der Buchenproben beträgt das Verhältnis 1,41 - 1,90 (Kalibration) bzw. 1,27 - 1,39. Vergleicht man den Standardfehler mit dem Mittelwert der Messwerte des Elastizitätsmoduls, liegt der Standardfehler in allen Fällen unter 10 % des Mittelwertes. Bei den Modellen der Eschenproben entspricht der Standardfehler mit einer Ausnahme (TMT_{Val}) weniger als 5 % des Mittelwertes.

Die Bestimmtheitsmaße der Modelle der Fichten- und Eschenproben sind vergleichbar mit den Werten von Schimleck et al. (2005) und Kelley et al. (2004b) für unbehandelte Proben von *Pinus taeda*. Sie zeigten einen Zusammenhang zwischen NIR-Spektren des Radialschnittes (2. Ableitung, PC 3) und dem Elastizitätsmodul mit r^2 von 0,82 (Kal.) bzw. 0,77 (Val.). Die Standardfehler sind für die hier berechneten Modelle für alle Datensätze niedriger. Dies liegt an der höheren Standardabweichung der Meßwerte bei Schimleck et al. (2005). Das Verhältnis SEP/C zu SDD liegt in der gleichen Größenordnung wie von Schimleck et al. (2005) berichtet. Die r^2 -Werte der Modelle der Buchenproben sind niedriger und das Verhältnis von SEP/C zu SDD ist niedriger als bei Schimleck et al. (2005). Vergleicht man das Verhältnis des Vorhersagefehlers zum Mittelwert mit den Ergebnissen von Schimleck et al. (2005) und Kelley et al. (2004b) zeigt sich, dass die Fehler aller hier gezeigten Modelle prozentual geringer ausfallen.

5.4.4 PLSR-Modelle für die Biegefestigkeit

Der Zusammenhang zwischen den NIR-Spektren des Radialschnittes und der Biegefestigkeit der untersuchten Proben war in den meisten Fällen stark schwankend. Es wurden Bestimmtheitsmaße zwischen 0,38 und 0,99 für die Kalibrationsmodelle ermittelt (Tabelle 5.5). Häufig wiesen die Spektren der 2. Ableitung den stärksten Zusammenhang auf. Die Modelle der TMT/Referenz-Proben zeigen ähnliche Parameter. Das Bestimmtheitsmaß der Kalibrationen reicht von 0,56 (Fichte) bis 0,62 (Esche), das der Validierung von 0,43 (Fichte) bis 0,55 (Esche). Der Standardfehler bei der Fichte und der Esche ist mit 13 N/mm^2 gleich. Bei der Validierung ist ein geringer Unterschied festzustellen (12 N/mm^2 bzw. 14 N/mm^2). Bei der Buche liegen sie ein wenig höher (16 N/mm^2 bzw. 17 N/mm^2). Betrachtet man das prozentuale Verhältnis zum Mittelwert der Messwerte, ist der SEP bei der Esche mit 18 % und

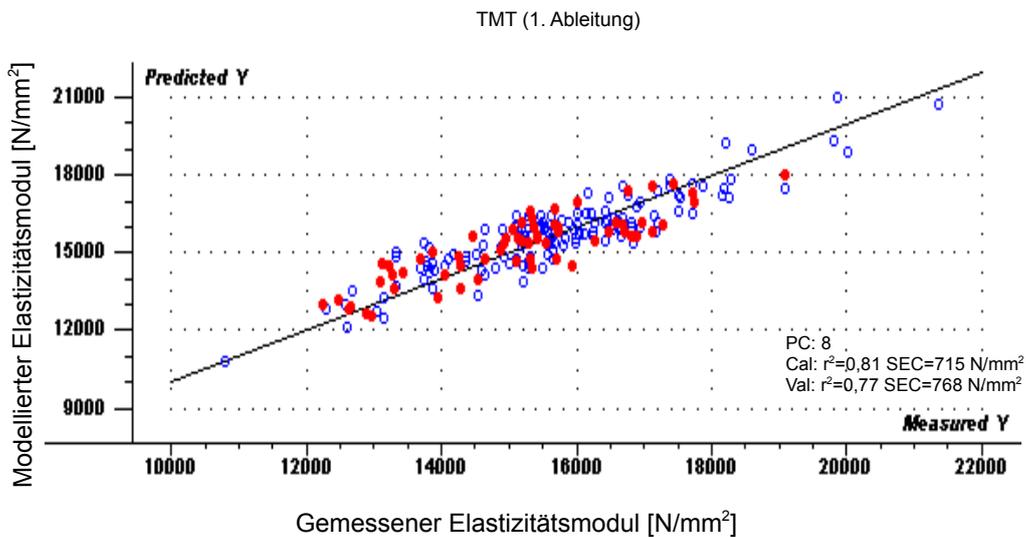
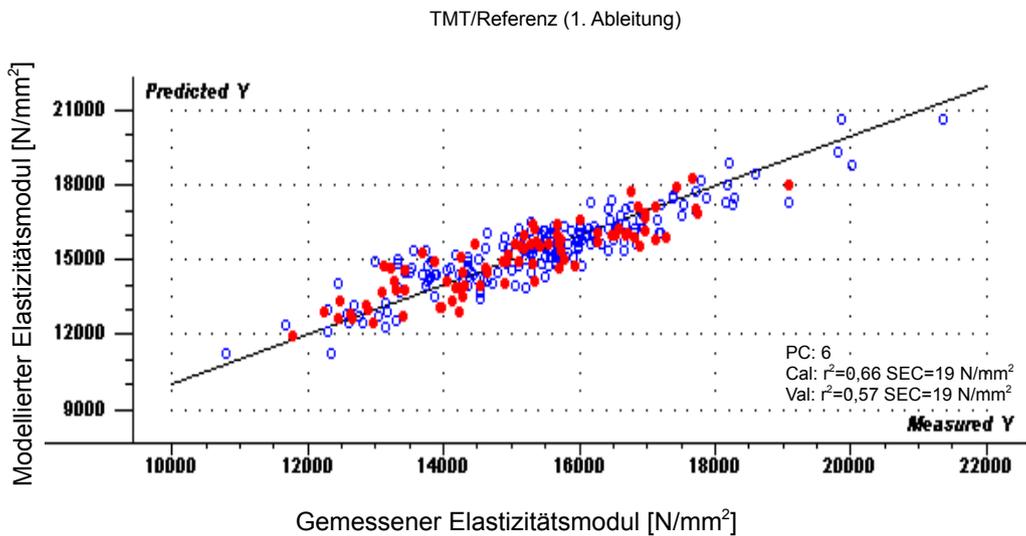
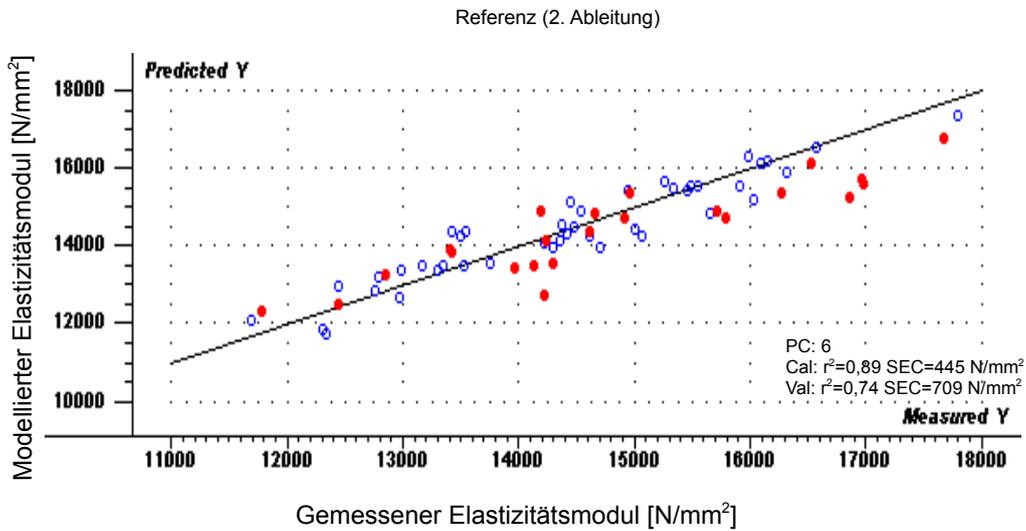


Abbildung 5.33: Gemessener und modellierter Elastizitätsmodul der Eschenproben (blau - Kalibrationsproben, rot - Validierungsproben)

20 % größer als bei der Buche mit 13 % und 14 %. Die Modelle der Eschen- und Fichtenreferenzproben zeigen einen sehr guten Zusammenhang zwischen den Spektren und der Biegefestigkeit ($r^2 > 0,92$). Die Buche zeigt hier einen sehr schlechten Zusammenhang ($r^2 = 0,38$) bei Verwendung der Rohspektren. Die 2. Ableitung, wie bei der Esche und der Fichte, läßt keinen befriedigend starken Zusammenhang erkennen ($r^2 = 0,18$, $SEC = 10 \text{ N/mm}^2$, PC 1). Ein Vergleich mit einer höheren Hauptkomponentenzahl als von der Software vorgeschlagen, bringt zwar ein verbessertes r^2 von 0,86 bei 9 verwendeten Hauptkomponenten, aber ein negatives Bestimmtheitsmaß für die Validierung. Dies würde bedeuten, dass die nicht erklärte Streuung des Validierungsmodells größer ist als die Gesamtstreuung, und damit das Gesamtmodell von sehr schlechter Qualität. Der Datensatz der Referenzproben der Buche ist der einzige, der derart schlechte Zusammenhänge liefert. Die Buchen-TMT-Proben zeigen mit einem r^2 von 0,66 einen befriedigenden Zusammenhang. Ferner ist festzustellen, dass das Ergebnis beider zusammen (TMT/Referenz) zu befriedigenden Ergebnissen führt ($r^2 = 0,62$).

Kelley et al. (2004a) berichten, dass sich die Biegefestigkeit von nicht modifizierten Kiefernproben besser modellieren ließ als der Elastizitätsmodul. Dies ist überraschend, da der Elastizitätsmodul und die Biegefestigkeit stark von Größen wie der Dichte, Faserorientierung und Holzzusammensetzung abhängen. Der Zusammenhang zwischen der Dichte und NIR-Spektren wurde bereits in Kapitel 5.4.2 erläutert. Es wurde auch ein Zusammenhang zwischen NIR-Spektren und Mikrofibrillenwinkel (Schimleck et al. 2001) und der chemischen Zusammensetzung von Holz nachgewiesen (Yeh et al. 2004; Poke et al. 2004; Yeh et al. 2005; Alves et al. 2006; Yamada et al. 2006; Poke und Raymond 2006). Die Biegefestigkeit wird bei Proben mit Konstruktionsabmessungen zusätzlich stark durch Defekte wie Äste oder Risse beeinflusst. Nach einer thermischen Modifizierung treten bei Holz Schäden in der Zellwandstruktur und Mikrorisse auf (Fengel 1968). Bislang gibt es keine Untersuchung, die belegt, ob ein Zusammenhang zwischen NIR-Spektren und Schäden der Zellwandstruktur besteht. Da aber die Morphologie der Materialoberfläche einen Einfluss hat (Tsuchikawa et al. 1996), kann angenommen werden, dass sich Mikrorisse auf die NIR-Spektren auswirken und erfasst werden.

Die Modelle für die TMT/Referenz- und die TMT-Proben zeigen, dass die statistischen Werte wie r^2 und SEP mit den von Kelley et al. (2004a;b) und Schimleck et al. (2005) berichteten Ergebnissen für nicht modifizierte Proben verschiedener Holzarten im Einklang stehen. Die Eschen- und die Fichtenreferenzspektren zeigen zwar bessere Werte für die Kalibrationsmodelle, aber gleichzeitig größere Unterschiede zwischen Kalibrierung und Validierung, was auf ein „overfitting“ schließen läßt. Ausgeglichenere Modelle, wie bei den unbearbeiteten Spektren der Fichtenreferenzproben ($r_{cal}^2 = 0,85$, $SEC = 6 \text{ N/mm}^2$, $r_{val}^2 = 0,65$, $SEP = 6 \text{ N/mm}^2$, PC 6) oder den normierten Spektren der Esche ($r_{cal}^2 = 0,80$, $SEC = 6 \text{ N/mm}^2$, $r_{val}^2 = 0,83$, $SEP = 4 \text{ N/mm}^2$,

PC 10), zeigen gute Vorhersagequalitäten und sind, trotz geringerer erklärter Varianz, wegen ihrer Robustheit vorzuziehen. Vergleicht man diese Modelle mit denen, die die thermisch modifizierten Proben enthalten, erkennt man eine Überlegenheit hinsichtlich des höheren r^2 und der niedrigeren Fehlerwerte der Modelle, die nur die Referenzproben enthalten. Dennoch kann festgestellt werden, dass der Zusammenhang zwischen den gemessenen NIR-Spektren des Radialschnittes von thermisch modifizierten Holzproben und der Biegefestigkeit vorhanden ist und immer noch befriedigende Vorhersagen getroffen werden können.

Einzig die Modelle der Buchenreferenzproben bilden eine Ausnahme. Obwohl die Modelle der Datensätze mit den thermisch modifizierten Proben der Buche (TMT/Referenz und TMT) im Gegensatz zum Elastizitätsmodul qualitativ zwischen den Modellen der Esche und der Fichte liegen, zeigen die Modelle für die Referenzproben eine sehr schlechte Korrelation ($r^2 < 0,40$). Dies gilt für die Spektren des Radial- und des Tangentialschnitts. Bei den Spektren des Tangentialschnitts der Fichten- und Eschenproben ergeben sich die besten Ergebnisse für die Referenzproben (Anhang B.2). Ein Vergleich mit den Modellen der radial gemessenen Spektren zeigt, dass einige Kalibrationsmodelle von vergleichbarer Qualität sind. Häufig sind jedoch die Validierungsmodelle schlechter als bei den Modellen der Spektren des Radialschnittes. Lediglich bei den TMT/Referenzproben der Buche sind sowohl die Kalibrations- als auch die Validierungsmodelle vergleichbar.

5.4.5 PLSR-Modelle für die Ausgleichsfeuchte bei Normklima

Die Probensätze, die für die Modellierung des Feuchtegehaltes verwendet wurden, wurden wegen der Verteilung des Feuchtegehaltes nochmals unterteilt (siehe Kapitel 5.3). Werden alle Proben in einem Modell verwendet, ergibt sich eine Verteilung wie in Abbildung 5.35 dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß beträgt sowohl für die Kalibration als auch für die Validierung $> 0,90$. Die Standardfehler liegen im Bereich von 0,29 % bis 0,73 %.

Man kann eine deutliche Gruppenbildung erkennen, die die Behandlungsintensität und die damit veränderte Holzausgleichsfeuchte widerspiegelt. Bei den Fichtenproben sind Untergruppen bei den thermisch modifizierten Proben erkennbar. Ähnliche Struktur zeigt sich bei den thermisch modifizierten Eschenproben. Sowohl bei der Fichte als auch bei der Esche ergibt sich ein Bereich um ca. 5 %, der durch keine Proben beschrieben wird. Zwischen den thermisch modifizierten und den unbehandelten Referenzproben zeigt sich ein Bereich ab ca. 7,5 %, der nicht durch Proben beschrieben ist. In der Literatur werden zwar Modelle beschrieben, die solche nicht beschriebenen Bereiche aufweisen, z. B. in Stefke et al. (2008). Williams und Norris (2001) weisen jedoch auf irreführende Ergebnisse solcher Verteilungen hin, die zu

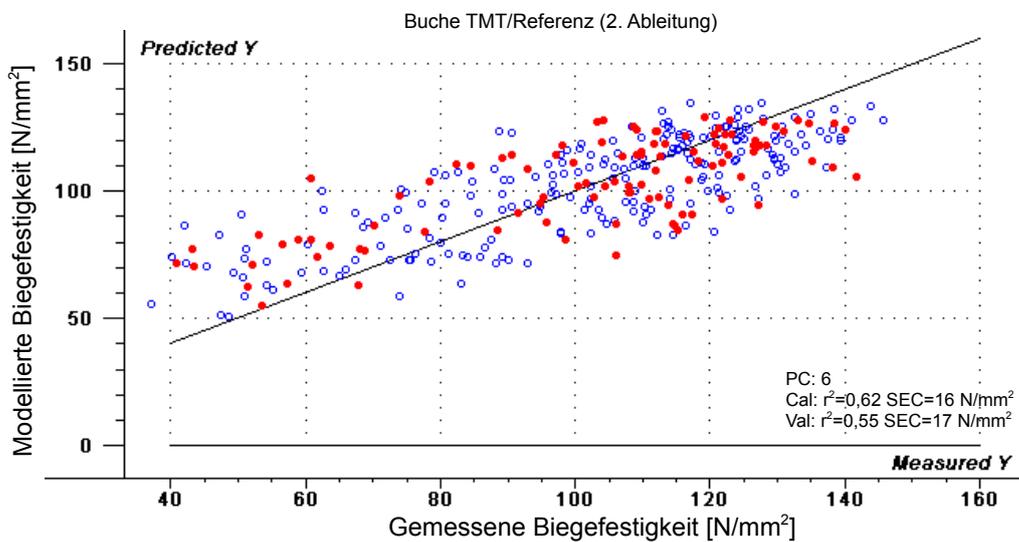
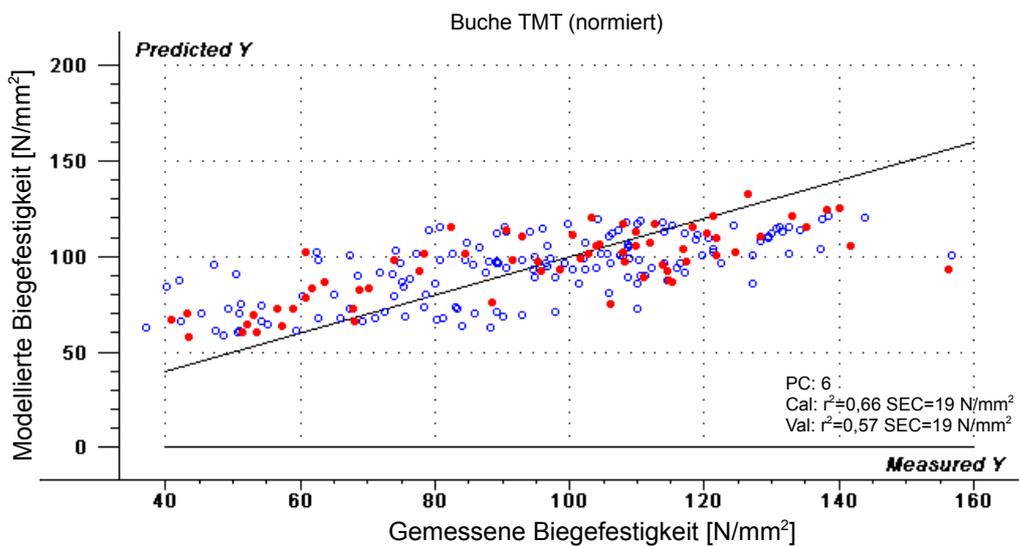


Abbildung 5.34: Gemessene und modellierte Biegefestigkeit der TMT-Proben von Buche (oben) und Esche (unten) (blau - Kalibrationsproben, rot - Validierungsproben)

Tabelle 5.5: Überblick über die Kalibrations- und Validierungsmodelle von NIR-Spektren des Radialschnittes von thermisch modifizierten und unbehandelten Buchen-, Fichten- und Eschenbiegeproben für die Biegefestigkeit

		PCs	Proben	r_{cal}^2	RMSEC	SEC/P	RPD	SEC/P [%Mittelwert]	
Esche-radial									
TMT/Ref.	keine	10	Cal	186	0,61	13	13	1,40	10,73
			Val	86	0,51	12	12	1,63	10,69
Referenz	2.Abl	6	Cal	44	0,92	3	3	3,51	3,03
			Val	23	0,66	7	7	1,57	5,47
TMT	2.Abl	8	Cal	141	0,74	11	11	1,94	9,92
			Val	63	0,27	16	16	1,19	14,16
Fichte-radial									
TMT/Ref.	2.Abl	6	Cal	186	0,56	13	13	1,51	18,13
			Val	88	0,43	14	14	1,33	19,70
Referenz	2.Abl	8	Cal	55	0,99	2	2	8,30	2,22
			Val	24	0,59	6	6	1,52	8,09
TMT	2.Abl	5	Cal	128	0,52	14	14	1,44	21,01
			Val	62	0,46	15	16	1,36	22,48
Buche-radial									
TMT/Ref.	2.Abl	6	Cal	217	0,62	15	16	0,72	13,00
			Val	106	0,55	17	17	0,62	14,31
Referenz	keine	9	Cal	76	0,38	9	9	2,82	8,67
			Val	34	0,16	10	10	2,63	9,32
TMT	normiert	6	Cal	135	0,66	19	19	1,34	20,56
			Val	71	0,57	19	19	1,52	19,72

hohen Korrelationsergebnissen führen können, während innerhalb der Gruppen die Korrelation wesentlich geringer sein kann.

Die Regressionsergebnisse der einzelnen Gruppen bestätigen diese Aussage, wobei sich für die verschiedenen Holzarten ein differenziertes Bild ergibt. Bei den Eschenproben lassen sich gute Kalibrationsmodelle mit r^2 -Werten von 0,76 bis 0,87 bilden, allerdings zeigen die Validierungsmodelle nur r^2 -Werte von 0,49 bis 0,64. Bei der Fichte reichen die Bestimmtheitsmaße der Kalibrationsmodelle von 0,35 bis 0,70 und die der Validierungsmodelle von 0,28 bis 0,66. Weder die radial noch die tangential gemessenen Spektren der Fichtenreferenzproben zeigen eine hohe Korrelation mit dem Feuchtegehalt. Auch das Verhältnis von Standardfehler zu Standardabweichung ist bei den Fichtenreferenzproben mit 1,25 bzw. 1,19 niedriger als bei den thermisch modifizierten Proben der Probensätze TMT F1 und TMT F2. Bei den Buchenproben hingegen zeigt sich eine gute bis sehr gute Korrelation zwischen den NIR-Spektren und dem Feuchtegehalt ($r_{cal}^2 \geq 0,95$, $r_{val}^2 \geq 0,83$). Allerdings werden mehr Hauptkomponenten zur Modellbildung verwendet als bei den anderen Holzarten. Trotzdem ist der prozentuale Fehler bei den Buchenproben (3,89 % bis 8,88 %) meist größer als bei den Modellen der Eschen- (1,19 % bis 4,74 %) und einem Teil der Fichtenproben (2,91 % bis 6,54 %). Hinsichtlich des Standardfehlers gleichen sich die Werte bei den Modellen der Fichten- und Buchenproben. Da die Standardabweichung bei den Fichtenproben jedoch größer ist, ist das Verhältnis SEC(P) zu SDD für die Modelle der Buchenproben höher. Die Werte der Modelle der Fichten- und Eschenproben sind vergleichbar, wobei der Unterschied bei den Referenzproben groß ist. Dies hängt mit den größeren Standardfehlern der Modelle der Fichtenreferenzproben zusammen, in denen sich die geringere Vorhersagekraft der Modelle neben dem niedrigen Bestimmtheitsmaß äußert. Dies ist überraschend, da NIR-Spektren, insbesondere in den Bereichen von 5200 und 7000 cm^{-1} (1. bzw. 2. Oberschwingung von OH-Gruppen), sehr sensibel auf Feuchte reagieren. Hoffmeyer und Pedersen (1995) fanden eine sehr hohe Korrelation zwischen den Feuchtegehalten von Fichtenproben und NIR-Spektren ($r_{val}^2 > 0,99$, SEP von 0,35 % bis 0,49 %, 4 bis 8 PCs). Die Bandbreite der analysierten Holzfeuchtwerte reichte dabei von 0 bis ca. 27 %. Das Spektrum der hier untersuchten Fichtenreferenzproben reichte von 11,8 % bis 13,8 %. Im übrigen wiesen die Proben von Hoffmeyer und Pedersen (1995) mehrere Gruppen und nicht beschriebene Bereiche auf. Daher sind diese Ergebnisse am ehesten mit den Ergebnissen der TMT/Referenz-Proben zu vergleichen, wo die Bandbreite der Daten von ca. 3 % bis 14 % reicht. Hierbei zeigt sich, dass die Ergebnisse hinsichtlich des Bestimmtheitsmaßes und der Standardfehler vergleichbar sind. Die Standardfehler der Eschenproben, der TMT F2-Proben und der Buchenreferenzproben zeigen geringere Standardfehler, was durch die geringere Variation der Werte bedingt sein kann. Defo et al. (2007) berichten über gute Korrelation zwischen NIR-Spektren und dem Feuchtegehalt von Eichen-

proben über Fasersättigung zwischen 70 % und 100 % mit einem Verhältnis von SEC(P) zu SDD um ca. 2,70. Die entsprechenden Verhältnisse der ebenfalls ringporigen Esche liegen bei den unbehandelten und thermisch modifizierten Proben stets höher, wobei sich die hier gemessenen Werte unterhalb des Fasersättigungspunktes befinden. Esteves und Pereira (2008) fanden Bestimmtheitsmaße von 0,78 bis 0,95 und Standardfehler von 0,26 % bis 0,45 % für den Ausgleichsfeuchtegehalt von thermisch modifizierten Proben von *Pinus pinaster* und *Eucalyptus globulus*.

Hoffmeyer und Pedersen (1995) trafen keine Aussagen über die Statistik der einzelnen Untergruppen. Daher können die Ergebnisse der Modelle der Fichtenreferenzproben nicht näher verglichen werden. Eine Überprüfung der gemessenen Holzfeuchtwerte ergab keinen Hinweis auf eine mögliche Fehlerquelle. Zudem wurde die Holzfeuchte der Referenzproben und der thermisch modifizierten Proben gemeinsam bestimmt. Da die Modelle der thermisch modifizierten Proben bessere Ergebnisse liefern, die meist mit denen der Eschenproben verglichen werden können, weist nichts auf einen systematischen Fehler bei der Bestimmung der Holzfeuchte hin. Auch die Spektren liefern keinen Aufschluss über Unregelmäßigkeiten bei den Messungen. Wie auch die Holzfeuchte wurden die Spektren der unbehandelten und modifizierten Fichtenproben gemeinsam bestimmt. Generell könnten größere Schwankungen des Klimas während der Messungen einen Einfluss ausüben. Während der Messungen wurden jedoch keine Klimaänderungen wahrgenommen.

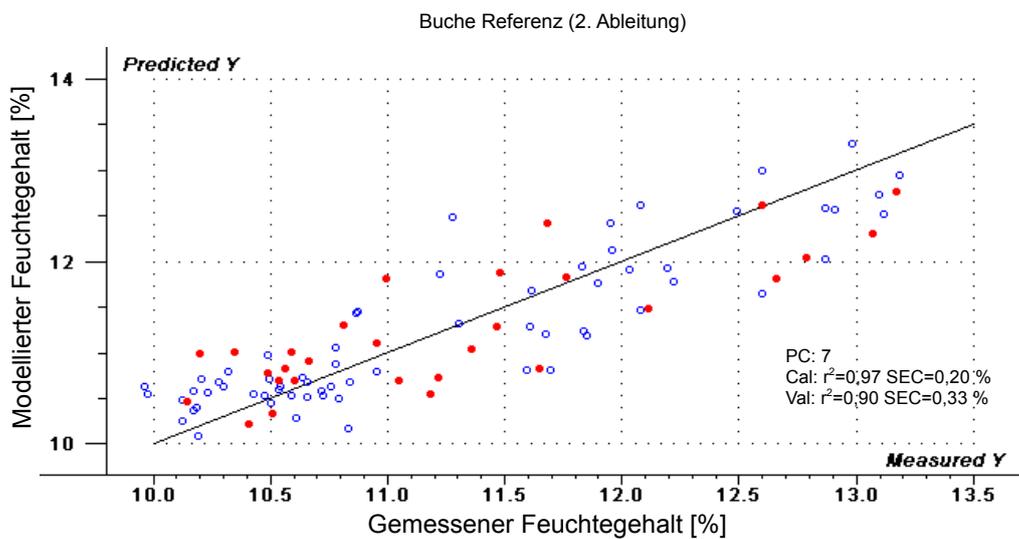
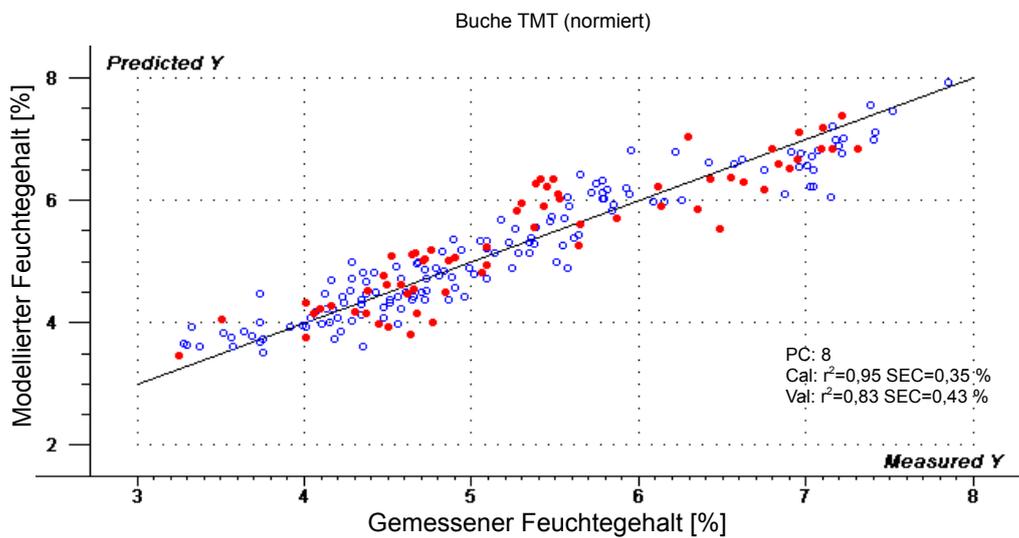
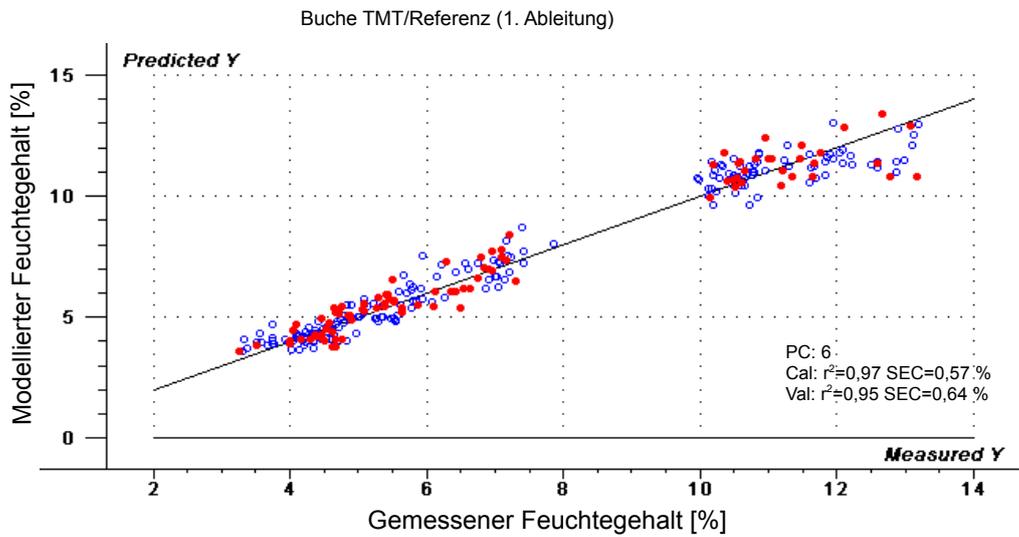


Abbildung 5.35: Gemessene und modellierte Holzfeuchte der Buchenproben (blau - Kalibrationsproben, rot - Validierungsproben)

Tabelle 5.6: Überblick über die Kalibrations- und Validierungsmodelle von NIR-Spektren des Radialschnittes von thermisch modifizierten und unbehandelten Buchen-, Fichten- und Eschenbiegeproben für die Ausgleichsfeuchte

		PCs		Proben	r_{cal}^2	RMSEC	SEC/P	RPD	SEC/P [%Mittelwert]
Esche-radial									
TMT/Referenz	2.Abl	3	Cal	186	1,00	0,29	0,29	9,09	4,74
			Val	86	0,99	0,29	0,28	10,00	4,36
TMT (200 °C, 220 °C)	keine	6	Cal	97	0,87	0,08	0,08	1,83	2,02
			Val	40	0,60	0,10	0,10	2,41	2,31
TMT (180 °C)	SNV	2	Cal	42	0,76	0,15	0,15	2,05	2,50
			Val	22	0,64	0,14	0,14	1,43	2,28
Referenz	normiert	6	Cal	45	0,83	0,12	0,13	2,44	1,19
			Val	21	0,49	0,19	0,18	1,48	1,71
Fichte-radial									
TMT/Referenz	2.Abl	2	Cal	185	0,99	0,43	0,41	8,33	5,50
			Val	86	0,98	0,49	0,49	7,14	6,27
TMT (220 °C)	2.Abl	3	Cal	97	0,65	0,17	0,17	1,71	4,28
			Val	40	0,66	0,21	0,21	1,72	5,20
TMT (180 °C, 200 °C)	normiert	2	Cal	38	0,70	0,34	0,34	1,84	5,15
			Val	22	0,53	0,42	0,43	1,49	6,54
Referenz	2.Abl	3	Cal	45	0,35	0,35	0,35	1,25	2,72
			Val	25	0,28	0,37	0,37	1,19	2,91
Buche-radial									
TMT/Referenz	1.Abl	6	Cal	185	0,97	0,57	0,57	5,41	7,79
			Val	93	0,95	0,63	0,64	4,55	8,88
TMT	normiert	8	Cal	75	0,95	0,34	0,35	3,23	6,68
			Val	34	0,83	0,43	0,43	2,40	8,09
Referenz	2.Abl	7	Cal	136	0,97	0,20	0,20	5,58	3,89
			Val	69	0,90	0,33	0,33	3,16	6,15

5.4.6 Zwischenfazit der quantitativen Spektrenauswertung

Die Ergebnisse der PLSR-Modelle zeigen, dass unterschiedliche Zusammenhänge zwischen den gemessenen Parametern und den NIR-Spektren bestehen. Die Korrelation hängt stark von der Zusammensetzung der Probensätze, der mathematischen Bearbeitung der Spektren und der Messmethode (radial bzw. tangential) ab. Generell zeigen die auf dem Radialschnitt gemessenen Spektren die robusteren Modelle. Bei den auf dem Tangentialschnitt gemessenen Spektren ergeben sich teilweise gute bis sehr gute Kalibrationen, die zugehörigen Validierungsmodelle sind aber häufig unzureichend. Daher ist eine Messung auf dem Radialschnitt meist zu bevorzugen, da hier die Holzzusammensetzung repräsentativer erfasst wird als auf dem Tangentialschnitt. Dort wirken sich Dichteunterschiede zwischen Früh- und Spätholz stärker auf die Messungen aus als auf dem Radialschnitt. Bei der Modellierung mit NIR-Spektren des Radialschnittes zeigten sich für die Roh- und Darrdichte Bestimmtheitsmaße zwischen 0,67 und 0,95 für die Kalibrations- und zwischen 0,54 und 0,72 für die Validierungsmodelle. Der SEC variierte zwischen $0,01 \text{ g/cm}^3$ und $0,03 \text{ g/cm}^3$; der SEP zwischen $0,01 \text{ g/cm}^3$ und $0,04 \text{ g/cm}^3$. Das Verhältnis von SEC(P) zur Standardabweichung betrug bis auf einen Fall mindestens 1,5. Bei der Modellierung des Elastizitätsmoduls wurden r^2 -Werte von 0,38 bis 0,98 ermittelt. Für die Eschen- und Fichtenproben lag das Bestimmtheitsmaß stets über 0,65. Bei den Buchenproben zeigen sich etwas geringere Werte, was mit der Zusammensetzung des Probensatzes im Zusammenhang stehen dürfte. Der SEP der Eschenproben und Fichtenproben lag zwischen 713 N/mm^2 und 1077 N/mm^2 . Der SEP der Buchenproben zwischen 864 N/mm^2 und 979 N/mm^2 . Die Biegefestigkeit konnte mit einem Bestimmtheitsmaß zwischen 0,16 und 0,99 beschrieben werden. Der SEP reichte von 2 N/mm^2 bis 19 N/mm^2 . Hinsichtlich des SEC bzw. SEP weisen die Probensätze mit thermisch modifizierten Proben höhere Werte auf. Dies liegt zumeist an der größeren Bandbreite an Messwerten im Vergleich zu den Referenzproben. Bei der Vorhersage der Ausgleichsfeuchte ergibt sich ein ambivalentes Bild. Die Betrachtung aller Proben einer Holzart, ergibt Korrelationen über 0,90 und ein hohes Verhältnis von Standardfehler zur Standardabweichung der gemessenen Werte. Die Tatsache, dass einige Bereiche innerhalb des Modells nicht durch Proben beschrieben sind, schränkt dieses Ergebnis ein. Die Betrachtung der entsprechenden Untergruppen getrennt, ergibt Korrelationen zwischen 0,28 und 0,95. Einige Modelle für die Referenzproben der Fichte verhalten sich ungewöhnlich. Die Ursache hierfür konnte nicht abschließend geklärt werden. Die Ergebnisse der thermisch modifizierten Proben unterscheiden sich in den meisten Fällen nicht stark von den Ergebnissen der Referenzproben. Für alle Holzarten ergaben sich für die gemischten Probensätze in den meisten Fällen Ergebnisse, die eventuelle schlechte Ergebnisse der einzelnen Gruppen zumindest teilweise kompensierten. Dies spricht dafür, dass kombinierte Probensätze zur Erstellung von zuverlässigen PLSR-Modellen geeig-

net sind. Durch die erhöhte spektrale Variation und die größere Bandbreite an Messwerten erhöht sich allerdings der absolute und häufig auch der relative Vorhersagefehler im Vergleich zu Probensätzen, die nur unmodifizierte Proben enthalten. In den meisten Fällen bedeutet die Hinzunahme unbehandelter Proben keinen Nachteil im Vergleich zu den Modellen, die von den thermisch modifizierten Proben gebildet wurden.

Hinsichtlich der mathematischen Bearbeitung der Spektren kann keine allgemeingültige Empfehlung gegeben werden. Besonders häufig ergaben sich allerdings bei den 1. und 2. Ableitungen der Spektren die besten Modellierungsergebnisse, wobei in vielen Fällen auch weniger Hauptkomponenten verwendet wurden. In Einzelfällen erwies sich eine Vektornormierung oder gar keine Bearbeitung als am besten.

Insgesamt legen die Ergebnisse den Schluss nahe, dass die NIR-Spektroskopie als Grundlage für eine Qualitätssortierung von TMT hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften genutzt werden kann. Die NIR-Modelle bieten den Vorteil, dass die Bestimmtheitsmaße für die Biegefestigkeit meist höher sind als dies für den Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit der Fall ist. Thermisch modifiziertes Holz könnte demnach durch eine Sortierung nach der Behandlung in Festigkeitsklassen sortiert werden. Um dies letztendlich zu klären, besteht aber noch die Notwendigkeit die Ergebnisse an Proben in Schnittholzdimensionen zu bestätigen. Da sowohl die NIR-Spektroskopie als auch die Farbmessung prozessfähig sind und über einem Förderband installiert werden können, ist eine gleichzeitige Sortierung nach Farbklassen denkbar. Um letztendlich die Machbarkeit einer solchen Festigkeitssortierung zu beurteilen, sind weitere Versuche mit Prozessgeräten nötig. Weiter bietet es sich an, den Zusammenhang zwischen der dynamischen Festigkeit und den NIR-Spektren zu untersuchen, weil die Schlagbiegefestigkeit durch eine Hitzebehandlung stärker beeinflusst wird als die Biegefestigkeit.

5.5 Ergebnisse und Diskussion der qualitativen Spektrenauswertung

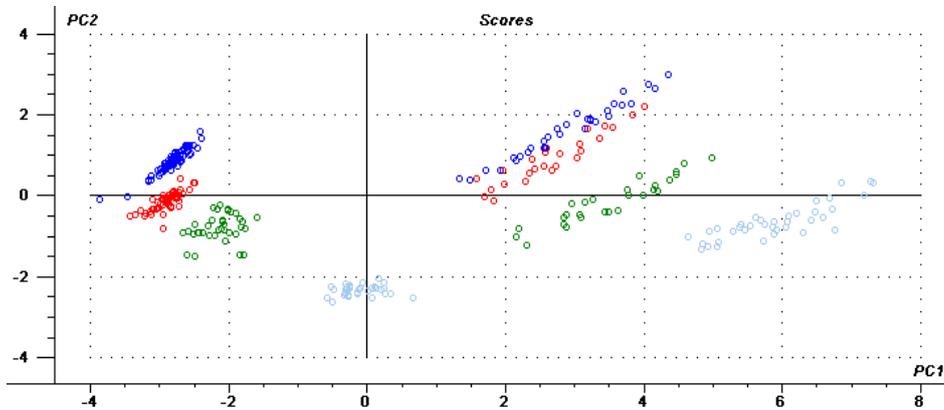
Zur qualitativen Untersuchung der NIR-Spektren, wurde eine Hauptkomponentenanalyse zur Feststellung einer durch die Behandlungsintensitäten verursachten Gruppenbildung durchgeführt. In einem weiteren Schritt wurden die Probensätze in ein Trainings- und ein Testset geteilt. Mit den Spektren des Trainingssets wurden PCA-Modelle für die einzelnen Behandlungsintensitäten (Klassen) erstellt und anschließend die nicht in der Trainingsphase verwendeten Spektren klassifiziert. Die Ergebnisse wurden mit den bekannten Klassen verglichen.

5.5.1 Hauptkomponentenanalyse

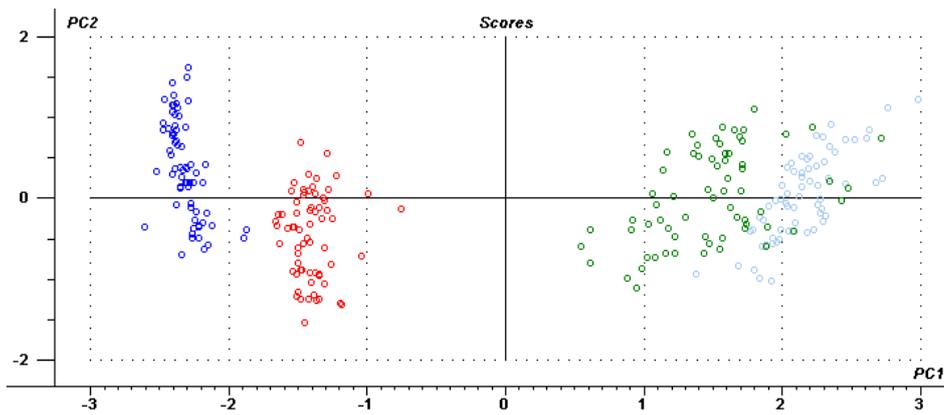
In Abbildung 5.36 sind die Scoreplots der ersten (PC1) und zweiten (PC2) Hauptkomponenten der PCA-Modelle der unbearbeiteten NIR-Spektren aller drei untersuchten Holzarten dargestellt. Die einzelnen Behandlungsklassen sind farblich gekennzeichnet. Bei allen drei Modellen bilden die Projektionen der NIR-Spektren vier Gruppen, die den Behandlungsstufen entsprechen und die sich zum Teil in der Größe unterscheiden. In einzelnen Fällen bei der Fichte und der Esche überlappen sich zwei Gruppen teilweise. Insgesamt werden bei der Buche mit PC1 (88 %) und PC2 (11 %) 99 % der Gesamtvarianz von X (NIR-Spektren) erklärt. Bei der Fichte und der Esche liegt der Wert mit 98 % (PC1 84 %, PC2 14 %) und 100 % (PC1 90%, PC2 10 %) nahezu gleich. Bei den PCA-Modellen der tangential gemessenen Spektren ergaben sich für die einzelnen Hauptkomponenten ähnliche Werte.

Bei der Buche ist eine Gruppenbildung zu erkennen, wie dies bereits bei der PLSR (Kapitel 5.4) beschrieben wurde. Die klare Trennung der Gruppen der beiden Buchenprobensätze ist aber nur bei den Spektren des Radialschnittes zu beobachten. Bei den Spektren des Tangentialschnittes ist zwar auch eine Untergruppenbildung zu erkennen, allerdings liegen die Gruppen der einzelnen Behandlungsklassen nahe zusammen und überlagern sich größtenteils (Abbildung 5.37). Eine Überlagerung der gleichen Behandlungsintensität ist in Abbildung 5.36a nicht zu beobachten. Wie bereits in Kapitel 5.4 kurz erläutert könnte dies auf unterschiedliche Standorte zurückzuführen sein. Die Bretter der zuerst behandelten Charge stammen aus Stämmen, die in der Region Oberösterreich-Steiermark geerntet wurden. Die beiden Stämme, aus denen die Bretter der zweiten Charge geschnitten wurden, wurden aus dem Handel bezogen, weil die Stämme keinen Rotkern aufweisen sollten. Die genaue Herkunft jener beiden Stämme kann nicht genau nachvollzogen werden. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass sie aus einer anderen Region stammen,

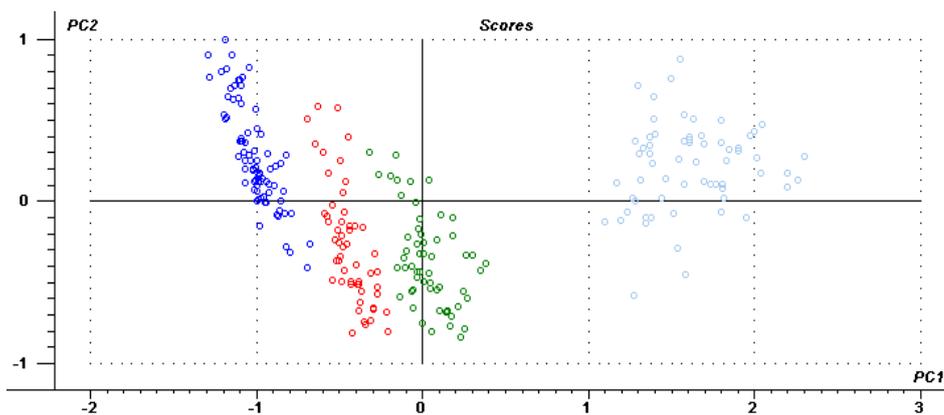
a) Buche



b) Esche



c) Fichte



■ Referenz ■ 180°C ■ 200°C ■ 220°C

Abbildung 5.36: Scoreplots von PC1 und PC2 einer PCA der NIR-Spektren ($10000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) des Radialschnittes von thermisch modifizierten und nicht modifizierten Biegeproben von Buche, Esche und Fichte

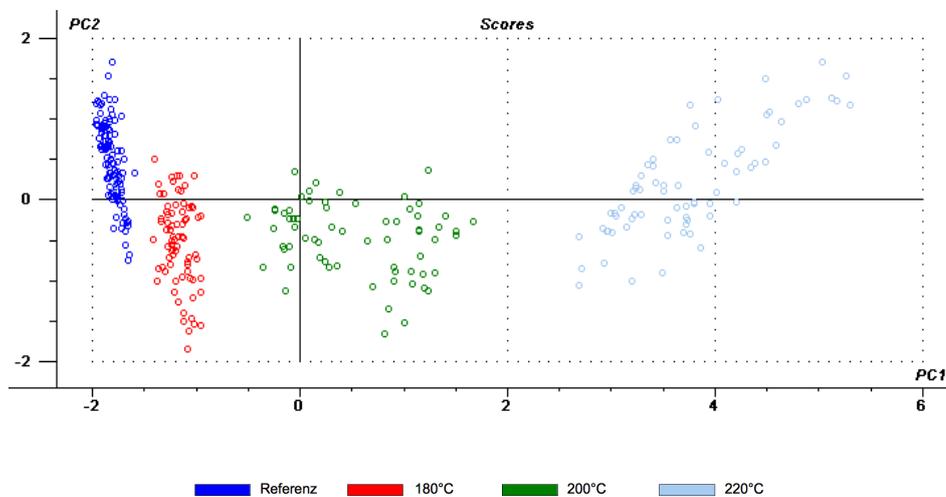


Abbildung 5.37: Scoreplots von PC1 und PC2 einer PCA der NIR-Spektren ($10000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) des Tangentialschnittes von thermisch modifizierten und nicht modifizierten Biegeproben der Buche

da das Holz deutliche Unterschiede aufweist. In Abbildung 5.38 sind repräsentative Proben beider Probensätze im Quer-, Radial- und Tangentialschnitt dargestellt. Es sind deutliche Farbunterschiede am Radialschnitt erkennbar. Die helleren Proben sind der Charge entnommen, die bereits vor einigen Jahren thermisch modifiziert wurden. Die dunkleren Proben entstammen den beiden Stämmen der Charge II und wurden später modifiziert. Nach der Probenvorbereitung wurden beide Probensätze gemeinsam aufbewahrt.

Die Jahrringanzahl der Bretter aus Charge I, reichte von 81 bis 160. Die Jahrringanzahl der beiden Stämme aus Charge II lag bei ca. 85. Allerdings wiesen die Proben dieser beiden Stämme den dunkleren Farbton im Radialschnitt auf. Die Farbe auf dem Tangentialschnitt der Proben ist optisch nicht stark unterschiedlich. Es sind aber deutliche Unterschiede in der Größe der Holzstrahlen zu erkennen, die auch im Radialschnitt zu sehen sind. Darüber hinaus sind die Holzstrahlen bei beiden Probensätzen unterschiedlich angeschnitten. Ein höherer Anteil an Holzstrahlen an der spektral erfassten Fläche, kann sich auf die diffuse Reflexion auswirken. Tsuchikawa et al. (1996) berichten über den Einfluß der Zellform auf die diffuse Reflexion und auf NIR-Spektren. Da die Holzstrahlen einen anderen Aufbau und eine andere Ausrichtung aufweisen als die Librifasern des Buchenholzes, kann davon ausgegangen werden, dass sich dies ebenfalls auf die Absorption auswirkt.

Da sich die Standortbedingungen in der chemischen Zusammensetzung des Holzes widerspiegeln, ist davon auszugehen, dass die Provenienz von Holzproben einen Einfluss auf NIR-

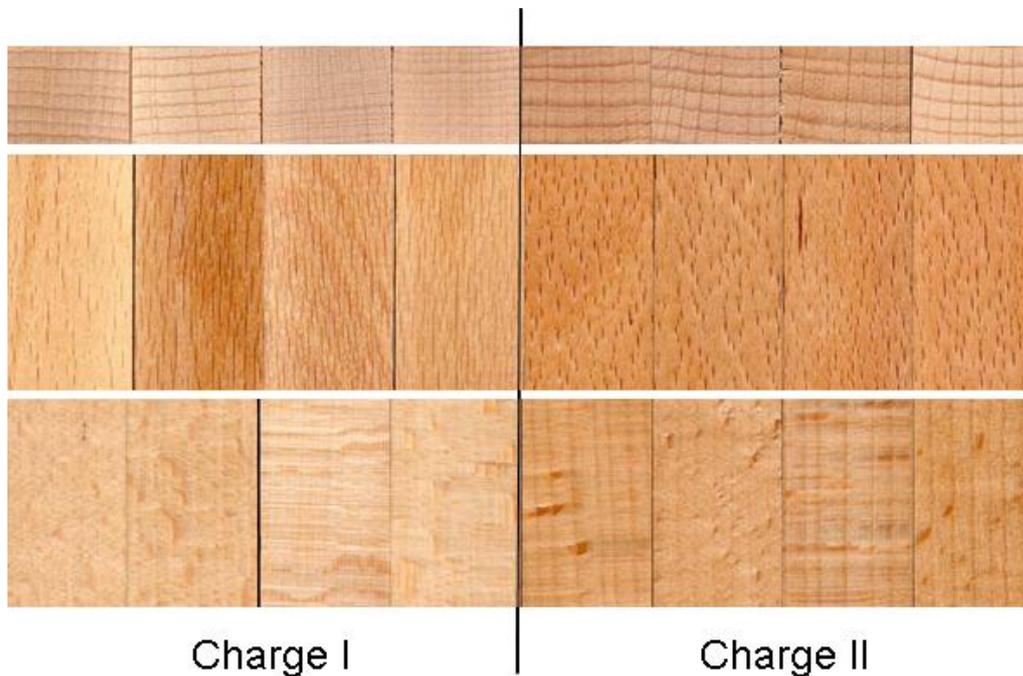


Abbildung 5.38: Quer-, Tangential- und Radialschnitt von Buchenproben der beiden untersuchten Probensortimente

Spektren besitzt. Zu den chemischen kommen noch physikalische Unterschiede, da sich die Herkunft auch im Jahrringaufbau widerspiegelt. So zeigen die Proben verschiedene mittlere Jahrringbreiten mit unterschiedlichen Früh- und Spätholzanteilen. Dichteunterschiede, wie sie zwischen Früh- und Spätholz auftreten, wirken sich ebenfalls auf die Absorptionswerte der NIR-Spektren aus (Gindl et al. 2001; Schimleck et al. 2002; Via et al. 2003).

Bei der Esche lassen sich die beiden Gruppen, zu denen die Referenzproben und die Proben der Behandlung bei 180 °C gehören, deutlich entlang der PC1 trennen. Die Cluster der 200 °C- und 220 °C-Behandlung liegen nahe beieinander und überlagern sich teilweise. Dies deutet auf geringere spektrale Unterschiede hin. Da bereits mit den ersten beiden Hauptkomponenten fast 100 % der Gesamtvarianz der Spektren erklärt wird, bringt die dritte Hauptkomponente keine weitere Auftrennung der Gruppen (Abbildung 5.39), da sie weniger als 1 % beiträgt. Bereits die Ergebnisse der Dichte, Ausgleichsfeuchte und der mechanischen Eigenschaften (Kapitel 5.2) zeigen, dass sich die Behandlungsstufen bei 200 °C und 220 °C der Esche nicht signifikant unterscheiden. Bei der Fichte kann man dies analog für die Spektren der 180 °C- und 200 °C-Behandlung beobachten. Die dritte Hauptkomponente hat mit ca. 1 % einen höheren Beitrag an erklärter Varianz, verbessert die Trennung der beiden Gruppen aber nicht (Abbildung 5.40). Die physikalisch mechanischen Ergebnisse zeigen auch hier keine signifikanten Unterschiede für die Proben dieser beiden Behandlungsintensitäten.

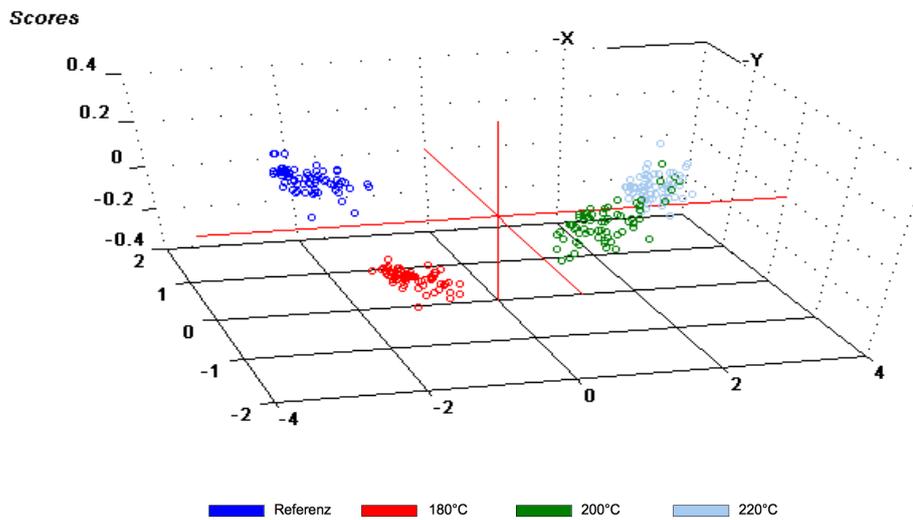


Abbildung 5.39: Scoreplot von PC1, PC2 und PC3 einer PCA der NIR-Spektren ($10000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) des Radialschnittes von thermisch modifizierten und nicht modifizierten Eschenbiegeproben

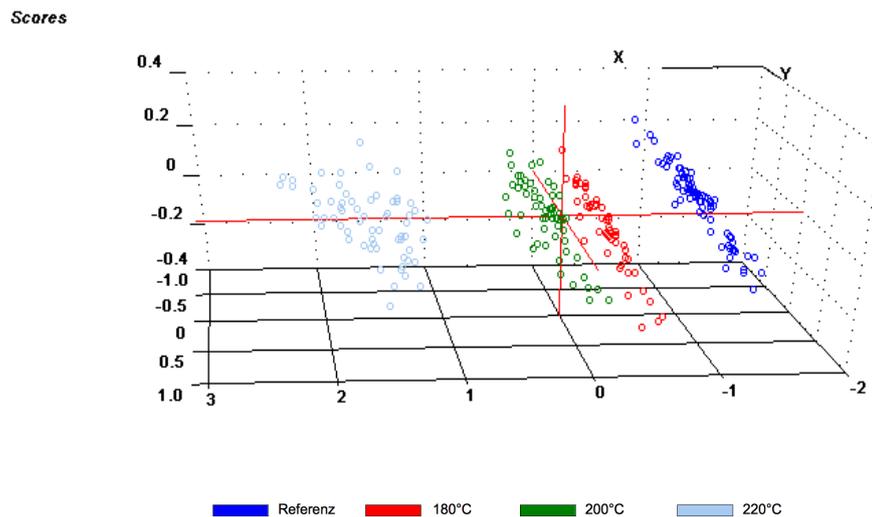


Abbildung 5.40: Scoreplot von PC1, PC2 und PC3 einer PCA der NIR-Spektren ($10000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) des Radialschnittes von thermisch modifizierten und nicht modifizierten Fichtenbiegeproben

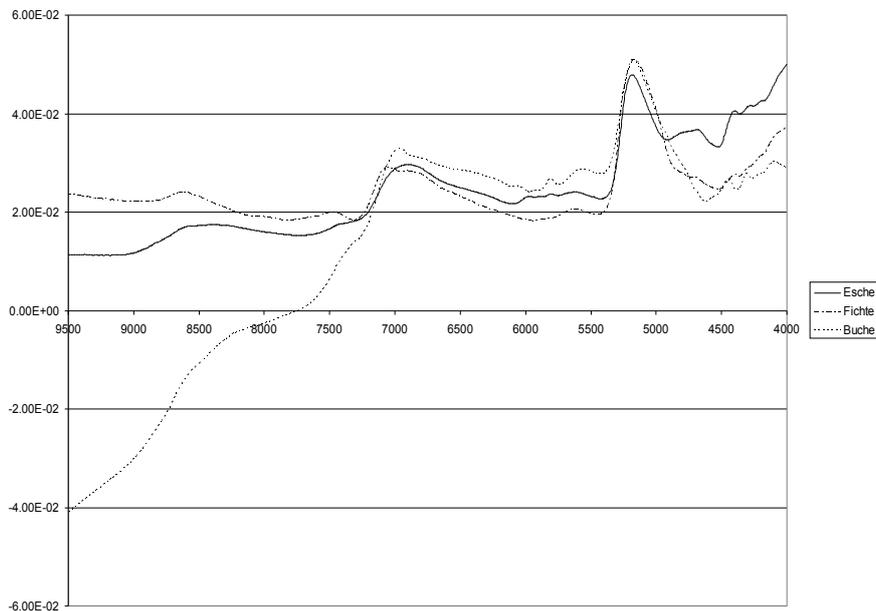


Abbildung 5.41: Loadings von PC1 (NIR-Spektren, unbehandelt) von Buche, Esche und Fichte mit einem Erklärungsanteil von 88, 90 und 84 %

In den Abbildungen 5.41 und 5.42 sind die Loadings der ersten und zweiten Hauptkomponente dargestellt. Der Verlauf der ersten Hauptkomponente ist bei allen drei Holzarten sehr ähnlich. Die höchsten Korrelationen sind über 9000 cm^{-1} zu finden. Dieser Bereich ist geprägt von den 3. Oberschwingungen und wird nach Mitsui et al. (2007) stark von den dunklen Farben der thermisch modifizierten Proben beeinflusst. Dieser Einfluss ist demnach bereits ab 7000 cm^{-1} zu beobachten, allerdings überlagert sich dieser Effekt mit der Deacetylierung und dem Abbau der Zellwandkomponenten. Weiterhin erscheinen die Kurven verschoben. Bei der Buche zeigen sich ab ca. 4300 cm^{-1} negative Korrelationswerte. Bei der Esche und der Fichte beginnen die Korrelationen im Bereich von 7100 cm^{-1} bis 7300 cm^{-1} negativ zu werden. Die hohen Korrelationen im Bereich über 7500 cm^{-1} und im Bereich der Wasser- und OH-Banden um 5100 cm^{-1} bei PC2 sind zu erwarten, da hier auch bei den Spektren starke Variationen zwischen den Behandlungsstufen auftreten. Dies berichtet auch Kessler (2007) für die Loadings der PCA von NIR-Spektren von Fichtenfasern verschiedenen Mahlgrades mit und ohne Rinde und begründet dies damit, dass die PCA die Richtung der maximalen Varianz sucht, die in den genannten Bereichen liegt. Bei PC2 zeigt vor allem der Bereich der Banden um 5100 cm^{-1} hohe Korrelationswerte. Damit scheint der Wassergehalt bei PC2 einen größeren Einfluss zu haben als bei PC1. Zu beachten ist allerdings, dass mit PC2 nur wenig Varianz im Vergleich zu PC1 erklärt wird.

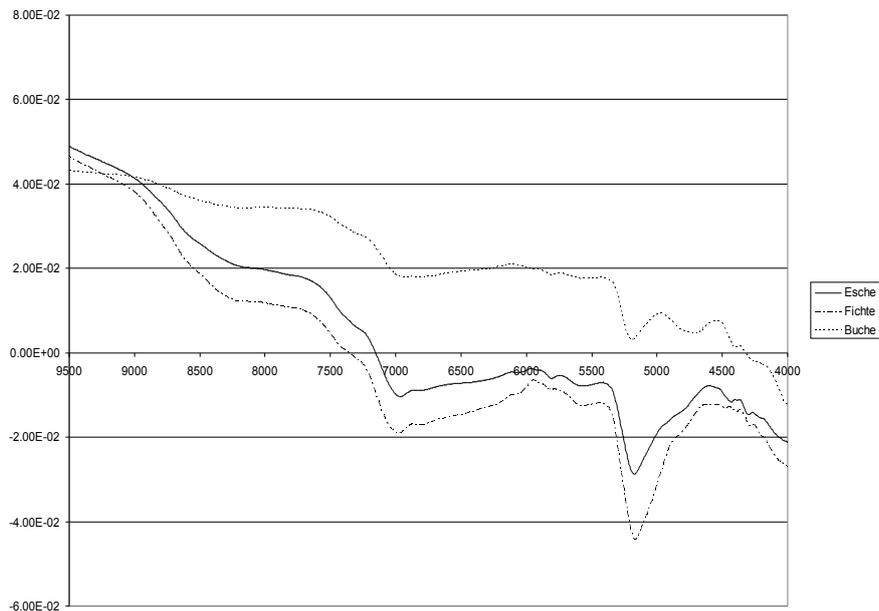


Abbildung 5.42: Loadings von PC1 (NIR-Spektren, unbehandelt) von Buche, Esche und Fichte mit einem Erklärungsanteil von 11, 10 und 14 %

Um den Einfluss der Wasserbanden um 7000 cm^{-1} und 5100 cm^{-1} zu untersuchen, wurden weitere Hauptkomponentenanalysen durchgeführt. Bei einer Reduzierung des Wellenzahlenbereiches auf 9000 cm^{-1} bis 5400 cm^{-1} lassen sich die Behandlungsklassen genauso gut wie im Bereich von 10000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} trennen. Lediglich bei der Fichte ist eine dritte Hauptkomponente nötig, um die Referenzproben und die Proben der 180 °C -Behandlung zu trennen.

In einer weiteren Analyse wurden die Bereiche von 9000 cm^{-1} bis 7250 cm^{-1} und 6900 cm^{-1} bis 5400 cm^{-1} verwendet, um die beiden Bereiche, die am stärksten von Wasser beeinflusst werden, auszuschließen. Dabei zeigte sich, dass die Trennung der Behandlungsstufen bei der Buche und der Esche weiterhin mit zwei Hauptkomponenten funktioniert. Bei der Fichte hingegen erfolgt die Trennung der einzelnen Gruppen weniger deutlich. Insbesondere die Gruppen für die Referenzproben und die der 180 °C -Behandlung rücken näher zusammen. Das Hinzunehmen einer weiteren Hauptkomponente verbessert jedoch auch hier die Trennung der beiden Gruppen, obwohl die dritte Hauptkomponente nur einen Erklärungsanteil von weniger als 1 % hat.

5.5.2 SIMCA-Klassifizierung

Basierend auf den Ergebnissen der Hauptkomponentenanalysen wurde eine SIMCA-Klassifizierung durchgeführt, in der nach einer Trainingsphase „unbekannte“ Proben mit Hilfe der erstellten Modelle für jede Behandlungsstufe (Klasse) klassifiziert wurden.

Der erste Schritt ist die Auswahl der Modellspektren und die Entfernung von Ausreißern. Dazu wurde eine Hauptkomponentenanalyse mit den Spektren einer Holzartklasse durchgeführt. Um Ausreißer zu identifizieren, wurden die Score-Plots und die Leverage-Plots verwendet. In Abbildung 5.43 ist beispielhaft die Identifizierung von Ausreißern an Fichtenreferenzproben dargestellt. Die drei Ausreißer sind sowohl im Score- als auch im Leverage-Plot markiert. Als Schwellenwert für die Kennzeichnung als Ausreißer wurde die dreifache Mahalanobis-Distanz verwendet. In Abbildung 5.43a erklären PC1 bzw. PC2 je 82 % bzw. 15 % der Varianz. Entfernt man die drei markierten Ausreißer, die auch einen sehr hohen Leverage aufweisen, dann ergibt sich für die erklärte Varianz für PC1 von 94 % und von PC2 von 5 % (Abbildung 5.43c).

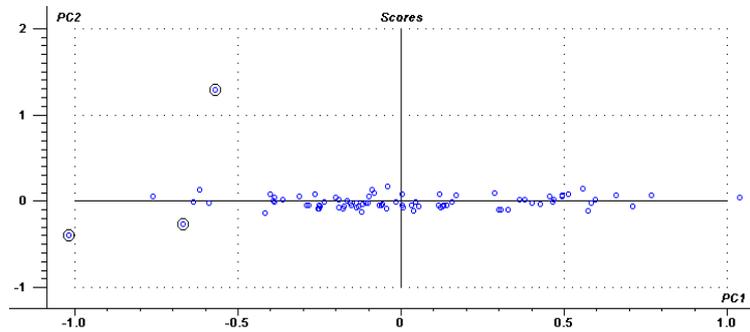
So wurde für jede Klasse ein eigenes Hauptkomponentenmodell mit maximal 10 Hauptkomponenten erstellt. Im Anschluss wurden die Proben des Testsets, die nicht in der Trainingsphase verwendet wurden, klassifiziert und die Ergebnisse mit Hilfe der Klassifizierungsergebnisse, dem Coomansplot und den Modellabständen beurteilt.

Insgesamt standen für die Klassifizierung 334 Buchen-, 272 Eschen- und 278 Fichtenproben zur Verfügung. Davon wurden 227 Buchen-, 182 Eschen- und 191 Fichtenproben in der Trainingsphase und 107 Buchen-, 90 Eschen- und 87 Fichtenproben für die Klassifizierung verwendet.

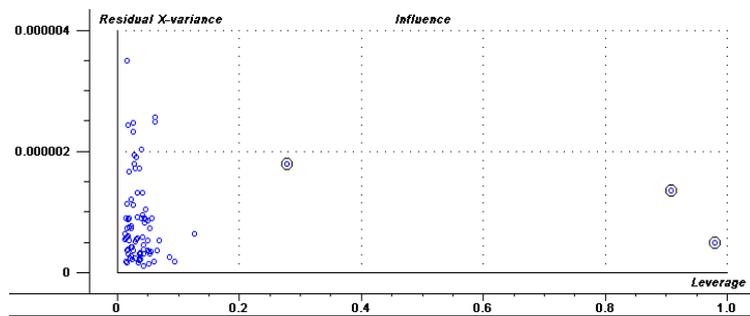
Für die Analyse wurde der Wellenzahlenbereich von 10000 bis 4000 cm^{-1} gewählt. Außerdem wurden die Spektren wie bereits bei der PLSR mathematisch bearbeitet. Bei der SIMCA-Analyse wird durch einen Signifikanztest der Abstand einer Probe zu einem Modell geprüft. Dabei bedeutet ein Signifikanzlevel von 5 %, dass mit einer Wahrscheinlichkeit von 5 % eine Probe einer Klasse nicht zugeordnet wird, obwohl sie dazugehört. Ein Signifikanzlevel von 25 % bedeutet, dass die Zuordnung strenger erfolgt und Proben im Zweifel eher abgelehnt werden. Dadurch werden weniger zweifelhafte Proben einer Klasse zugeordnet. Bei der Untersuchung wurden Signifikanzlevels von 5 % und 25 % verwendet. In den Tabellen 5.7 und 5.8 sind die Klassifizierungsergebnisse für die NIR-Spektren des Radial- bzw. Tangentialschnittes zusammengefasst.

Bei Verwendung der auf dem Radialschnitt gemessenen Spektren wurden je nach mathematischer Bearbeitung der Spektren 60 % bis 77 % der Eschen-, 63 % bis 85 % der Fichten-

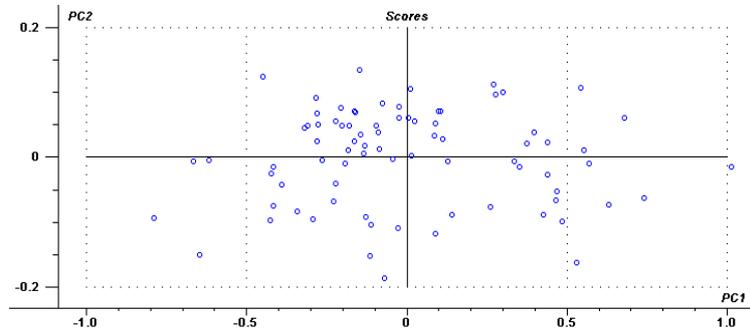
a)



b)



c)



d)

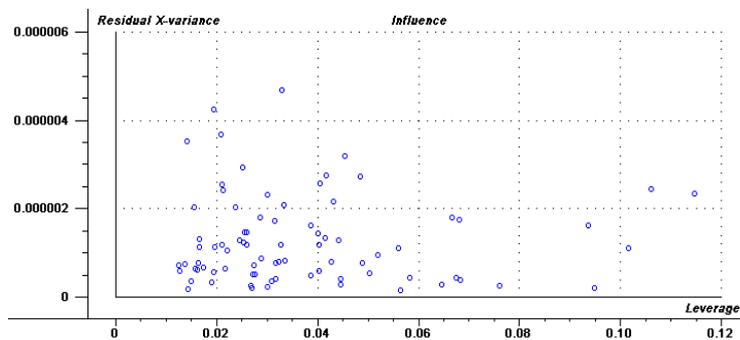


Abbildung 5.43: Score- und Leverage-Plots einer Hauptkomponentenanalyse vor (a,b) und nach (c,d) der Entfernung von Ausreißern der Fichtenreferenzproben. Die von der Software als Ausreißer erkannten Proben sind markiert.

Tabelle 5.7: Zusammenfassung der SIMCA-Klassifizierungsergebnisse der auf dem Radialschnitt gemessenen NIR-Spektren (Angaben in % der zu klassifizierenden Proben)

Angaben in %		Signifikanz 5%				Signifikanz 25%				
		Richtig	Mehrfach	Nicht	Falsch	Richtig	Mehrfach	Nicht	Falsch	
Esche	keine	72	22	6	0	71	14	13	1	
	normiert	73	21	6	0	71	16	11	2	
	radial	SNV	77	21	2	0	76	13	11	0
	1DER	74	26	0	0	82	2	14	1	
	2Der	60	40	0	0	89	4	7	0	
Fichte	keine	85	6	8	1	70	22	7	1	
	normiert	81	14	3	1	70	3	24	2	
	radial	SNV	79	15	3	2	72	2	25	0
	1Der	66	31	2	1	74	11	11	3	
Buche	keine	97	0	3	0	79	0	21	0	
	normiert	99	0	1	0	95	0	5	0	
	radial	SNV	92	3	6	0	82	0	18	0
	1Der	88	0	12	0	74	0	26	0	
	2Der	68	28	4	0	79	0	21	0	

Tabelle 5.8: Zusammenfassung der SIMCA-Klassifizierungsergebnisse der auf dem Tangentialschnitt gemessenen NIR-Spektren (Angaben in % der zu klassifizierenden Proben)

Angaben in %		Signifikanz 5%				Signifikanz 25%				
		Richtig	Mehrfach	Nicht	Falsch	Richtig	Mehrfach	Nicht	Falsch	
Esche	keine	71	23	6	0	70	20	10	0	
	normiert	66	27	7	1	67	18	13	2	
	tangential	SNV	64	26	7	3	63	17	18	2
	1Der	63	33	3	0	73	10	16	1	
	2Der	61	38	1	0	80	14	6	0	
Fichte	keine	70	18	9	2	62	9	28	1	
	normiert	74	17	6	3	67	5	28	1	
	tangential	SNV	75	15	7	3	85	0	14	1
	1Der	67	24	8	1	64	8	28	0	
Buche	keine	96	2	1	1	84	5	11	0	
	normiert	92	0	7	1	76	0	24	0	
	tangential	SNV	94	0	5	1	76	9	15	0
	1Der	88	7	5	1	77	0	23	0	
	2Der	77	19	4	1	75	3	22	0	

und 68 % bis 99 % der Buchenproben bei einem Signifikanzlevel von 5 % richtig klassifiziert. Bei einem Signifikanzlevel von 25 % wurden 71 % bis 89 % der Eschen-, 60 % bis 74 % der Fichten- und 74 % bis 95 % der Buchenproben richtig klassifiziert. Bei Verwendung der Spektren des Tangentialschnittes waren die Werte etwas geringer. So lag der höchste Wert an richtig klassifizierten Proben bei einem Signifikanzniveau von 5 % (25 %) bei der Esche bei 71 % (80 %), bei der Fichte bei 75 % (85 %) und bei der Buche bei 96 % (84 %).

Bei der Esche wurden die besten Ergebnisse für die SNV (77 %, Signifikanzniveau 5 %) bzw. für die 2. Ableitung (89 %, Signifikanzniveau 25 %) erzielt. Auffällig war ein Anteil von 21 % an Proben, die mehreren Klassen zugeordnet wurden. Es wurden je nach mathematischer Behandlung 21 % bis 40 % der Proben mehrfach klassifiziert, wobei dies ausschließlich die Proben der 200 °C- und 220 °C-Behandlungen betraf. Die Ursache dafür liegt in den abweichenden Behandlungsparametern der 220 °C-Behandlung. Die Proben wurden nur bei 210 °C Maximaltemperatur statt der geforderten 220 °C behandelt. Obwohl die Dauer der Modifizierung bei 5 h statt 4 h lag, scheinen sich die Eigenschaften der Proben nicht stark zu unterscheiden. Dies belegen auch die Ergebnisse der physikalisch mechanischen Untersuchungen. Wegen der geringeren Unterschiede bei der Behandlung fällt die Trennung der der Behandlungsklassen schwerer. Durch die Erhöhung des Signifikanzlevels sank die Anzahl der Mehrfachklassifizierungen, da die Zuordnung zu einer Klasse strenger erfolgte. Dafür erhöhte sich der Anteil an nicht und falsch klassifizierten Proben. Die Falschklassifizierungen betrafen ebenfalls ausschließlich Proben der 200 °C- und 220 °C-Behandlungen und traten nur bei einem Signifikanzniveau von 25 % bei den unbearbeiteten und vektornormierten Spektren und der 1. Ableitung auf.

In Abbildung 5.44 ist der Coomansplot der Klassifizierung der SNV-normierten Eschenspektren des Radialschnittes dargestellt. Es sind die Abstände der Proben zu den Modellen der 200 °C- und 220 °C-Behandlungen für die zu klassifizierenden Proben (grüne Kreuze) und die Proben der Trainingsgruppen (blau - 200 °C, rot - 220 °C) abgebildet. Außerdem sind die Klassengrenzen (Signifikanzniveau 5 %) eingezeichnet, die das Feld in vier Quadranten teilt. Gehört eine Probe einer Klasse an, fällt sie innerhalb der Klassengrenzen, d.h. entweder links der senkrechten Linie (Klasse 200 °C) oder unterhalb der horizontalen Linie (Klasse 220 °C). Proben, die zu beiden Klassen gehören, befinden sich in der Schnittmenge im linken unteren Quadranten. Im Ausschnitt ist zu erkennen, dass bereits die Trainingsproben sehr geringe Abstände zueinander besitzen und sich insbesondere bei den Proben der 220 °C-Behandlung fast alle Proben im linken unteren Quadranten befinden. Die zwei Gruppen im rechten oberen Quadranten stellen die zu klassifizierenden Proben der 180 °C-Behandlung und die Referenzproben dar. Zusätzlich sind zwei potentielle Ausreißer der 180 °C-Behandlung und der Referenzproben gekennzeichnet, die nicht klassifiziert wurden.

Die schlechte Trennung der zwei Klassen wird auch aus Tabelle 5.9 ersichtlich, in der die Modellabstände zum Modell der 200 °C-Behandlung zusammengefasst sind. Der Abstand eines Modells zu sich selber ist 1. Grob kann erst ab einem Wert von über 3 davon ausgegangen werden, dass eine gute Trennung der Klassen erfolgen kann (Esbensen 2002). Der Abstand der beiden Modelle bei der Esche reicht von 2 (keine Spektrenbearbeitung) bis 5 (SNV). Das bedeutet, dass sich die Modelle immer noch zu einem Teil überlagern.

Ein ähnliches Ergebnis zeigen die Klassifizierungen der Fichtenproben. Bei der Klassifizierung anhand der auf dem Radialschnitt gemessenen Spektren wurden 85 % (keine Spektrenbearbeitung, Signifikanzniveau 5 %) bzw. 74 % (1. Ableitung, Signifikanzniveau 25 %) richtig klassifiziert. Allerdings wurden bis zu 36 % der Proben mehrfach klassifiziert. Analog zur Esche sind hier ausschließlich Proben der 180 °C- und 200 °C-Behandlung betroffen. Dies sind ebenfalls die beiden Klassen, die bereits bei der PCA Überlagerungen zeigten und sich bei den physikalisch mechanischen Untersuchungen nicht signifikant voneinander unterscheiden, was darauf hindeutet, dass die Unterschiede der Behandlungsparameter zu gering sind, um zu zwei signifikant unterschiedlichen Klassen zu führen. Die Modellabstände der beiden Klassen reichen von 3 bis 21. Der größte Modellabstand wird mit den unbearbeiteten Spektren erreicht, bei denen gleichzeitig die größte Anzahl an Proben richtig (89 %) und die geringste Anzahl an Proben mehrfach (6 %) klassifiziert werden (Signifikanz 5 %). Eine Probe, die bei 180 °C thermisch modifiziert wurde, wird bei diesem Modell falsch der 200 °C-Behandlung zugeordnet. Bei den Buchenproben werden bis zu 99 % der 107 Testset-Proben richtig klassifiziert (normiert, Signifikanzniveau 5 %). Bei Verwendung der auf dem Tangentialschnitt gemessenen Spektren konnten bis zu 96 % der Proben richtig klassifiziert werden (keine Spektrenbearbeitung, Signifikanzniveau 5 %). Die entsprechenden Modellabstände zeigen, dass die Werte hoch genug sind (≥ 27), um eine sehr gute Trennung der einzelnen Klassen zu erhalten. Bei den Modellen, in denen die kleinsten Modellabstände auftreten (1. und 2. Ableitung), werden trotzdem 68 % bis 88 % der Proben richtig klassifiziert. Bei der 2. Ableitung werden aber 28 % der Proben mehrfach klassifiziert. Bei einem Signifikanzniveau von 25 % treten bei den Spektren des Radialschnittes nach keiner Bearbeitung Mehrfachklassifizierungen auf. Dafür steigt der Anteil an nicht zugeordneten Proben auf bis zu 21 %. Falschklassifizierungen treten bei der Buche nur bei Modellen der Tangentialschnittspektren bei einem Signifikanzniveau von 5 % auf. Eine Probe wurde bei allen Modellen statt der 180 °C-Behandlung der 200 °C-Behandlung zugeordnet. Es handelte sich immer um dieselbe Probe, die auch im Coomansplot (Abbildung 5.45) innerhalb der Proben der 200 °C liegt (Markierung). Bei dem höheren Signifikanzniveau wird dieselbe Probe keiner Klasse zugeordnet. Dies belegt, dass durch die Verwendung eines höheren Signifikanzniveaus die Tendenz zu Mehrfach- und Falschklassifizierungen sinkt.

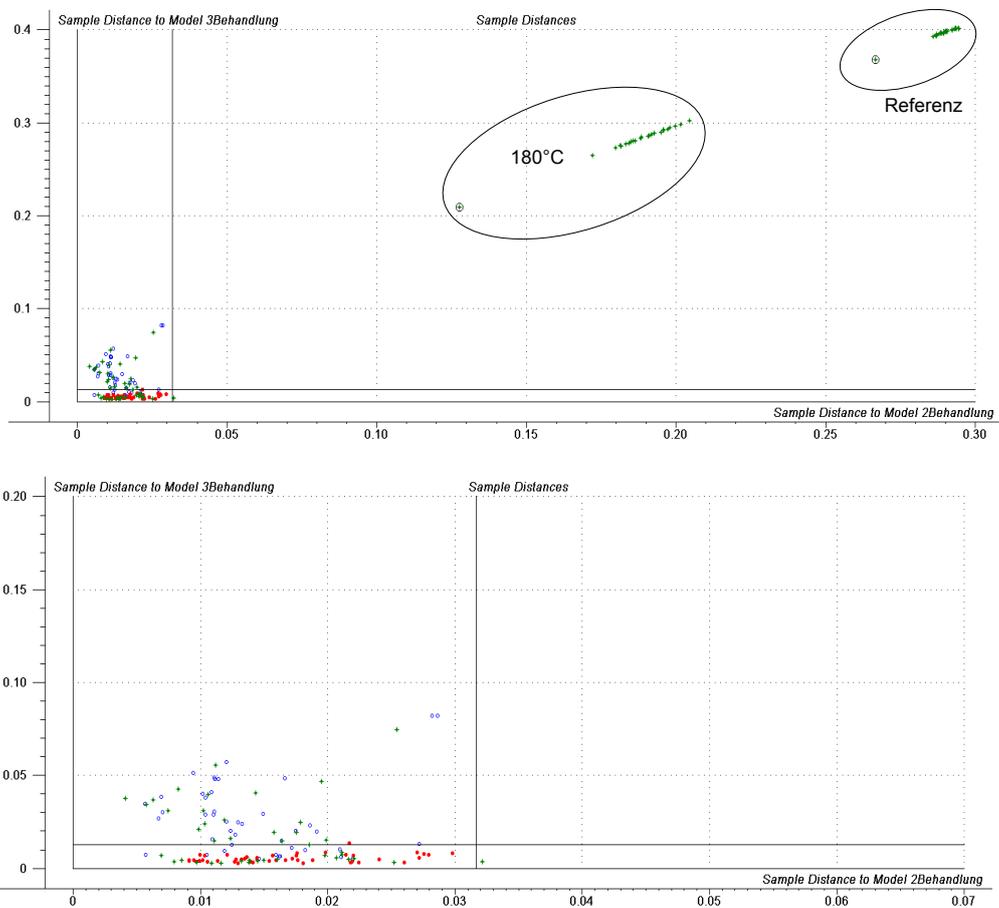


Abbildung 5.44: Coomansplot der Klassifizierungsmodelle der 200 °C- und 220 °C-Behandlung der NIR-Spektren (10000 - 4000, SNV) des Radialschnittes der Eschenproben (a) und der Ausschnitt mit den Trainingsproben (b)

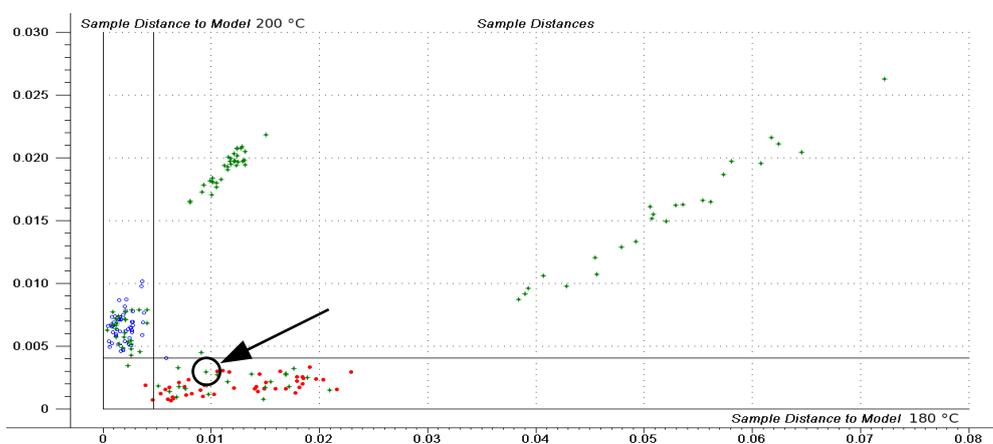


Abbildung 5.45: Coomansplot der Klassifizierungsmodelle der 180 °C- und 200 °C-Behandlung der NIR-Spektren (10000 - 4000) des Tangentialschnittes der Buchenproben

Tabelle 5.9: Zusammenfassung der Modellabstände bezogen auf die Modelle der 200 °C-Behandlung

		Esche		Fichte		Buche alle Proben	
		radial	tangential	radial	tangential	radial	tangential
keine	Referenz	576	176	147	192	112	499
	180 °C	178	28	21	14	38	27
	220 °C	1	1	1	1	1	1
	220 °C	2	2	7	10	31	47
normiert	Referenz	1328	282	245	282	77	198
	180 °C	607	6	5	6	28	37
	200 °C	1	1	1	1	1	1
	220 °C	3	108	142	108	43	61
SNV	Referenz	770	527	322	249	319	278
	180 °C	328	214	7	12	22	57
	200 °C	1	1	1	1	1	1
	220 °C	5	2	83	20	180	208
1Der	Referenz	389	326	86	119	123	77
	180 °C	63	35	3	7	18	18
	200 °C	1	1	1	1	1	1
	220 °C	4	4	26	17	31	27
2Der	Referenz	78	81	26	36	25	32
	180 °C	14	10	3	3	5	9
	200 °C	1	1	1	1	1	1
	220 °C	3	2	6	4	12	11

5.5.3 Einfluss des Spektralbereiches

Für die oben beschriebenen Analysen wurde der Spektralbereich von 10000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} für die Modellierung verwendet. In diesem Bereich liegen die Banden um 5200 cm^{-1} und 7000 cm^{-1} , die stark von Wasser beeinflusst sind. Da die Proben im Normklima gelagert wurden, stellte sich für die thermisch modifizierten Proben eine deutlich niedrigere Holzaustragsfeuchte ein (Kapitel 5.2.4), die auch Einfluss auf die NIR-Spektren hat. Daher wurden die Bereiche, die stark von Wasser beeinflusst werden, bei einer weiteren Analyse ausgeklammert. Für die unbearbeiteten Spektren des Radialschnittes wurde eine SIMCA-Klassifizierung mit den Wellenzahlenbereichen von 9000 cm^{-1} bis 5400 cm^{-1} (III), von 9000 cm^{-1} bis 7250 cm^{-1} und 6900 cm^{-1} bis 5400 cm^{-1} (II) sowie von 9000 cm^{-1} bis 7250 cm^{-1} und 6900 cm^{-1} bis 5400 cm^{-1} und 4900 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} (VI) durchgeführt und die Ergebnisse mit denen des Bereiches von 10000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} (I) verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigen für alle drei Holzarten, dass bei Verwendung der reduzierten Spektralbereiche ähnliche und in Einzelfällen bessere Klassifizierungsergebnisse erreicht werden können. Bei der Buche sind die Ergebnisse des Bereiches I und IV bei einer Signifikanz von

Tabelle 5.10: Zusammenfassung der SIMCA-Klassifizierungsergebnisse der auf dem Radial-schnitt gemessenen, unbearbeiteten NIR-Spektren mit reduzierten Spektralbereichen (Angaben in % der zu klassifizierenden Proben)

		Signifikanz 5 %				Signifikanz 25 %			
		Richtig	Mehrfach	Nicht	Falsch	Richtig	Mehrfach	Nicht	Falsch
Esche radial	I	72	22	6	0	71	14	13	1
	II	70	24	6	0	67	19	13	1
	III	72	22	6	0	64	18	17	1
	IV	72	23	4	0	74	17	8	1
Fichte radial	I	85	6	8	1	70	22	7	1
	II	92	1	3	3	74	1	22	3
	III	83	10	5	2	70	5	23	2
	IV	78	11	9	1	69	5	24	2
Buche radial	I	97	0	3	0	79	0	21	0
	II	80	19	1	0	93	0	5	3
	III	76	20	5	0	93	0	5	3
	IV	97	0	3	0	88	0	12	0

- I 10000-4000 cm^{-1}
- II 9000-5400 cm^{-1}
- III 9000-7250, 6900-5400 cm^{-1}
- IV 9000-7250, 6900-5400, 4900-4000 cm^{-1}

5 % gleich. Es wurden 97 % der Proben der richtigen und 3 % keiner Klasse zugeordnet. Werden die Bereiche II und III verwendet, sinkt der Anteil an richtig klassifizierten Proben auf 80 % bzw. 76 %. Der Anteil der mehrfach zugeordneten Proben bleibt mit 19 % und 20 % annähernd gleich. Bei einer höheren Signifikanz von 25 % zeigen alle drei reduzierten Spektralbereiche einen höheren Anteil an richtig klassifizierten Proben als beim Spektralbereich I. Bei den Bereichen II und III wurden 93 % der Proben der richtigen Klasse zugeordnet, aber 3 % der Proben falsch klassifiziert. Es handelt sich hierbei um zwei Proben der 180 °C-Behandlung, die der Klasse der Referenzproben zugeordnet wurden. Bei einem Signifikanzniveau von 5 % wurden die zwei Proben beiden Klassen zugeordnet. Ähnliche Fälle wurden bei der Esche und der Fichte beobachtet. Dies belegt, dass die strengere Klassifizierung in Einzelfällen dazu führen kann, dass Proben, die bei einer größeren Klassifizierung mehreren Klassen zugerechnet werden, eindeutig einer falschen Klasse zugeordnet werden. Für die Anwendung in der Qualitätssicherung bei thermisch modifizierten Hölzern muss dem Rechnung getragen werden, indem solche Ereignisse bei der Festlegung von Schwellenwerten berücksichtigt werden.

Bei den Eschenproben sind die Klassifizierungsergebnisse aller vier Spektralbereiche bei einer Signifikanz von 5 % fast identisch. Hier zeigt die Reduzierung des Wellenzahlenbereiches im Prinzip keine Auswirkungen. Bei einem Signifikanzniveau von 25 % sinkt der Anteil an richtigen Klassifizierungen bei den Bereichen II und III von 71 % auf 67 % bzw. 64 %. Beim Bereich IV ergibt sich ein geringfügig besseres Ergebnis von 74 %. Bei allen Bereichen wird bei der höheren Signifikanz eine Probe falsch klassifiziert (200 °C statt 180 °C). Dabei handelt es sich in drei von vier Fällen um die gleiche Probe. Die zwei Proben waren bereits bei der Verwendung des gesamten Spektralbereiches aufgefallen. Daher könnte es sich hierbei um potentielle Ausreißer handeln.

Auch bei den Fichtenproben sind die Ergebnisse vergleichbar. Der Anteil an richtig zugeordneten Proben sinkt im Bereich IV von 85 % auf 78 % und der Anteil der Mehrfachklassifizierungen steigt von 6 % auf 11 %. Betrachtet man aber die Ergebnisse bei einer Signifikanz von 25 %, sinkt der Wert nur von 70 % auf 69 %. Dafür nimmt bei allen drei reduzierten Bereichen der Anteil der Mehrfachklassifizierungen zugunsten der Nichtklassifizierungen zu. Gleichzeitig erhöht sich aber auch der Anteil der falsch zugeordneten Proben auf bis zu 3 %. Der geringe Anteil von Mehrfachklassifizierungen bei den Bereichen II bis IV läßt den Schluß zu, dass die Klassen der 180 °C- und 200 °C-Behandlungen besser getrennt werden können. Zwar nimmt die Zahl der nicht klassifizierten Proben zu, dies kann bezogen auf die Anwendung aber von Vorteil sein. Auch die entsprechenden Modellabstände sind größer als bei den Modellen des Bereiches I.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass eine Reduzierung des Wellenzahlenbereiches um die stark vom Wasser beeinflussten Bereiche in den meisten Fällen nur geringe Aus-

wirkungen auf die richtige Zuordnung der Proben hat. Dadurch beweist die NIR-Spektroskopie Potential, auch bei nicht klimatisierten Proben gute Klassifizierungsergebnisse zu liefern, da insbesondere beim Bereich IV, sowohl R-OH- und CH-Absorptionsbanden untersucht wurden. Diese Bereiche werden durch die bei der thermischen Modifikation ablaufenden chemischen Reaktionen, wie dem Abbau der Kohlenhydrate oder der Deacetylierung beeinflusst.

Die physikalisch mechanischen Untersuchungen zeigen, dass die Proben der Esche, die bei 200 °C und 220 °C und die Proben der Fichte, die bei 180 °C und 200 °C modifiziert wurden, keine bzw. nur geringe Unterschiede aufweisen. Die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse und der SIMCA-Klassifizierung lassen den Schluss zu, dass zumindest geringe Unterschiede bestehen. Allerdings zeigen die vielen Mehrfachklassifizierungen, dass die Trennung nur teilweise erfolgen konnte. Bei der Esche wurden nachweislich die geforderten Parameter der Modifizierung nicht erreicht, so dass die geringen Unterschiede der Eigenschaften eine logische Konsequenz darstellt. Bei der Fichte wurden die Behandlungsparameter erfüllt. Trotzdem sind die Eigenschaften der unteren Behandlungsklassen ähnlich. Demzufolge müssen sich für eine klare und erfolgreiche Klassifizierung mit Hilfe der NIR-Spektren nicht nur die Behandlungsparameter sondern auch die resultierenden Eigenschaften der Proben deutlich voneinander unterscheiden.

5.5.4 Zwischenfazit der qualitativen Spektrenauswertung

Die qualitative Auswertung der NIR-Spektren zeigt, dass sich die Proben mit befriedigender Genauigkeit ihrer Behandlungsklasse zuordnen lassen. Nach einer Hauptkomponentenanalyse im Bereich von 10000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} konnte eindeutig eine Gruppenbildung entsprechend der Behandlungsintensitäten beobachtet werden. Der Erklärungsanteil von PC1 und PC2 lag bei allen drei Holzarten ≥ 98 %. Auffällig waren, wie bereits in den vorangegangenen Untersuchungen, die Fichtenproben, die bei 180 °C und 200 °C behandelt wurden sowie die Eschenproben der beiden höchsten Behandlungsstufen. Während die übrigen Behandlungsstufen Gruppen bildeten, die sich deutlich voneinander unterschieden, lagen diese Gruppen eng beieinander und überlagerten sich teilweise.

Eine schrittweise Reduzierung des Wellenzahlenbereiches um die am stärksten von Wasser beeinflussten Bereiche um 7000 cm^{-1} und 5100 cm^{-1} ergab in den meisten Fällen keine starke Beeinträchtigung der Gruppenbildung.

Bei der Buche konnte die unterschiedliche Herkunft der beiden Probensätze nach der PCA festgestellt werden, da sich für die auf dem Radialschnitt gemessenen Spektren statt der erwarteten vier insgesamt acht Gruppen bildeten. Diese waren einerseits auf den Grad der thermischen Modifizierung zurückzuführen und andererseits auf die Herkunft hinsichtlich der

Probensätze, die aus verschiedenen Regionen stammen. Bei der Esche und der Fichte wurden vier Gruppen entsprechend der Behandlungsintensität gebildet.

Bei der SIMCA-Klassifizierung wurden 60 % bis 97 % der Testproben richtig klassifiziert. Größere Unterschiede traten zwischen den Holzarten auf. Bei der Buche wurden bis zu 97 % der Proben richtig klassifiziert. Bei der Esche und der Fichte hingegen maximal 77 % bzw. 85 %. Gleichzeitig wurden bei der Esche und der Fichte ein höherer Anteil an Proben mehrfach klassifiziert. Mehrfach- und Falschklassifizierungen bei diesen Holzarten betrafen ausschließlich die Proben der Behandlungsstufen, die bereits bei den physikalisch mechanischen Untersuchungen und der PCA auffällige Ähnlichkeiten aufwiesen. Während bei den physikalisch mechanischen Untersuchung keine signifikanten Unterschiede festgestellt wurden, war bei der PCA und der SIMCA-Klassifizierung teilweise eine Trennung möglich. Dies belegt, dass die Untersuchung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften keine eindeutige Zuordnung liefern konnte. Mit der NIR-Spektroskopie konnten geringe Unterschiede dieser Proben festgestellt werden.

Eine höhere Signifikanz von 25 % führte zu einem geringeren Anteil an Proben, die mehreren Behandlungsklassen zugeordnet wurden. Gleichzeitig stieg der Anteil an Proben, die keiner Klasse zugeteilt wurden. In einigen Fällen erhöhte sich auch der Anteil an richtigen Klassifizierungen im Vergleich zu einem Signifikanzniveau von 5 %, da einige zuvor mehreren Klassen zugeordneten Proben eindeutig einer Klasse zugeteilt wurden. In Einzelfällen führte dies auch zu falschen Klassifizierungen. Insgesamt wurden bei einem Signifikanzniveau von 25 % 60 % bis 97 % der Mittelwertspektren richtig klassifiziert.

Die Spektren des Radialschnittes zeigten, bei der Klassifizierung, wie schon zuvor bei der quantitativen Auswertung, die besseren Ergebnisse. Im Gegensatz dazu führt die Bildung der 1. und 2. Ableitung der Spektren meist nicht zu einer Verbesserung. Meist ist die Verwendung der nicht bearbeiteten, vektornormierten oder SNV-korrigierten Spektren zielführender. Die Reduzierung der Wellenzahlenbereiche bei der Klassifizierung der nicht bearbeiteten Spektren der Radialschnitte führte im Allgemeinen zu keiner starken Verschlechterung der Ergebnisse. In Einzelfällen erhöhte sich der Anteil an richtig klassifizierten Proben.

Die Ergebnisse belegen, dass mit Hilfe von NIR-Spektren und multivariater Auswertung thermisch modifizierte Proben entsprechend ihrer Behandlungsintensität zugeordnet werden können. Da die Klassifizierung auch ohne die vom Wasser stark beeinflussten Spektralbereiche möglich ist, könnte dies auch in der betrieblichen Praxis an nicht konditionierten aber temperaturstabilen Proben möglich sein. Der Einfluss von Prozessbedingungen, wie schwankende Holzfeuchte- und Temperaturbereiche, sollte in Bezug auf die Anwendung in der Qualitätssicherung in weiteren Studien untersucht werden.

5.6 Ergebnisse und Diskussion von Versuchen zur in-line Messung während einer thermischen Modifizierung

Um die Anwendbarkeit der NIR-Spektroskopie zur Prozesskontrolle einer thermischen Modifizierung zu untersuchen, wurden Versuche zur in-line-Messung im Labormaßstab durchgeführt. Es wurden die beiden Aufheizphasen bis zur Trocknungstemperatur (103 °C Ofentemperatur) und von der Trocknungstemperatur bis zur Modifizierungstemperatur (180 °C Ofentemperatur) sowie die beiden Phasen konstanter Temperatur untersucht. Für die Untersuchung der Trocknungsphase und der Modifizierungsphase wurden verschiedene Probensätze verwendet. Bei der Herstellung der Proben wurde darauf geachtet, dass für alle Versuche benachbarte Proben verwendet wurden. Ein Probensatz wurde für die Aufheizphase bis 103 °C und die anschließende Trocknungsphase verwendet. Ein weiterer Probensatz, der vorher darrgetrocknet wurde, wurde für die Untersuchungen der Aufheizphase bis 180 °C und die thermische Modifizierung verwendet.

5.6.1 Masseverlust während der thermischen Modifizierung

Für die thermische Modifizierung wurden Proben verwendet, die vorher bei 103 °C darrgetrocknet wurden, um den Einfluss von Trocknungsprozessen auszuschließen. Neben den Proben, in denen die NIR-Sonde und das Thermoelement angebracht waren, wurden weitere Proben modifiziert. Nach 3, 6, 12, 24, 30 und 36 Stunden sowie am Ende der Behandlung (48 Stunden) wurde je eine Probe entnommen und gewogen, um den Masseverlust zum jeweiligen Zeitpunkt zu ermitteln und die Änderung der Farbe nachvollziehen zu können. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.46 und 5.47 dargestellt. Wie zu erwarten war, werden die Proben mit steigender Behandlungsdauer dunkler. Dabei nimmt gleichzeitig die Masse ab. Der Masseverlust liegt zwischen 7,4 % und 16,7 % nach 48 Stunden. Die Fichte weist generell den geringsten Masseverlust im Vergleich zu den beiden Holzarten auf. Während die Masseverluste der Buche und Fichte nach 3 und 6 Stunden noch vergleichbar sind, ändert sich dies im weiteren Verlauf der Behandlung. Dies liegt hauptsächlich am geringeren Anteil an Acetylgruppen, aus denen sich nach der Abspaltung Essigsäure bildet, die den hydrolytischen Abbau der Kohlenhydrate zur Folge hat. Dem geringeren Anteil entsprechend wird weniger Essigsäure gebildet. Dies führt zu einer geringeren hydrolytischen Aktivität und damit zu einem geringeren Masseverlust bei der Fichte.

Die Masseverluste der Laubholzarten Buche und Esche zeigen einen unterschiedlichen Verlauf. Die Verluste der Esche sind von Beginn an größer als die der Buche. So liegt der Masse-



Abbildung 5.46: Farbänderung von Buchen-, Eschen- und Fichtenproben nach einer thermischen Modifizierung bei 180 °C

verlust der Esche nach 3 Stunden bereits 1 % über dem der Buche. Nach 48 Stunden beträgt der Unterschied 4,9 %.

5.6.2 Einfluss der Temperaturänderung auf die NIR-Spektren bis 103 °C

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperaturänderung auf die Spektren wurden die zwei Aufheizphasen bis 103 °C und bis 180 °C untersucht. Während der Prozesse wurden kontinuierlich NIR-Spektren aufgezeichnet. Da der eigentlichen thermischen Modifizierung ein Trocknungsprozess vorangeht, sollte neben dem Einfluss der Temperatur auch das Vorkommen von Feuchte mitbetrachtet werden. Dazu wurden für die Untersuchung der Aufheizphase bis 103 °C Buchen- und Fichtenproben in Wasser gelagert und im Trockenschrank bei 103 °C getrocknet. Für die Auswertung wurden die Spektren vektornormiert.

Während der ersten Aufheizphase konnten starke Änderungen der Spektren beider Holzarten beobachtet werden. In Abbildung 5.48 sind Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten bzw. Temperaturen während der Aufheizphase von Fichte dargestellt.

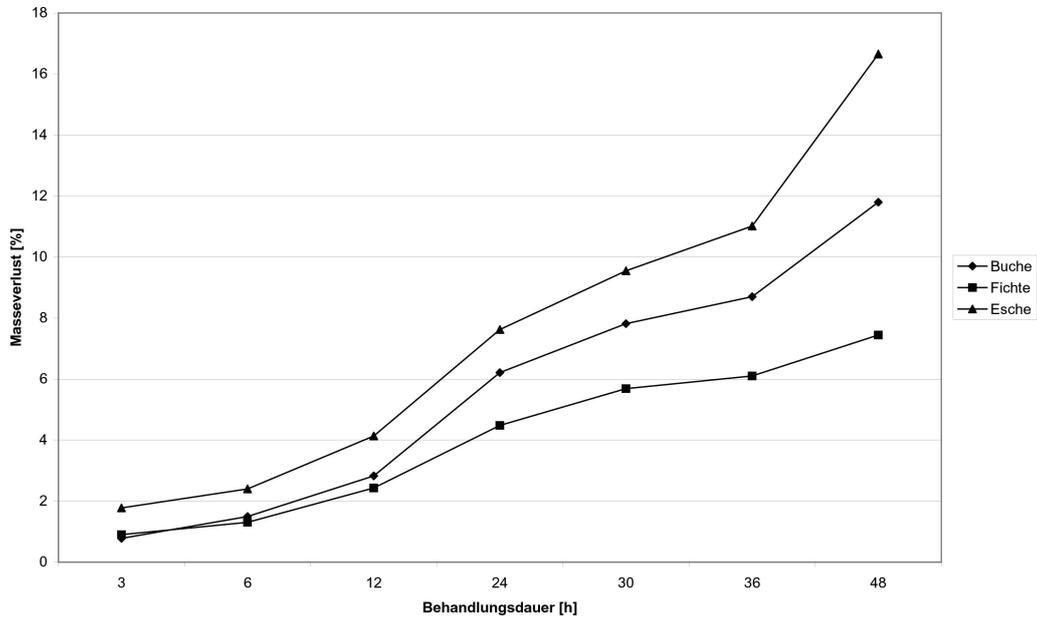


Abbildung 5.47: Masseverlust von Buchen-, Eschen- und Fichtenproben während einer Hitzebehandlung bis zu 48 h

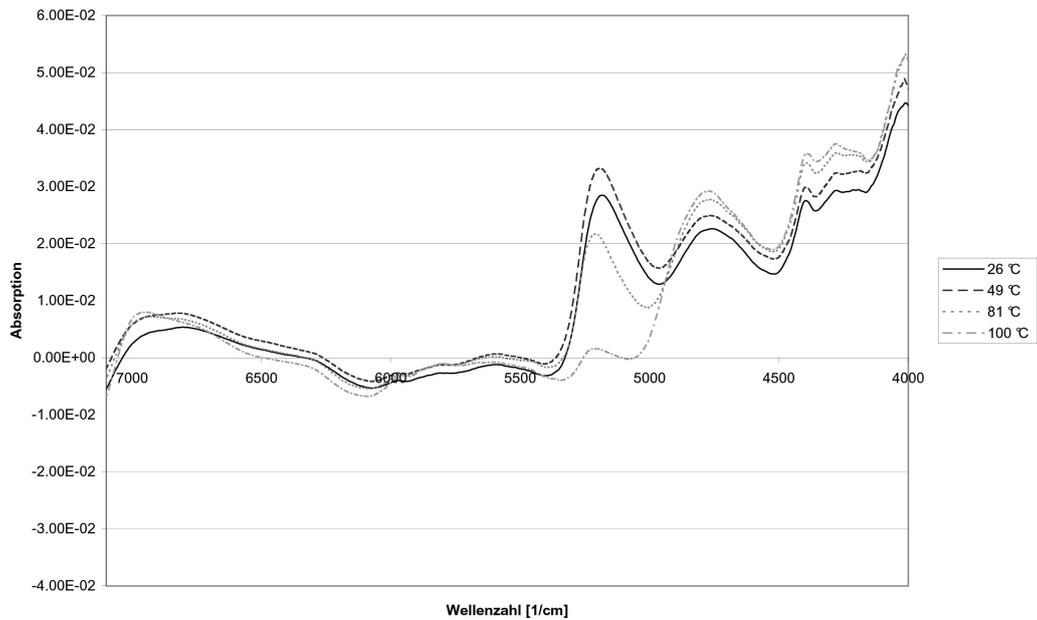


Abbildung 5.48: NIR-Spektren von Fichtenholz bei verschiedenen Temperaturen bis 103 °C

Aus thermodynamischer Sicht können Moleküle verschiedene Konfigurationen einnehmen, denen bestimmte Energieinhalte zu Grunde liegen. Daher ist mit steigender Temperatur ein Einfluss auf die NIR-Spektren zu erwarten. Vor allem in Anwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen wurden Einflüsse auf NIR-Spektren beobachtet (Libnau et al. 1994; Williams und Norris 2001). Die Autoren berichten von Bandenverschiebungen zu höheren Wellenzahlen, schmälere Banden und einer stärkeren Absorption. Betrachtet man die Hauptkomponenten der Zellwand, kann davon ausgegangen werden, dass bei der Einlagerung von Wasser in die Holzstruktur Wasserstoffbrückenbindungen eine wesentliche Rolle spielen. Daher ist ein Einfluss zu erwarten, wenn das Holz feucht ist.

In Abbildung 5.48 ist im Bereich um 5200 cm^{-1} mit steigender Temperatur eine Verschiebung der Bande zu höheren Wellenzahlen zu beobachten. Die Verschiebung beträgt bei einer Temperaturerhöhung von 26 auf 103 °C ca. 30 Wellenzahlen von 5180 cm^{-1} auf 5210 cm^{-1} . In diesem Bereich liegt die OH-Biegeschwingung von Wasser sowie die OH-Streckschwingung von Kohlenhydraten. Bei Erhöhung der Temperatur von 26 auf 49 °C ist auch eine Zunahme der Absorption zu beobachten, wie sie von Williams und Norris (2001) berichtet wird. Bei einer Temperatur von 81 °C ist die Absorption in diesem Bereich aber bereits wesentlich geringer. Dies liegt an dem bereits stattfindenden Trocknungsprozess, durch den sich zu diesem Zeitpunkt, der Messung bereits ein geringerer Wasseranteil im Holz befindet. Zu dem Zeitpunkt an dem 103 °C in der Probe erreicht waren, betrug der Masseverlust durch den Wasserentzug bereits ca. 11% . Auch im Bereich der OH-Streckschwingung um 6900 cm^{-1} kann die Bandenverschiebung beobachtet werden, allerdings steigt die Absorption hier wie auch im Bereich um 4750 cm^{-1} (OH-Biegeschwingung/CO-Streckschwingung) an. Diese Bereiche sind von Kohlenhydraten beeinflusst, die während des Trocknungsprozesses keinen Abbau erfahren. Die Bandenverschiebung bei 4750 cm^{-1} ist im Vergleich zu den erwähnten Banden mit ca. 10 cm^{-1} gering. Dies steht im Einklang mit Williams und Norris (2001), die für langkettige Kohlenwasserstoffe und Polymere über geringere Bandenverschiebungen berichten als für Wasser.

In der Literatur wird über NIR-Messungen bei nicht konstanten Temperaturen berichtet (Thygesen und Lundqvist 2000b; Williams und Norris 2001; Kawano et al. 1995). Diese Arbeiten betrachten aber geringere Temperaturänderungen als beim Prozess der Hitzebehandlung von Holz. Darüber hinaus ist meist eine Temperaturkompensation zur Lösung des Problems von Temperaturunterschieden bei der Qualitätssicherung das Ziel der Untersuchungen. Da der Trocknungsprozess von Holz allerdings bei konstanter Temperatur stattfindet, ist eine Temperaturkompensation nicht zwangsläufig notwendig, da dies den Kalibrationsaufwand nur unnötig intensivieren würde.

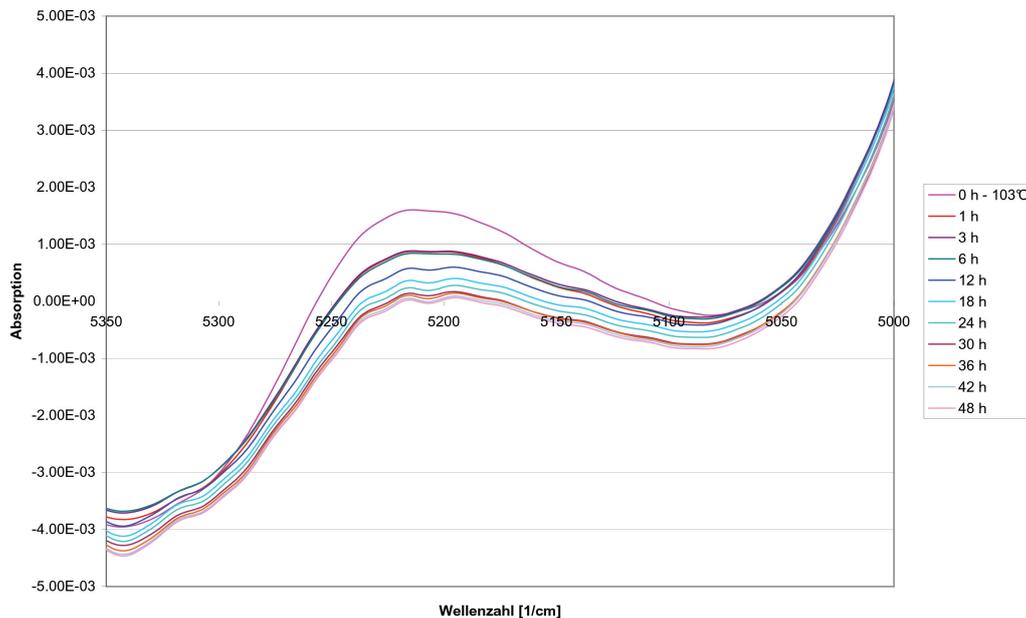


Abbildung 5.49: NIR-Spektren während der Trocknung einer Fichtenprobe bei 103 °C (5350 bis 5000 cm^{-1})

5.6.3 Änderung der NIR-Spektren bei 103 °C

Die Betrachtung der Spektren bei einer konstanten Temperatur von 103 °C (Abbildung 5.49) zeigt eine kontinuierliche Abnahme der Absorption im Bereich der Wasserbande um 5150 cm^{-1} über die Zeit erkennen. Nach 24 Stunden ist nur noch eine geringe Abnahme der Absorption zu beobachten. Zwischen den Messungen nach 3 und 6 Stunden und nach 6 und 24 Stunden war bei einer Kontrollprobe eine Masseabnahme von 0,014 g bzw. 0,005 g messbar. Danach konnte mit einer Analysenwaage keine Masseabnahme mehr festgestellt werden. Trotzdem zeigen sich auch nach 24 Stunden noch geringe Änderungen im Spektrum, was auch eine PCA in diesem Bereich zeigt (Abbildung 5.50). Allerdings zeigen die Spektren nach 30, 36, 42 und 48 Stunden nur noch sehr geringe Unterschiede. Dementsprechend scheinen sie im Scoreplot eine Gruppe zu bilden. Da die Fichtenproben nicht extrahiert wurden, könnte sich hier ein Einfluss des Abbaus von leicht flüchtigen Extraktstoffen zeigen. Da aber nach 30 Stunden kein Masseverlust mehr messbar war, kann davon ausgegangen werden, dass die Proben nach spätestens 36 Stunden darrtrocken waren.

Bei 5230 cm^{-1} und 5184 cm^{-1} treten mit zunehmender Zeit zwei Banden hervor. Sie sind der OH-Streckschwingung insbesondere der Kohlenhydrate zuzuordnen (Shenk et al. 2001). Die Banden werden vorher durch die Schwingungen der Wassermoleküle überlagert. Durch den Trocknungsprozess und die fortwährende Reduzierung des Wassers treten die Banden bei trockenem Holz deutlicher hervor als bei feuchtem (Abbildung 5.49).

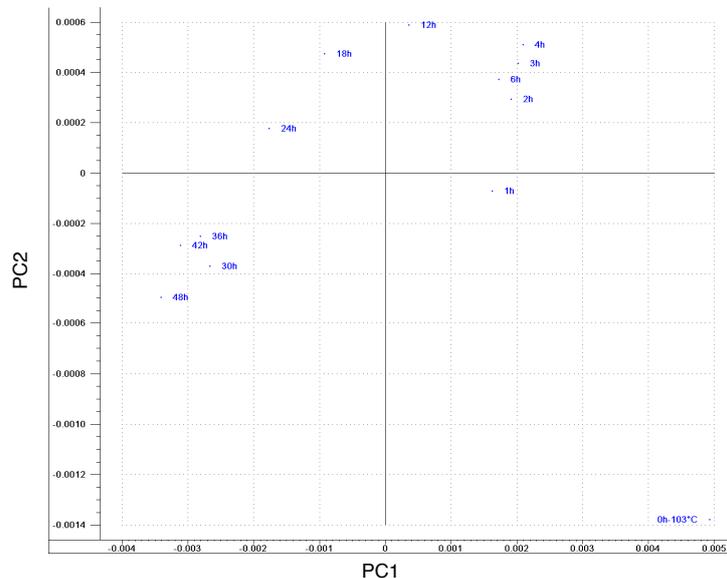


Abbildung 5.50: Scoreplot der PCA von NIR-Spektren eines Trocknungsprozesses einer Fichtenprobe von 5250 bis 5050 cm^{-1}

Die Ergebnisse von Buche und Fichte sind sich sehr ähnlich und belegen, dass durch in-line Messungen von NIR-Spektren während der Trocknungsphase einer thermischen Modifizierung der Trocknungsprozess qualitativ bewertet werden kann. Da der Trocknungsprozess aber bereits während der Aufheizphase einsetzt und die Banden durch Temperatureffekte sowie die Abnahme des Feuchtegehaltes beeinflusst werden, scheinen sinnvolle Aussagen nur während der isothermen Phase des Prozesses möglich. Über eine reine Temperaturkompensation von Proben wird in der Literatur berichtet (Thygesen und Lundqvist 2000b; Kawano et al. 1995). Auf Grund des zusätzlichen Einflusses der Feuchteabnahme beim Trocknungsprozess ist es aber schwierig, diese bei den angewandten Temperaturen in eine Kalibrierung miteinzubeziehen.

Eine quantitative Kalibrierung bei konstanter Trocknungstemperatur wäre nötig, um Aussagen über den Feuchtegehalt zu treffen. Ob mit einer NIR-Messung der Holzfeuchte auch der Bereich der Chemosorption zwischen 0 % und 6 % Holzfeuchte mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann, kann nur durch eine quantitative Evaluierung ermittelt werden. Bei feuchtem Holz wird die Absorption der Bande um 5200 cm^{-1} von den Wassermolekülen bestimmt, die die Schwingungen der OH-Gruppen der Zellwandkomponenten überlagert. Mit abnehmendem Feuchtegehalt des Holzes überwiegen die OH-Gruppen der Zellwandpolymere, was sich durch das Hervortreten zweier Banden bei 5230 cm^{-1} und 5184 cm^{-1} äußert. Dies legt die Vermutung nahe, dass bei geringer Holzfeuchte im Bereich der Chemosorption,

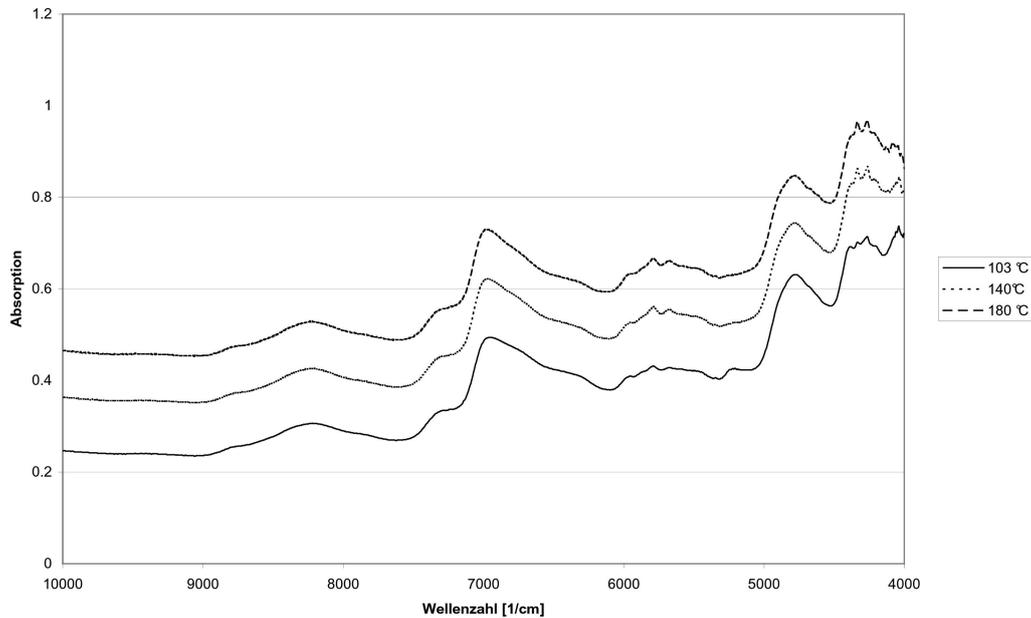


Abbildung 5.51: NIR-Spektren einer Fichtenprobe zwischen 103 und 180 °C

die Schwingungen der noch in der Zellwand gebundenen Wassermoleküle überlagert werden und damit die Bestimmbarkeit der Holzfeuchte in diesem Bereich abnehmen könnte.

5.6.4 Einfluss der Temperaturänderung auf die NIR-Spektren zwischen 103 und 180 °C

Die NIR-Spektren der Holzproben zeigen zwischen 103 und 180 °C keine so starken Änderungen des Verlaufs wie bei der vorhergehenden Aufheizphase. Da die Proben bereits darrtrocken waren, erscheinen die Rohspektren der Fichte auf den ersten Blick nur in Richtung höherer Absorptionswerte parallel verschoben (Abbildung 5.51). Lediglich im Bereich um 5150 cm^{-1} verschwindet mit steigender Temperatur eine schwache Bande. Dies tritt auch bei der Buche und der Esche auf. Bei 4261 cm^{-1} und 4335 cm^{-1} ist ein Hervortreten der Banden der CH-Streck- und -Biegeschwingung zu erkennen, die mit steigender Temperatur deutlicher werden. Bei der Buche und der Esche treten diese Banden nicht so deutlich hervor wie bei der Fichte.

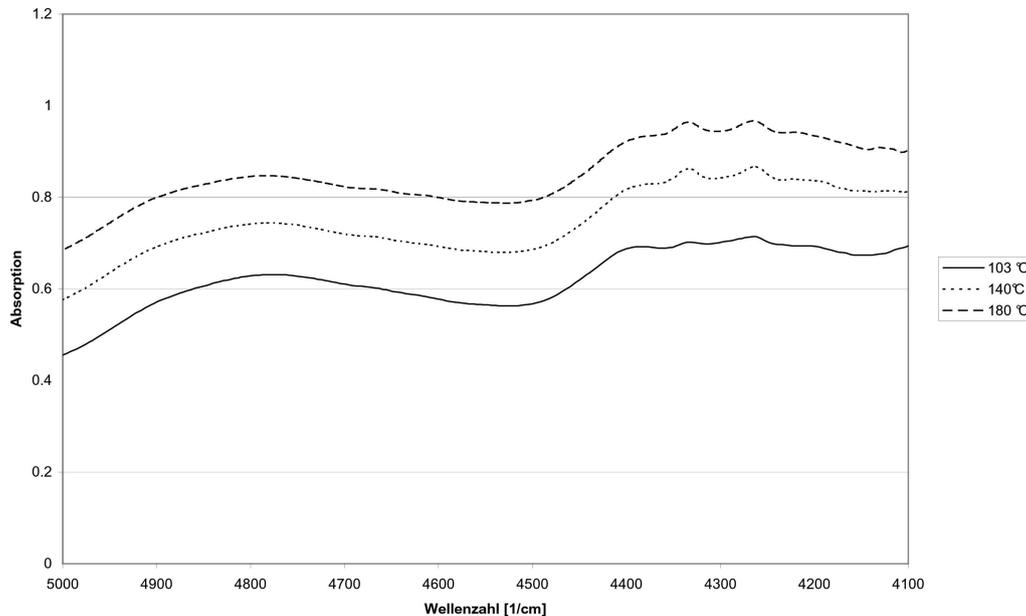


Abbildung 5.52: Ausschnitt der NIR-Spektren einer Fichtenprobe zwischen 103 und 180 °C im Bereich von 5000 bis 4100 cm^{-1}

5.6.5 Änderung der NIR-Spektren während einer thermischen Modifizierung bei 180 °C

In den Abbildungen 5.53, 5.54, und 5.55 sind die NIR-Spektren einer Buchen-, Eschen- und Fichtenprobe während einer Hitzebehandlung zu den Zeiten abgebildet, an denen der Masseverlust bestimmt wurde. Der Zeitpunkt 0-180 °C bezieht sich auf den Zeitpunkt, zu dem sich in der Probe die Behandlungstemperatur von 180 °C eingestellt hatte. Dies war nach ca. 25 bis 40 Minuten der Fall.

Bei allen Holzarten ist im Bereich von 12500 cm^{-1} bis ca. 9000 cm^{-1} mit steigender Behandlungsdauer eine Zunahme der Absorption zu beobachten. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der off-line Messungen bei Raumtemperatur (Kapitel 5.1.3). Der Anstieg der Absorption in diesem Bereich wird mit der Änderung der Farbe in Verbindung gebracht (Mitsui et al. 2007). Von ca. 9000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} nimmt die Absorption bei allen Holzarten mit steigender Behandlungsdauer kontinuierlich ab. Insgesamt erscheint die Abnahme der Absorption von 8000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} sehr homogen. Bei der Buche und der Esche fällt diese Abnahme deutlicher aus als bei der Fichte. Da die Fichte einen geringeren Masseverlust aufwies, deutet dies auf einen direkten Zusammenhang zwischen dem Masseabbau und der Abnahme der Absorption während der thermischen Modifizierung hin.

Zwischen 8100 cm^{-1} und 8300 cm^{-1} werden die Spektren mit zunehmender Behandlungsdauer flacher. Dies wurde bereits bei den off-line-Messungen mit zunehmender Temperatur

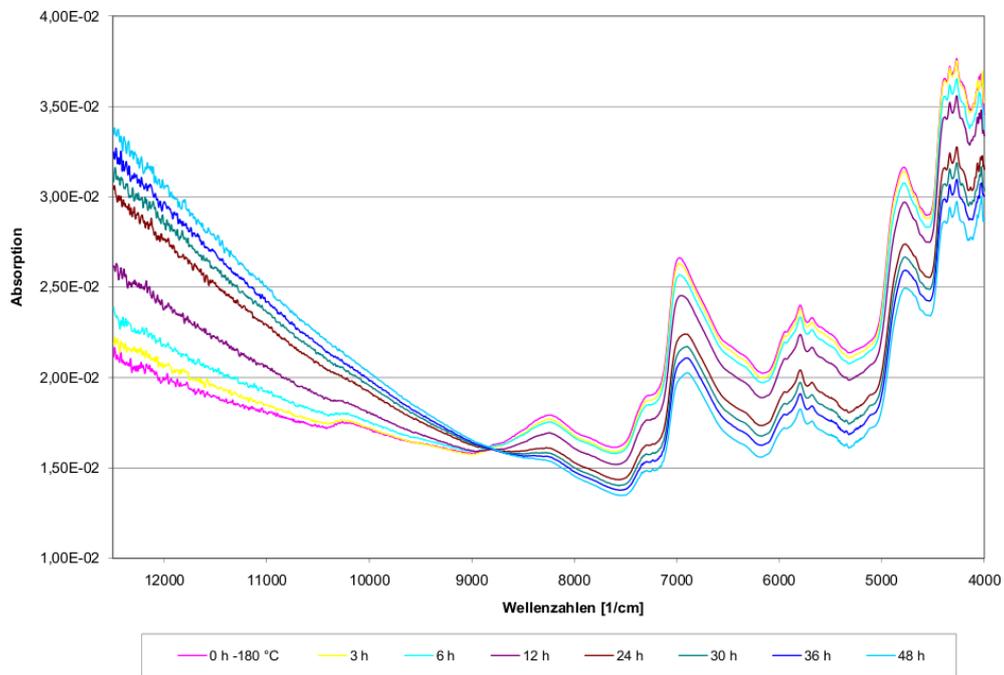


Abbildung 5.53: NIR-Spektren einer Eschenprobe während der thermischen Modifizierung bei 180 °C

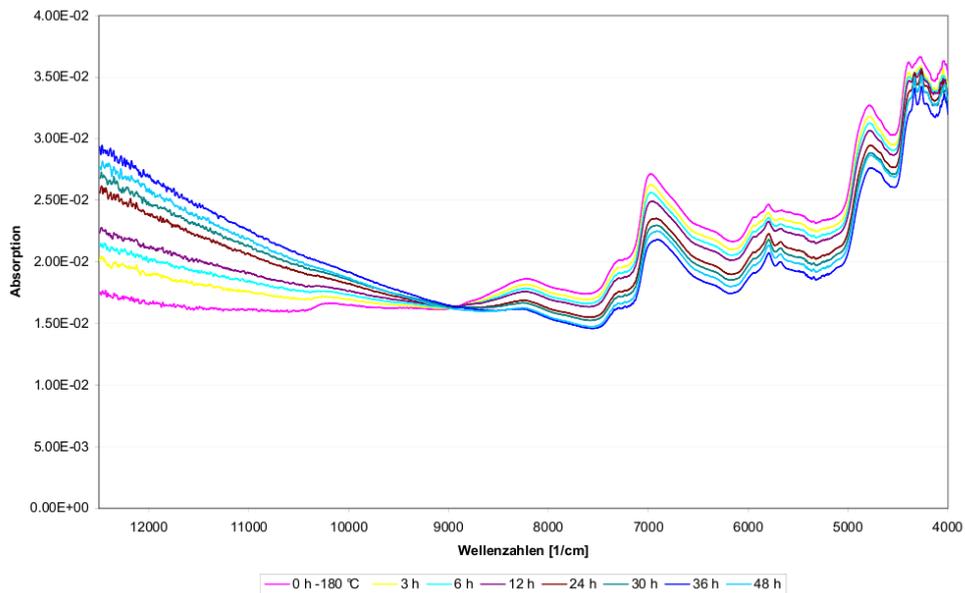


Abbildung 5.54: NIR-Spektren einer Buchenprobe während der thermischen Modifizierung bei 180 °C

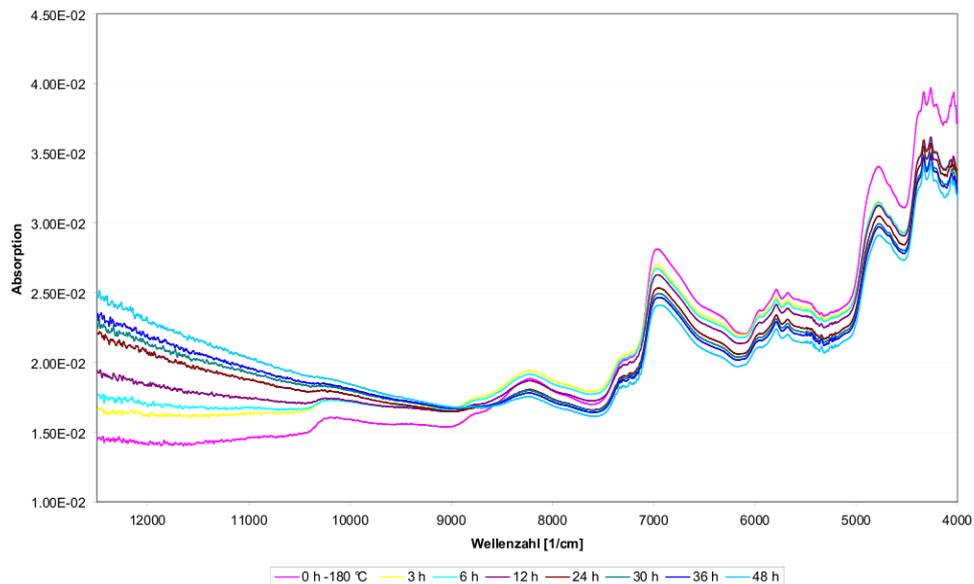


Abbildung 5.55: NIR-Spektren einer Fichtenprobe während der thermischen Modifizierung bei 180 °C

beobachtet und der Abspaltung von Acetylgruppen und dem Abbau von Kohlenhydraten zugeordnet.

Um einen Zusammenhang zwischen den Spektren und dem Masseverlust zu untersuchen, wurde eine PLS-Regression über den gesamten Spektralbereich durchgeführt. Da nur sieben Werte pro Holzart zur Verfügung standen, wurde eine Kreuzvalidierung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst. Die Bestimmtheitsmaße der Kalibrationen liegen bei der Buche und der Esche bei 0,98, bei der Fichte bei 0,99. Die r^2 -Werte der Kreuzvalidierungen sind bei der Buche und der Esche mit 0,87 und 0,91 geringer. Die Kreuzvalidierung der Fichte hingegen ergibt einen r^2 -Wert von 0,99. Die Standardfehler liegen bei der Kalibration im Bereich von 0,17 % bis 0,54 %. Bei der Validierung sind die Werte bei Buche und Esche mit 1,76 und 1,85 deutlich höher. Bei der Fichte liegt der SEP bei 0,26. Zu beachten ist allerdings der größere Bereich der Werte der Masseverluste bei den Laubholzarten. Dennoch zeigt die Fichte die besseren Korrelationsergebnisse.

Da die Ergebnisse der PLSR sehr gute Korrelationen ergaben und die Änderungen über den Spektralbereich von 9000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} relativ homogen erscheinen, wurde die Korrelation zwischen der Absorption und dem Masseverlust bei den wichtigen Banden der OH-Streckschwingung bei 6980 cm^{-1} und 4790 cm^{-1} sowie der Bande bei 5796 cm^{-1} , die bei den Messungen bei Raumtemperatur Hinweise auf die Deacetylierung und den Abbau von

Tabelle 5.11: PLSR-Ergebnisse des Masseverlustes und der NIR-Spektren von Buchen-, Eschen- und Fichtenproben im Bereich von 12500 - 4000 cm^{-1}

	PCs	r_{cal}^2	RMSEC	SEP	r_{val}^2	RMSEP	SEC
Buche	2	0.98	0.54	0.58	0.87	1.63	1.76
Esche	2	0.98	0.72	0.78	0.91	1.75	1.85
Fichte	1	0.99	0.17	0.19	0.99	0.24	0.26

Kohlenhydraten lieferte, berechnet. Die Ergebnisse der linearen Regression sind in den Abbildungen 5.56, 5.57 und 5.58 dargestellt.

Die Bestimmtheitsmaße der Regressionsgeraden liegen für alle Holzarten bei den untersuchten Wellenzahlen stets über 0,9. Bei der Fichte sind die Korrelationen bei allen Wellenzahlen am größten und liegen bei 6981 cm^{-1} und 5796 cm^{-1} bei über 0,99 und bei 4790 cm^{-1} bei über 0,98. Die entsprechenden Bestimmtheitsmaße bei der Buche und der Esche liegen zwischen 0,95 und 0,97 bzw. zwischen 0,91 und 0,93. Die Korrelationen sind bei der Esche am geringsten. Die Ursachen hierfür können nicht endgültig bestimmt werden, allerdings könnte die Homogenität der Holzstruktur einen Einfluss besitzen, da die Fichte mit der homogenen Struktur des Tracheidengewebes die besten Korrelationen aufweist. Die Esche hingegen, die als Laubholz und Ringporer eine inhomogenere Struktur besitzt, zeigt die schlechtesten Korrelationen. Auch ein nicht-linearer Zusammenhang kann nicht ausgeschlossen werden.

Da die Korrelation zwischen der Absorption und dem Masseverlust bei den untersuchten Wellenzahlen trotzdem bei allen drei Holzarten sehr gut ist, könnte bereits die Erfassung einzelner Wellenzahlen oder kleiner Wellenzahlenbereiche für eine erfolgreiche Prozesskontrolle basierend auf dem Masseverlust während der thermischen Modifizierung ausreichend sein. Dies hätte den Vorteil, dass kostengünstigere Systeme eingesetzt werden könnten.

5.6.6 Zwischenfazit der in-line Versuche

Die in-line Versuche belegen starke temperaturbedingte Einflüsse auf die NIR-Spektren bis 103 °C. Bei feuchtem Holz werden die Temperatureffekte wie Bandenverschiebungen und Absorptionsänderung durch die Effekte des beginnenden Trocknungsprozesses überlagert. Eine Temperaturkompensation scheint in diesem Bereich nicht sinnvoll zu sein, da der Trocknungsprozess vor einer Hitzebehandlung bei konstanter Temperatur stattfindet. Unter isothermen Bedingungen konnte der Trocknungsprozess einer Holzprobe qualitativ verfolgt werden. Insbesondere spektrale Änderungen des stark von Wasser beeinflussten Bereiches der OH-Schwingungen um 5180 cm^{-1} geben Aufschluß über den Trocknungsprozess. Während die Absorption zu Beginn stark abnahm, sank die Abnahme der Absorption gegen Ende des

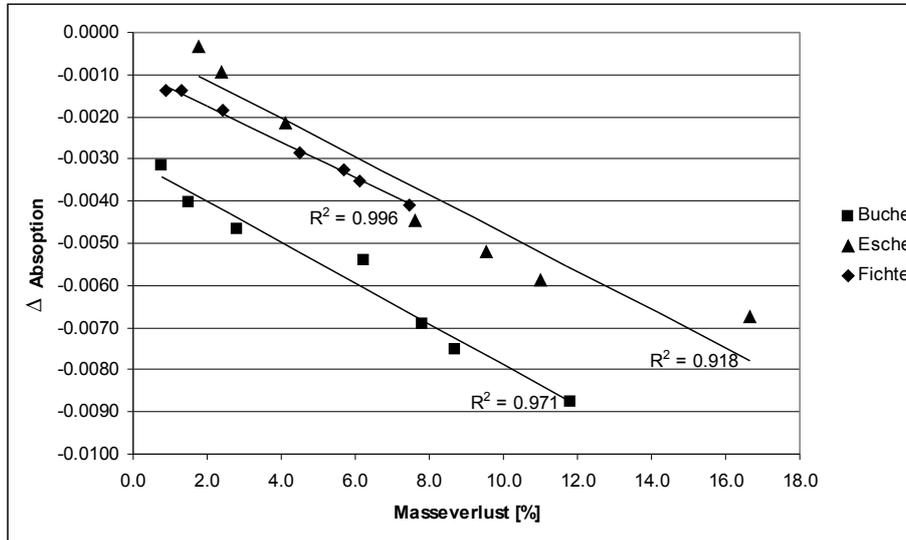


Abbildung 5.56: Korrelation zwischen dem Masseverlust und der Abnahme der Absorption bei 6981 cm^{-1}

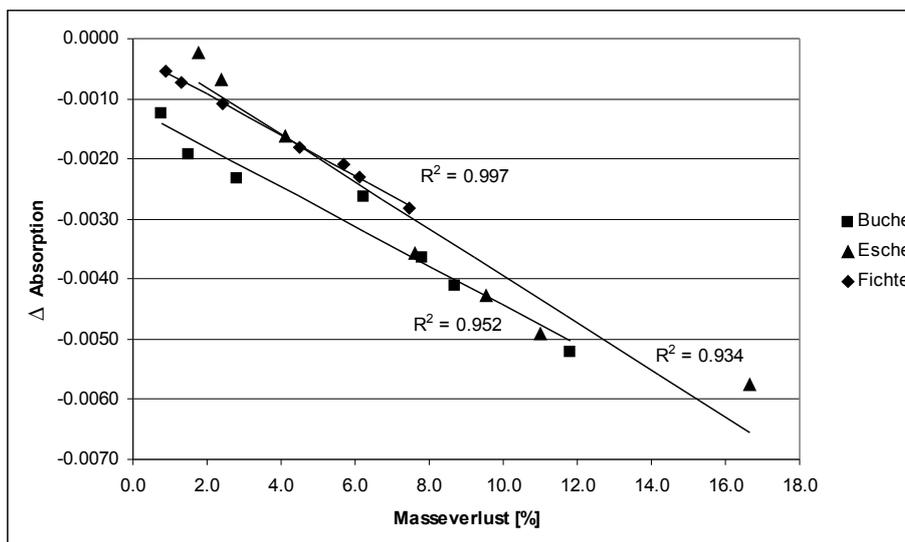


Abbildung 5.57: Korrelation zwischen dem Masseverlust und der Abnahme der Absorption bei 5796 cm^{-1}

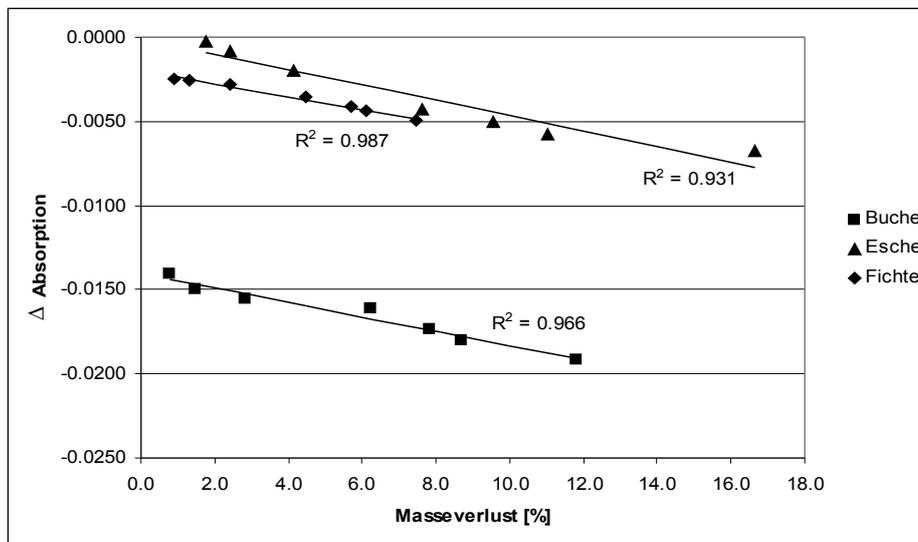


Abbildung 5.58: Korrelation zwischen dem Masseverlust und der Abnahme der Absorption bei 4790 cm^{-1}

Prozesses, als kein Masseverlust mehr nachweisbar war. Daher könnte der Trocknungsprozess mit Hilfe von NIR-Spektroskopie überwacht werden. Ob eine quantitative Erfassung des Feuchtegehaltes erzielt werden kann, muss durch weitere Versuche geklärt werden. Das Auftreten zweier Banden mit abnehmender Holzfeuchte deutet darauf hin, dass der Feuchtebereich von 0 % bis 6 %, in dem die Chemosorption stattfindet, kritisch sein könnte, da die Schwingungen der Wassermoleküle durch die Schwingungen der OH-Moleküle der Zellwandkomponenten überlagert werden könnten.

Beim Erhitzen von darrtrockenem Holz von 103 auf 180 °C wurden ebenfalls Einflüsse auf die NIR-Spektren festgestellt. Da aber keine Überlagerung mit dem Trocknungsprozess stattfinden konnte, wurde hauptsächlich eine Zunahme der Absorption festgestellt, bis die Temperatur konstant war. Auch die zweite Aufheizphase stellt während einer thermischen Modifizierung keinen kritischen Bereich dar. Zwar hat die Aufheizrate starken Einfluss auf das Ergebnis, die eigentliche Modifizierung findet jedoch bei konstanter Temperatur statt, so dass es nicht zweckmäßig erscheint, die Aufheizphase mittels NIR-Spektroskopie zu überwachen. Der eigentliche Prozess der thermischen Modifizierung findet bei konstanter Temperatur statt. Während der Hitzebehandlung bei 180 °C wurden innerhalb des untersuchten Zeitraumes von 48 Stunden starke Korrelationen zwischen dem gesamten NIR-Spektralbereich und dem Masseverlust festgestellt. Die Änderungen der NIR-Spektren während der in-line-Messungen wiesen die gleichen Merkmale auf, wie sie bereits bei der off-line Messung festgestellt wurden. PLS-Regressionen zwischen den Spektralwerten und dem Masseverlust wiesen Bestimm-

heitsmaße von $\geq 0,98$ für die Validierung und $\geq 0,89$ für eine Kreuzvalidierung auf. Da die Regressionen nur die Informationen von sieben Spektren enthielten, sind auch hier weitere Untersuchungen empfehlenswert.

Die Reduzierung des untersuchten Bereiches auf einzelne Wellenlängen zeigt, dass bei 6981 cm^{-1} , 5796 cm^{-1} und 4790 cm^{-1} jeweils eine starke Korrelation mit dem Masseverlust besteht. Eine mögliche Reduzierung der Wellenzahlbereiche, würde die Anwendung im Prozessbetrieb erleichtern.

Die Ergebnisse belegen, dass mit Hilfe der untersuchten Methode Aussagen über den Zustand des Materials während einer Hitzebehandlung getroffen werden können. Sowohl der Trocknungsprozess als auch der eigentliche Prozess der Hitzebehandlung können durch inline-Messungen überwacht werden. Da die Versuche nur im Labormaßstab durchgeführt wurden, muss die praktische Anwendbarkeit durch Versuche im Industriemaßstab untersucht werden. Die Überwachung der Trocknung und der Hitzebehandlung kann zur Produktion konstanter Qualität und zur Prozessoptimierung führen, durch die der Anteil von fehlbehandeltem Material und der Energieeinsatz reduziert werden können.

5.7 Gesamtfazit

Für die Erfassung von Qualitätsaspekten von thermisch modifiziertem Holz in der betrieblichen Praxis sind schnelle und einfach anzuwendende Verfahren notwendig. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass durch NIR-Spektroskopie die Änderung des Materials durch eine thermische Modifizierung erfasst werden kann. In Kombination mit multivariaten Analyseverfahren sind quantitative Aussagen über die physikalisch mechanischen Eigenschaften von fehlerfreien Proben möglich, die als Grundlage für eine automatisierte Qualitätssortierung dienen kann. Um die Ergebnisse in die Praxis umzusetzen, muss untersucht werden, ob die hier erhaltenen Ergebnisse auf Großproben übertragen werden können. Auch der Einfluss der Provenienz auf die Aussagekraft der Modelle muss tiefergehend untersucht werden.

Die Ergebnisse der qualitativen Auswertung belegen, dass die verschiedenen Behandlungsklassen der thermischen Modifizierung unterschieden werden können. Für eine erfolgreiche Klassifizierung müssen sich die Eigenschaften der Proben deutlich unterscheiden. Zwar können durch die NIR-Spektren Unterschiede zwischen den Proben von Behandlungsklassen erkannt werden, die sich nicht signifikant oder nur gering unterscheiden, für eine erfolgreiche eindeutige Klassifizierung der Proben sind aber größere Unterschiede der Eigenschaften nötig. Diese werden in der Praxis meist erreicht, wenn bei der Modifizierung die geforderten Behandlungsparameter eingehalten werden. Da die während einer thermischen Modifizierung im Labormaßstab in-line gemessenen NIR-Spektren sehr gut mit dem Masseverlust korrelieren, kann die Messung mit Prozesssonden eine Alternative bieten, um Aussagen über den Behandlungsfortschritt und den Zustand des Materials in einer Thermokammer zu treffen. Da bereits Messungen bei einzelnen Wellenlängen für sehr gute Korrelationen ausreichend sind, könnten für den Praxiseinsatz Spektrometer einfacher Bauart ausreichend sein. Für den Einsatz in einer Industriekammer müssen weiterführende Untersuchungen im Praxisbetrieb durchgeführt werden.

In Kombination mit der Erfassung der Prozessparameter ist eine Verbesserung der Qualitäts- und Produktionskontrolle sowie -steuerung und damit eine konstante Produktqualität durch den Einsatz von NIR-Spektroskopie möglich.

Kapitel 6

Schlussfolgerungen und Ausblick

6.1 Schlussfolgerungen

Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der FTIR- und NIR-Spektroskopie

Sowohl FTIR- als auch NIR-Spektren von Buchen-, Eschen- und Fichtenholzmehl zeigen nach einer thermischen Modifizierung deutliche Unterschiede. Mit steigender Temperatur zeigen sich größere spektrale Unterschiede. Die Laubholzarten Buche und Esche weisen zudem deutlichere Unterschiede auf als die Fichte. Bei den FTIR-Spektren sind die Änderungen der Banden besser zuzuordnen als bei den NIR-Spektren, weil die Überlagerung von Banden die Analyse der Spektren erschwert und Reaktionen zum Teil überlagert werden. So kann man die Deacetylierung der Polyosen durch Änderungen der Carbonylbande bei 1745 cm^{-1} deutlich nachvollziehen. Bei den Obertonschwingungen im NIR-Bereich wird die Deacetylierung jedoch vom Kohlenhydratabbau überlagert, so dass eine genaue Trennung dieser Reaktionen im NIR-Spektrum schwer fällt. Dennoch lassen sich die aus der Literatur bekannten und auch durch die Thermodesorption bestätigten Reaktionen durch die Infrarotspektren nachweisen. Die FTIR-Untersuchungen bestätigen erwartungsgemäß die Ergebnisse der NIR-Untersuchungen. Durch den Zusammenhang zwischen spektralen Unterschieden und der Behandlungsintensität eignen sich grundsätzlich beide Methoden zur Qualitätssicherung von thermisch modifizierten Hölzern. Die Messungen der NIR-Spektroskopie sind jedoch schneller durchführbar und zerstörungsfrei.

Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der physikalisch-mechanischen Untersuchungen

Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften von thermisch modifiziertem Holz unterscheiden sich zum Teil signifikant von nicht modifiziertem Holz. Die Änderung der Eigenschaften war bei den Laubhölzern Buche und Esche im Allgemeinen stärker als bei der Fichte. Die Roh- und Darrdichte nimmt bedingt durch die thermischen Abbaureaktionen und dem damit verbundenen Masseverlust mit steigender Behandlungsintensität ab. Der Elastizitätsmodul wird wenig beeinflusst und nimmt bei den niedrigeren Behandlungstemperaturen zum Teil zu. Die Biegefestigkeit hingegen sinkt mit zunehmender Behandlungsintensität deutlich.

Bei den Proben der Esche und der Fichte wurden wider Erwarten bei zwei Behandlungsintensitäten kaum signifikante Unterschiede festgestellt. Die Eschenproben wiesen keine signifikanten bzw. nur geringe Unterschiede zwischen der 200 °C- und 220 °C-Behandlung auf. Dies war bedingt durch technische Probleme, die während des Modifizierungsprozesses auftraten. Die Proben der 180 °C- und 200 °C-Behandlung der Fichte wiesen ebenfalls nur geringe Unterschiede bei den physikalisch mechanischen Eigenschaften auf. Hier traten nachweislich keine Probleme während der Hitzebehandlung auf. Dies zeigt, dass die Bestimmung von Größen wie Roh- und Darrdichte, Elastizitätsmodul, Biegefestigkeit oder Ausgleichsfeuchte zwar Hinweise auf die Qualität des Behandlungsprozesses liefern können, aber auch falsche Rückschlüsse auf den Behandlungsprozess nicht auszuschließen sind.

Bei den Buchenproben zeigten die beiden untersuchten Probensätze zum Teil unterschiedliche Ergebnisse, die auf die Herkunft zurückgeführt werden können. Diese Variation muss mitbetrachtet werden, wenn für verschiedene Behandlungsintensitäten Werte für die mechanischen Eigenschaften angegeben werden.

Um definierte Materialeigenschaften zu produzieren, ist die Orientierung an Behandlungstemperatur und -zeit nicht ausreichend. Eine Sortierung nach den ermittelten Größen im Anschluss an die Modifizierung kann helfen, die Variationen der Materialeigenschaften zu minimieren.

Schlussfolgerungen aus der quantitativen NIR-Spektrenauswertung

Die Verknüpfung der NIR-Spektren der Biegeproben mit den physikalisch mechanischen Eigenschaften durch multivariate Regressionsanalyse liefert Ergebnisse, die eine Anwendung in der Qualitätskontrolle von thermisch modifizierten Hölzern möglich erscheinen lassen. Die Evaluierung der Biegefestigkeit durch NIR-Spektren gelang mit Hilfe der NIR-Spektroskopie besser als durch Korrelation mit dem Elastizitätsmodul. Durch die mathematische Bearbeitung der Spektren vor der Analyse lassen sich die Ergebnisse zum Teil deutlich verbessern.

Um die Qualität der Modelle für die thermisch modifizierten Proben zu erhöhen, sollten die unbehandelten Referenzproben in die Kalibrierung einbezogen werden.

Die NIR-Spektroskopie ist als Grundlage für eine Qualitätssortierung auf Basis dieser physikalisch-mechanischen Eigenschaften geeignet. Da die Untersuchungen nur an fehlerfreien Biegeproben durchgeführt wurden, müssen durch Untersuchung größerer Proben diese Ergebnisse geprüft werden. Auch die Einflüsse einer Produktionsumgebung (Klimaschwankungen, Oberflächenbeschaffenheit, Holzfeuchteunterschiede, ...) auf die Ergebnisse müssen evaluiert werden. Da die NIR-Spektroskopie grundsätzlich prozessfähig ist, könnte auch die Anwendung von NIR-Imaging-Systemen angedacht werden, um große Proben zu charakterisieren.

Schlussfolgerungen aus der qualitativen NIR-Spektrenauswertung

Die Auswertung der NIR-Spektren im Hinblick auf eine Klassifizierung nach der Behandlungstemperatur zeigt vielversprechende Ergebnisse. Die Proben konnten mit hinreichender Genauigkeit bei einem Signifikanzniveau von 5 und 25 % durch SIMCA-Klassifizierung den entsprechenden Behandlungstemperaturen zugeordnet werden. Die auf NIR-Spektren basierende Klassifizierung konnte teilweise die Behandlungsklassen der Esche und Fichte trennen, die bei den physikalisch mechanischen Eigenschaften schwer zu trennen waren. Dies belegt, dass durch die NIR-Spektroskopie feinere Unterschiede zwischen den Behandlungen entdeckt werden können, als dies mit der Bestimmung der physikalisch mechanischen Eigenschaften erzielt werden konnte.

Eine Reduzierung der untersuchten Wellenzahlenbereiche der nicht bearbeiteten Spektren führte ebenfalls zu guten Klassifizierungsergebnissen. Daher könnten in der betrieblichen Anwendung mobile und handliche Spektrometer mit beschränkten Spektralbereichen für die Qualitätssicherung von thermisch modifiziertem Holz verwendet werden.

6.2 Ausblick

Die in dieser Arbeit enthaltenen Ergebnisse sind erfolgversprechend, befassen sich aber nur mit Teilaspekten auf dem Weg zu einer Standardmethode für die Qualitäts- und Prozesskontrolle von thermisch modifiziertem Holz. Um letztendlich zu einem praxistauglichen System zu gelangen, sind neben den erwähnten Aspekten, wie die Übertragbarkeit auf Großproben und der Einfluss der Provenienz, Untersuchungen zu folgenden Themen notwendig:

- Kombination mit der Farbmessung durch Verwendung von Spektrometern, die im sichtbaren und im NIR-Spektrum messen
- Optimierung der Prozesssonden für die bei der thermischen Modifizierung auftretenden Temperaturbereiche
- In- und on-line Messung der Holzfeuchte

Eine kombinierte Farb- und NIR-Messung würde die Effizienz der spektroskopischen Prozessüberwachung deutlich erhöhen, da neben dem Masseverlust zusätzlich die Farbe des Materials als Kontrollgröße dienen könnte. Für eine praxistaugliche Umsetzung werden Prozesssonden benötigt, die auch unter den harschen Bedingungen während der thermischen Modifizierung dauerhaft standhalten. Insbesondere die Belastung durch die extremen Temperaturwechsel stellen hohe Anforderungen an das Material. Sollte dazu noch eine effektive Holzfeuchtemessung im in- und on-line Betrieb gelingen, stellt die NIR-Spektroskopie auch für andere Holzverarbeitungsprozesse eine alternative Messmethode dar.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund ökologischer und umweltpolitischer Aspekte wurden während der letzten Jahrzehnte einige neuartige Behandlungsmethoden entwickelt, um die Holzeigenschaften dauerhaft zu verändern. Die thermische Modifizierung von einheimischen Hölzern bietet für einige Anwendungen eine Alternative zum chemischen Holzschutz sowie zum Einsatz von Importhölzern. Seit der Markteinführung um die Jahrtausendwende stehen neben der Entwicklung neuer Anwendungsbereiche vor allem Qualitätsaspekte im Fokus. Konstante Produktqualität ist eine Voraussetzung, um dauerhaft am Markt akzeptiert zu werden. Dies beinhaltet die Qualitätssicherung nach der Produktion, aber auch des Produktionsprozesses selbst. Die Bestimmung der Holzeigenschaften wird meist in zeitaufwändigen Verfahren bestimmt. Eine Alternative könnte die NIR-Spektroskopie sein, die sowohl bei der Qualitätskontrolle für off-line-Messungen als auch durch Prozesssonden für Messungen während der Produktion eingesetzt werden kann. In zahlreichen Bereichen zählt diese Technologie inzwischen zu den Standardverfahren der Qualitätskontrolle.

Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, ob die NIR-Spektroskopie zur Qualitätssicherung und -prozesskontrolle von thermisch modifizierten Hölzern (TMT) eingesetzt werden kann. Dazu wurden hitzebehandelte Proben der Holzarten Buche (*Fagus sylvatica* L.), Esche (*Fraxinus excelsior* L.) und Fichte (*Picea abies* (L.) Karst.) untersucht, indem Holzproben in einer Thermokammer im Industriemaßstab bei 180 °C, 200 °C und 220 °C modifiziert wurden. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand die Verknüpfung der physikalisch mechanischen Eigenschaften wie Roh- und Darrdichte, Elastizitätsmodul, Biegefestigkeit und Feuchtegehalt mit den entsprechenden NIR-Spektren mittels multivariater Analysemethoden. Auch die Klassifizierung der Behandlungsintensität war Gegenstand der Analysen.

In-line-Versuche im Labormaßstab sollten Erkenntnisse hinsichtlich einer möglichen Prozessanwendung liefern und zeigen, ob Informationen über den Behandlungszustand des Holzes während einer Hitzebehandlung gewonnen werden können.

Um die Änderungen der NIR-Spektren nach einer Hitzebehandlung beurteilen zu können, wurden sie mit den Änderungen von FTIR-Spektren verglichen. Die Abspaltung der Acetylgruppen äußert sich in einer Abnahme der Intensität und einer Bandenverschiebung der Carbonyl-Bande bei 1745 cm^{-1} . Bei 1245 cm^{-1} waren Bandenverschiebungen zu beobachten, die auf eine Reaktion der C-O-C- und Methoxygruppen hinweisen. Bei der Buche und Esche war zudem eine Abnahme der Intensität zu beobachten. Im Bereich von 1050 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} zeigte sich eine Bandenauflösung, die mit der Behandlungsintensität zunahm und auf Depolymerisation der Kohlenhydrate hinweist. Entsprechend wurden Änderungen der Oberton- und Kombinationsschwingungen im NIR-Bereich festgestellt. Im Bereich zwischen 8500 cm^{-1} und 8000 cm^{-1} war eine Reduzierung der Banden zu beobachten. In diesem Bereich überlagern sich die Effekte der Deacetylierung und des Kohlenhydratabbaus. Dies gilt auch für den Bereich der CH_3 -Bande um 5810 cm^{-1} . Starke Änderungen zeigen auch die OH-Banden um 6900 cm^{-1} und 5200 cm^{-1} , die stark vom Feuchtegehalt bestimmt werden. Die Konsistenz der Ergebnisse belegt, dass die NIR-Spektren Informationen über die Zusammensetzung des Holzes nach einer thermischen Modifizierung mit verschiedenen Intensitäten beinhalten.

Die Ergebnisse der physikalisch mechanischen Eigenschaften wiesen auf Probleme bei einzelnen Behandlungsstufen der Esche und Fichte hin. Bei der Esche konnten diese bestätigt werden, bei der Fichte lagen keine technischen Probleme während der Modifizierung vor. Daher kann die ausschließliche Evaluierung der physikalisch mechanischen Eigenschaften nur begrenzt Aussagen über den Behandlungserfolg liefern. Bei der Verknüpfung der Daten mit den NIR-Spektren durch PLS-Regression wurden unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Im Allgemeinen zeigten die auf dem Radialschnitt gemessenen NIR-Spektren die besseren Modelle. Die r^2 -Werte für die Roh- und Darrdichte lagen zwischen 0,67 und 0,95 für die Kalibrations- und zwischen 0,54 und 0,72 für die Validierungsmodelle. Der SEC/P lag zwischen $0,01\text{ g/cm}^3$ und $0,04\text{ g/cm}^3$. Bei der Modellierung des Elastizitätsmoduls wurden r^2 -Werte von 0,38 bis 0,98 ermittelt. Für die Eschen- und Fichtenproben lag das Bestimmtheitsmaß stets über 0,65. Der SEP lag zwischen 713 N/mm^2 und 1077 N/mm^2 . Die Biegefestigkeit konnte mit einem Bestimmtheitsmaß zwischen 0,16 und 0,99 beschrieben werden. Der SEP reichte von 2 N/mm^2 bis 19 N/mm^2 . Bei der Bestimmung der Ausgleichsfeuchte lag das Bestimmtheitsmaß häufig über 0,90. Es war allerdings eine starke Gruppenbildung zu beobachten. Bei der Erstellung von Modellen für die einzelnen Untergruppen ergaben sich vergleichsweise schlechte Modelle. Der Standardfehler der Modelle der TMT-Proben war meist größer als

der Modelle der Referenzproben. Die Datensätze, in denen die Referenz- und TMT-Proben verwendet wurden, erwiesen sich als eine gute Alternative zu den reinen TMT-Datensätzen.

Die qualitative Auswertung der NIR-Spektren zeigte, dass sich die Proben mit hinreichender Genauigkeit den entsprechenden Behandlungsklassen zuordnen ließen. Eine Reduzierung des Wellenzahlenbereiches um die am stärksten vom Wasser beeinflussten Bereiche um 7000 cm^{-1} und 5200 cm^{-1} zeigte keine starke Beeinträchtigung der Klassifizierungsergebnisse. So wurden je nach Holzart und Spektrenbearbeitung zwischen 60 % bis 97 % der Proben richtig klassifiziert. Bei der Esche und der Fichte wurden einige Proben mehrfach klassifiziert, da einige Behandlungsstufen sehr eng beieinanderlagen.

Die Prozessversuche wurden in vier Phasen gegliedert: die beiden Aufheizphasen vor der Trocknung und der thermischen Modifizierung sowie zwei Phasen mit konstanter Temperatur von $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Während beider Aufheizphasen wurden Einflüsse auf die NIR-Spektren beobachtet. Da während der ersten Aufheizphase bereits die Trocknung stattfand, waren hier deutlichere Effekte vor allem bei den Banden um 5180 cm^{-1} zu erkennen. Während einer konstanten Temperatur von $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ nahm die Intensität dieser Bande ab, bis nur noch sehr geringe Änderungen auftraten, die das Ende des Trocknungsprozesses erkennen ließen. Der Masseverlust der während der thermischen Modifizierung bei $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ auftrat wurde in Zeitintervallen gemessen und mit den entsprechenden NIR-Spektren verknüpft. Die linearen Regressionen zeigen ein Bestimmtheitsmaß von mehr als 0,90 für alle untersuchten Holzarten.

Für die Praxis kann geschlossen werden, dass die NIR-Spektroskopie sowohl für die Prozessüberwachung als auch zur Qualitätssicherung bei und nach der thermischen Modifizierung von Holz eingesetzt werden kann.

Kapitel 8

Abstract

During recent decades several wood modification methods have been developed. Thermal modification of indigenous wood species offers an alternative to the use of imported wood species or wood preservation by heavy metal containing chemicals. The development of new applications and quality aspects have been major fields of research since thermally modified wood/timber (TMW, TMT) was introduced to the market about 10 years ago. Quality and process control are important factors for the success of the product. This includes quality control before and after production. However, determining wood properties is time consuming. NIR-spectroscopy (NIRS) is a method which could be alternatively used for estimating wood properties. It is non-destructive, fast, and can be applied to on-, in- and off-line measurements. Thus, it is a standard method for quality control in many fields.

This study investigates NIRS as a method for quality and process control of TMW. Wood samples of beech (*Fagus sylvatica* L.) , ash (*Fraxinus excelsior* L.) and spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) were thermally modified in an industrial-scale kiln at different temperatures (180 °C, 200 °C, and 220 °C). NIR-spectra of the wood samples were collected and related to MOR, MOE, density, and moisture content by multivariate analysis. In addition, the classification of the treatment intensity by NIR-spectra was investigated. In addition, in-line measurements in a laboratory-scale kiln were performed in order to monitor the condition of the wood during an actual treatment.

NIR-spectra were compared with the corresponding FTIR-spectra in order to evaluate the influence of thermal treatment on NIR-spectra. Decrease in intensity and shift of the carbonyl band at 1745 cm^{-1} indicate the cleavage of acetyl groups. Shifts at 1245 cm^{-1} indicate alterations of C-O-C- and methoxygroups. The spectra of beech and ash additionally showed a decrease in intensity at this wavenumber. In the region between 1050 cm^{-1} and 1000 cm^{-1}

bands become apparent with increasing treatment intensity. This points to the depolymerisation of carbohydrates. Accordingly, changes in the overtone and combination band in the NIR region could be observed. Between 8500 cm^{-1} and 8000 cm^{-1} , the intensity decreased. This is the result of deacetylation and depolymerisation of carbohydrates, which also affect the band at 5810 cm^{-1} . Due to the reduced moisture content of the samples, strong alterations at 6900 cm^{-1} and 5200 cm^{-1} can be found. Since the results of NIRS are in compliance with the results of FTIR spectroscopy it can be concluded that NIR spectra contain information about the chemical composition of thermally modified wood treated at different intensities. Thus, NIRS can be appropriately used for quality control of TMW.

The mechanical and physical properties of the samples indicated irregularities of individual treatment intensities of ash and spruce. This could be confirmed for ash samples after examining the treatment protocols. However, no technical problems during the modification process of the spruce samples could be verified. Thus, the sole evaluation of the physical and mechanical properties of TMW provides only limited information about whether the treatment was correct or not.

Linking the data with NIR spectra by PLS regression showed different results. Generally, NIR spectra taken on the radial face performed better than NIR spectra measured on the tangential face. r^2 values of the models of specific and oven-dry density ranged from 0.67 to 0.95 for calibration and 0.54 to 0.72 for validation. SEC/P ranged from 0.01 g/cm^3 to 0.04 g/cm^3 . Considering MOE, r^2 was between 0.38 and 0.98 with SEC/P ranging from 713 N/mm^2 to 1077 N/mm^2 . The beech samples showed the lowest values, whereas r^2 of the ash and spruce models was >0.65 . MOR could be modelled with r^2 -values for calibration and validation between 0.16 and 0.99 and a SEP/C from 1.76 N/mm^2 to 19.20 N/mm^2 .

The models for moisture content achieved r^2 -values of >0.90 . However, several subgroups could be identified. When modelling the subgroups individually, the modelling quality decreased and SEC/P increased.

Generally, SEC/P of the TMW sample models were higher than the models of the reference samples. Combining reference and TMT samples offered an alternative and led to better results than only using the TMW samples.

Qualitative analysis of the NIR-spectra by SIMCA classification resulted in a sufficient classification accuracy of the individual treatment intensities. Reducing the wavenumbers by the regions around 7000 cm^{-1} and 5200 cm^{-1} , which are most strongly influenced by water, did not have a negative effect on the classification results. Depending on species and spectral pre-treatment, 60 % to 97 % of the test samples were classified correctly. Some ash and spruce samples were assigned to multiple classes. This can be attributed to the similarities of

some classes. Thus, for a reliable classification there must be distinct differences between the treatment intensities.

The in-line measurements consisted of four stages: two heating periods before drying and the actual modification and two periods of constant temperature during drying (103 °C) and thermal modification (180 °C). During both heating periods, influences on the NIR spectra were observed. The effects on the spectra during the initial heating period were more intense, especially around 5180 cm^{-1} , due to the drying process that had already started below 103 °C. During a constant temperature of 103 °C, the absorption at this band decreased progressively. The mass loss of the wood sample during the thermal treatment at 180 °C was related to the NIR spectra showing r^2 -values of >0.90 for all investigated species.

The results show that NIRS is a suitable method for quality assurance and process monitoring of thermally modified wood.

Literaturverzeichnis

- Acuna M, Murphy G (2006) Use of near infrared spectroscopy and multivariate analysis to predict wood density and Douglas-fir from chain saw chips. *Forest Prod J* 56(11/12):67–72
- Adler E (1977) Lignin chemistry – past, present, future. *Wood Sci Technol* 11:169–218
- Alén R (2000) Structure and chemical composition of wood. In: Stenius P, Gullichsen J (Hg.), *Forest Products Chemistry, Fapet Oy, Band 3 von Papermaking Science and Technology: 11–57*
- AltholzV (2002) Altholzverordnung – Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz. BGBl. IS. 3302
- Alves A, Schwanninger M, Pereira H, Rodrigues J (2006) Calibration of NIR to assess lignin composition (H/G ratio) in Maritime Pine wood using analytical pyrolysis as the reference method. *Holzforschung* 60:29–31
- Anonymus (2003) Thermowood Handbook. <http://www.thermowood.fi> (abgerufen am 06.08.2008)
- Antti H (1999) Multivariate characterization of wood related materials. Dissertation, Umea University, Umea Sweden
- Antti H, Sjöström M, Wallbäcks L (1996) Multivariate calibration models using near-infrared spectroscopy on pulp and paper industrial applications. *J Chemomtr* 10:591–603
- Arnold M (2009) Effect of moisture on the bending properties of thermally modified beech and spruce. *J Mater Sci*, DOI: 10.1007/s10853-009-3984-8
- Axrup L, Markides K, Nilsson T (2000) Using miniature diode array NIR spectrometers for analysing wood chips and bark samples in motion. *J Chemomtr* 14:561–572
- Ayadi N, Lejeune F, Charrier B, Merlin A (2003) Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. *Holz Roh Werkst* 61:221–226

- Bächle F, Niemz P, Heeb M (2004) Untersuchungen zum Einfluss der Wärmebehandlung auf die Beständigkeit von Fichtenholz gegenüber holzzerstörenden Pilzen. *Schweiz Z Forstwes* 155:548–554
- Backhaus K, Erichson B, Plinke W, Weiber R (2003) *Multivariate Analysemethoden: Eine anwendungsorientierte Einführung*. Springer-Lehrbuch, Springer, Berlin, 10. Auflage
- Bekhta P, Niemz P (2003) Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforschung* 57:539–546
- Ben-Gera I, Norris HK (1968) Direct spectrophotometric determination of fat and moisture in meat products. *J Food Sci* 33(1):64–67
- Bengtsson C, Jermer J, Brem F (2002) Bending strength of heat-treated spruce and pine timber. IRG/WP 02-40242
17. BImSchV (1990) Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes – Verordnung über die Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen
- Birkett M, Gambino M (1989) Estimation of pulp kappa number with near-infrared spectroscopy. *Tappi J* 72(9):193–197
- Blanco M (1998) Near-infrared spectroscopy in the pharmaceutical industry. *Analyst* 123:135R–150R
- Blanco M, Villaroya I (2002) NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. *Trends Anal Chem* 21(4):240–250
- BMVEL (2004) *Die zweite Bundeswaldinventur – BWI²: Das wichtigste in Kürze: Zu den Bundeswaldinventur-Erhebungen 2001 bis 2002 und 1986 bis 1988*. Bonn
- Boonstra M, van Acker J, Kegel E, Stevens M (2006) Optimisation of a two-stage heat treatment process: durability aspects. *Wood Sci Technol* 41:157–164
- Boonstra M, Tjeerdsma B (2006) Chemical analysis of heat treated softwoods. *Holz Roh Werkst* 64:204–211
- Bourgois JP, Janin GRG (1991) The color measurement: a fast method to study and to optimize the chemical transformations undergone in the thermically treated wood. *Holzforschung* 45:377–382

- Brischke C, Welzbacher C, Brandt K, Rapp A (2007) Quality control of thermally modified timber: Interrelationship between heat treatment intensities and CIE L*a*b* color data on homogenized wood samples. *Holzforschung* 61:19–22
- Brunner M, Eugster R, Trenka E, Bergamin-Strotz L (1996) FT-NIR Spectroscopy And Wood Identification. *Holzforschung* 50:130–134
- Bundesamt für Wald (2009) Ergebnisse der Österreichischen Waldinventur 2000 - 2002, <http://web.bfw.ac.at> (abgerufen am 24.03.2009)
- Burmester A (1973) Einfluss einer Wärme/Druck-Behandlung halbtrockenen Holzes auf seine Formbeständigkeit. *Holz Roh Werkst* 31:237–243
- Burmester A (1975) Zur Dimensionsstabilisierung von Holz. *Holz Roh Werkst* 33:333–335
- Burns AD, Ciurczak WE (Hg.) (2001) Handbook of near-infrared analysis, Band 27 von Practical spectroscopy. Dekker, New York, NY, 2. Auflage
- Buro A (1954) Die Wirkung von Hitzebehandlungen auf die Pilzresistenz von Kiefern- und Buchenholz. *Holz Roh Werkst* 12:297–304
- Burtscher E, Bobleter O, Schwald W, Concin R, Binder H (1987) Chromatographic analysis of biomass reaction products produced by hydrothermolysis of poplar wood. *J Chromatogr A* 390(2):401–412
- Conzen PJ (2005) Multivariate Kalibration - Ein praktischer Leitfaden zur Methodenentwicklung in der quantitativen IR- und NIR-Analytik. Bruker Optics GmbH
- Defo M, Taylor A, Bond B (2007) Determination of moisture content and density of fresh-sawn red oak lumber by near infrared spectroscopy. *Forest Prod J* 57(5):68–72
- Dolezel-Horwath E, Hutter T, Kessler R, Wimmer R (2005) Feedback and feedforward control of wet-processed hardboard production using spectroscopy and chemometric modelling. *Anal Chim Acta* 544:47–59
- Easty D, Berben S, DeThomas F, Brimmer P (1990) Near-infrared spectroscopy for the analysis of wood pulp: quantifying hardwood-softwood mixtures and estimating lignin content. *Tappi J* 73(10):257–261
- Egner K (1937) Neuere Erkenntnisse über die Vergütung der Holzeigenschaften. *Mitt Fachaussch Holzfragen* (18):2–3
- Egner K (1951) Zur Trocknung von Hölzern bei Temperaturen über 100 °C. *Holz Roh Werkst* 9:84–97

- Ellis J, Bath J (1938) Alterations in the Infrared Absorption Spectrum of Water in Gelatin. *J Chem Phys* 6:723
- Esbensen K (2002) *Multivariate data analysis in practice: an introduction to multivariate data analysis and experimental design*. CAMO Process AS [u.a.], Oslo u.a., 5. Auflage
- Esteves B, Graça JA, Pereira H (2008) Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. *Holzforschung* 62(3):344
- Esteves B, Pereira H (2008) Quality assessment of heat-treated wood by NIR spectroscopy. *Holz Roh Werkst* 66:323–332
- Ewert M, Scheiding W (2005) Thermoholz in der Anwendung – Eigenschaften und Möglichkeiten. *Holztechnologie* 46(2):22–29
- Fahrmeir L, Künstler R, Pigeot I, Tutz G (2007) *Statistik: Der Weg zur Datenanalyse*, 6. überarbeitete Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Faix O (1991) Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforschung* 45(Suppl.):21–27
- Faix O, Moltran J (1996) Persönliche Mitteilung, aus Lay JP und Stock R: Schnellerkennung von Holzschutzmitteln in Altholz. Erich Schmidt Verlag, Berlin
- FAO (2008) Forestry Database. www.faostat.fao.org (abgerufen am 23.07.2008)
- Fardim P, Ferreira M, Durán N (2002) Multivariate calibration for quantitative analysis of eucalyptus kraft pulp by NIR spectrometry. *J Wood Chem Technol* 22:67–81
- Fardim P, Ferreira M, Durán N (2005) Determination of mechanical and optical properties of eucalyptus kraft pulp by NIR spectrometry and multivariate calibration. *J Wood Chem Technol* 25:267–279
- Fengel D (1966) Thermisch und mechanisch bedingte Strukturänderungen bei Fichtenholz. *Holz Roh Werkst* 24:529–536
- Fengel D (1967) Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Vierte Mitteilung: Das Verhalten der Cellulose im Fichtenholz bei thermischer Behandlung. *Holz Roh Werkst* 25:102–111
- Fengel D (1968) Die Einwirkung von hohen Temperaturen bis 200 °C auf die Struktur und chemische Bestandteile von Nadelholz. Habilitationsschrift, Ludwig-Maximilians-Universität, München

- Fengel D, Przyklenk M (1970) Über die Veränderung des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Fünfte Mitteilung: Einfluß einer Wärmebehandlung auf das Lignin in Fichtenholz. Holz Roh Werkst 28:254–263
- Fengel D, Przyklenk M (1983) Vergleichende Extraktbestimmung zum Ersatz von Benzol durch Cyclohexan. Holz Roh Werkst 41(5):193–194
- Fengel D, Wegener G (2003) Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Reprint der Originalausgabe. Dr. Norbert Kessel, Remagen
- Garrote G, Dominguez H, Parajo J (1999) Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. Holz Roh Werkst 57(3):191–202
- Garthwaite P (1994) An interpretation of partial least squares. J Am Stat Assoc 89(425):122–127
- Geladi P (1988) Notes on the history and nature of partial least squares (PLS) modelling. J Chemomtr 2:231–246
- Giebeler E (1983) Dimensionsstabilisierung von Holz durch eine Feuchte/Wärme/Druck--Behandlung. Holz Roh Werkst 41:87–94
- Giebeler E, Bluhm B, Alscher A, Moraw K, Collin G, Nilles H (1979) Verfahren zur Vergütung von Holz. Patentnummer: EP0018446, 17.12.1979
- Gierlinger N, Schwanninger M, Hinterstoisser B, Wimmer R (2002) Rapid determination of heartwood extractives in Larix sp. by means of fourier transform near infrared spectroscopy. J Near Infrared Spectrosc 10:203–214
- Gindl W, Teischinger A, Schwanninger M, Hinterstoisser B (2001) The relationship between near infrared spectra of radial wood surfaces and wood mechanical properties. J Near Infrared Spectrosc 9:255–261
- González-Pena MM, Hale DCM (2009) Colour in thermally modified wood of beech, Norway spruce and Scots pine. Part II. Property predictions from colour changes. Holzforschung 63(4):394–401
- Grosser D (1998) Einheimische Nutzhölzer. Holzabsatzfonds, Bonn
- Grossmann D (2002) Marktchancen für hitzebehandeltes Holz in Deutschland: Eigenschaften, Einsatzmöglichkeiten, Verfügbarkeit und Marketing. Universität Freiburg, Institut für Forstpolitik

- Hanger J, Huber H, Lackner R, Wimmer R (2002a) Physikalische Eigenschaften heimischer Holzarten nach Wärmebehandlung. *Holzforsch Holzverw* 54(6):111–113
- Hanger J, Huber H, Lackner R, Wimmer R, Fellner J (2002b) Verbesserung der natürlichen Dauerhaftigkeit von wärmebehandelter Fichte, Kiefer und Buche. *Holzforsch Holzverw* 54(5):92–93
- Hanger J, Lackner R, Zimmer B (2004) Ausgewählte Untersuchungen zur Gesundheit- und Umweltrelevanz von thermisch behandelten Nadel- und Laubhölzern. In: 2. Europäischer Thermoholz-Workshop. Institut für Holztechnologie Dresden gGmbH (ihd)
- Hauksson J, Bergquist G, Bergsten U, Sjöstrom M, Edlund U (2001) Prediction of basic wood properties for Norway spruce. Interpretation of near infrared spectroscopy data using partial least squares regression. *Wood Sci Technol* 35:475–485
- Heise MH, Winzen R (2005) Chemometrics in near-infrared spectroscopy. In: Siesler H, Ozaki Y, Kawata S, Heise MH, Siesler WH (Hg.), *Near-infrared spectroscopy: Principles, instruments, applications*. 2. Reprint. WILEY-VCH, Weinheim
- Herschel W (1800) Investigation of the powers of the prismatic colours to heat and illuminate objects. *Philos Trans R Soc London* 90:20–21
- Hill ASC (2006) *Wood modification: Chemical, thermal and other processes*. Wiley series in renewable resources, Wiley, Chichester
- Hinterstoisser B, Schwanninger M, Stefke B, Stingl R, Patzelt M (2003) Surface analysis of chemically and thermally modified wood by FT-NIR. In: Acker J, Hill ASC (Hg.), *The First European Conference on Wood Modification: ECWM 2003*; Ghent, Belgium, 3 - 4 April 2003, Univ. Laboratory of Wood Technology, Seiten 65–70
- Hodge G, Woodbridge W (2004) Use of near infrared spectroscopy to predict lignin content in tropical and sub-tropical pines. *J Near Infrared Spectrosc* 12:381–390
- Hoffmeyer P, Pedersen GJ (1995) Evaluation of density and strength of norway spruce wood by near infrared reflectance spectroscopy. *Holz Roh Werkst* 53:165–170
- Huber H (2009) Persönliche Mitteilung v. 03.11.2009
- Jämsä S, Viitaniemi P (2001) Heat treatment of wood – better durability without chemicals. In: Rapp A (Hg.), *Review on heat treatments of wood*. Proceedings of special seminar held in Antibes, France on 9th February 2001, Seiten 21–26

- Johansson D, Moren T (2006) The potential of colour measurement for strength prediction of thermally treated wood. *Holz Roh Werkst* 64:104–110
- Junghans K, Niemz P (2005a) Thermoholz im Praxiseinsatz – Ergebnisse einer Evaluation von in der Schweiz verbautem Holz. *Holztechnologie* 46(3):26–30
- Junghans K, Niemz P (2005b) Thermoholz – Erfahrungen mit und Meinungen zu dem Material. *Holztechnologie* 46(4):31–35
- Junghans K, Niemz P, Bächle F (2005) Untersuchungen zum Einfluss der thermischen Vergütung auf die Porosität von Fichtenholz. *Holz Roh Werkst* 63:243–244
- Kacik F, Melcer I, Melcerova A (1992) Vergleichende Charakteristik einer hydrothermischen und thermischen Behandlung von Buchenholz. *Holz Roh Werkst* 50:79–84
- Kamdem D, Pizzi A, Triboulot CM (2000) Heat-treated timber: potentially toxic byproducts presence and extent of wood cell wall degradation. *Holz Roh Werkst* 58(4):253–257
- Kawano S, Abe H, Iwamoto M (1995) Development of a calibration equation with temperature compensation for determining the Brix value in intact peaches. *J Near Infrared Spectrosc* 3(4):211–218
- Kaye W (1954) Near-infrared spectroscopy: I. Spectral identification and analytical applications. *Spectrochim Acta* 6(4):257–287
- Kaye W (1955) Near-infrared spectroscopy: II. Instrumentation and technique – a review. *Spectrochim Acta* 7:181–204
- Kelley S, Rials T, Groom L, So CL (2004a) Use of near infrared spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods. *Holzforschung* 58:252–260
- Kelley S, Rials T, Snell R, Groom L, Sluiter A (2004b) Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood. *Wood Sci Technol* 38:257–276
- Kessler W (2007) *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik: Ein Lehrbuch*. WILEY-VCH, Weinheim
- Kludt K (2003) Use of near infrared spectroscopy technology for predicting bending properties of clear wood specimens. Masterarbeit. Washington State University
- Kniest C (1992) Charakterisierung von Span-Leim-Gemischen mittels NIR-Spektroskopie. *Holz Roh Werkst* 50:73–78

- Kollmann F (1951) Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. Band 1. 2. Auflage Springer-Verlag, Berlin
- Kollmann F, Fengel D (1965) Changes in the chemical composition of wood by thermal treatment. Holz Roh Werkst 23:461–468
- Kollmann F, Sachs I (1967) The effects of elevated temperature on certain wood cells. Wood Sci Technol 1:14–25
- Kollmann F, Schneider A (1963) Über das Sorptionsverhalten wärmebehandelter Hölzer. Holz Roh Werkst 21:77–85
- Kubelka P, Munk F (1931) Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. Z tech Physik 112(12):593–601
- Lackner R, Hanger J, Huber H (2002) ThermoHolz – Hochtemperaturbehandeltes Holz (nicht veröffentlicht). Endbericht
- Libnau OF, Dvalheim MO, Christy AA, Toft J (1994) Spectra of water in the near- and mid-infrared region. Vib Spectrosc 7:243–254
- MacLean J (1951) Rate of disintegration of wood under different heating conditions. Amer Wood Pres Ass Proc 47(155-)
- Mandel J (1984) The statistical analysis of experimental data. Dover books on mathematics, Dover Publ., New York
- Martens H, Martens M (2001) Multivariate analysis of quality: An introduction. Wiley, Chichester
- Meder R, Thumm A, Bier H (2002) Veneer stiffness predicted by NIR spectroscopy calibrated using mini-LVL test panels. Holz Roh Werkst 60:159–164
- Meder R, Thumm A, Marston D (2003) Sawmill trial of at-line prediction of recovered lumber stiffness by NIR spectroscopy of pinus radiata cants. J Near Infrared Spectrosc 11:137–143
- Michell A, Schimleck L (1996) NIR spectroscopy of woods from Eucalyptus globulus. Appita J 49:23–26
- Militz H (2002) Thermal treatment of wood: European processes and their background: IRG/WP 02-40241. 33rd Annual meeting, Cardiff Wales
- Militz H, Tjeerdsma B (2001) Heat treatment of wood by the "Plato-Process". In: Rapp A (Hg.), Review on heat treatments of wood. Proceedings of special seminar held in Antibes, France on 9th February 2001: 27–37

- Mitteramskogler GmbH (2007) Persönliche Mitteilung, 27.01.2007
- Mitsui K, Inagaki T, Tsuchikawa S (2007) Near infrared spectroscopy assay for thermal treatment of wood. In: Hill C, Jones D, Militz H, Ormondroyd G (Hg.), The Third European Conference on Wood Modification. Cardiff, UK. 15-16th October 2007: 335–341
- Mitsui K, Murata A, Tolvaj L (2003) Investigation of the change in the DRIFT spectra of light-irradiated wood with heat treatment. Holz Roh Werkst 61:82–82
- Mühlberger M, Petutschnigg A, Schnabel T, Schönberger S, Zimmer B (2005) Entwicklung und Evaluierung von Kriterien und Methoden zur Qualitätssicherung von thermobehandeltem Laubschnittholz – Endbericht des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie (BMVIT) zum Forschungsprojekt #807968 im Rahmen der Programmlinie "Fabrik der Zukunft" (unveröffentlicht)
- Mühlböck K, Fillafer F, Ohnesorg W (2001) Verfahren und Vorrichtung zur thermischen Behandlung von Holz. Patentnummer EP1118828, 17.01.2001
- Nimz H (1974) Das Lignin der Buche – Entwurf eines Konstitutionsschemas. Angew Chem 86(9):336–344
- Nuopponen M, Vuorinen T, Jämsä S, Viitaniemi P (2003) The effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FT-IR spectroscopic methods. Wood Sci Technol 37:109–115
- Nuopponen M, Vuorinen T, Jämsä S, Viitaniemi P (2004) Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV Resonance Raman spectroscopies. J Wood Chem Technol 24:13–26
- Oelhafen M, Niemz P, Hurst A (2006a) Untersuchungen zur thermischen Vergütung von Esche und Rotbuche mit dem Ziel der Farbänderung; Teil 1: Vorversuche und physikalische Eigenschaften. Holztechnologie 47(2):25–31
- Oelhafen M, Niemz P, Hurst A (2006b) Untersuchungen zur thermischen Vergütung von Esche und Rotbuche mit dem Ziel der Farbänderung; Teil 2: Optische Eigenschaften. Holztechnologie 47(3):19–24
- Pasquini C (2003) Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. J Braz Chem Soc 14(2):198–219
- Patzelt M, Stingl R, Teischinger A (2002) Thermische Modifikation von Holz und deren Einfluß auf ausgewählte Holzeigenschaften. In: Institut für Holzforschung (ihf) und der Verband

- Holzwirte Österreichs – VHÖ (Hg.), Lignovisionen: Modifiziertes Holz: Eigenschaften und Märkte, Band 3, Seiten 101–148
- Pfriem A, Horbens M, Beyer M, Peters J (2009) Untersuchung von Extraktstoffen aus thermisch modifizierter Rotbuche (*Fagus sylvatica* L.) auf ihre fungizide Wirkung. Holztechnologie 50(2):32–36
- Pfriem A, Wagenführ A (2009a) Feuchtigkeitsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls thermisch modifizierter und nativer Fichte (*Picea abies* (L.) Karst.). Holz Roh Werkst 66:77–79
- Poke F, Wright J, Raymond C (2004) Predicting extractives and lignin contents in *Eucalyptus globulus* using near infrared reflectance analysis. J Wood Chem Technol 24(1):55–67
- Poke SF, Raymond AC (2006) Predicting extractives, lignin, and cellulose contents using near infrared spectroscopy on solid wood in *Eucalyptus globulus*. J Wood Chem Technol 26(2):187–199
- Rapp A (Hg.) (2001) Review on heat treatments of wood. Proceedings of special seminar held in Antibes, France, 9th February 2001
- Rapp A, Brischke C, Welzbacher C (2006) Interrelationship between the severity of heat treatments and sieve fractions after impact ball milling: A mechanical test for quality control of thermally modified wood. Holzforschung 60:64–70
- Rapp A, Sailer M (2001) Oil heat treatment of wood in Germany – state of the art. In: Rapp A (Hg.), Review on heat treatments of wood: Proceedings of special seminar held in Antibes, France, 9th February 2001
- Rowell MR, Pettersen R, Han J, Rowell SJ, Tshabalala M (2005) Cell wall chemistry. In: Rowell MR (Hg.), Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC Press, 35–74
- Runkel R (1951) Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz – Erste Mitteilung. Holz Roh Werkst 9:41–53
- Runkel R, Lüthgens M (1956) Untersuchungen über die Heterogenität der Wassersorption der chemischen und morphologischen Komponenten verholzter Zellwände. Holz Roh Werkst 14:424–441
- Rusche H (1973a) Die thermische Zersetzung von Holz bei Temperaturen bis 200 °C – Erste Mitteilung: Festigkeitseigenschaften von trockenem Holz nach thermischer Behandlung. Holz Roh Werkst 31:273–281

- Rusche H (1973) Die thermische Zersetzung von Holz bei Temperaturen bis 200 °C – Zweite Mitteilung: Reaktionskinetik des Masseverlustes bei Wärmebehandlung von Holz. Holz Roh Werkst 31:307–312
- Sailer M, Rapp A, Leithoff H, Peek RD (2000) Vergütung von Holz durch Anwendung einer Öl-Hitzebehandlung. Holz Roh Werkst 58:15–22
- Saka S (2001) Chemical composition and distribution. In: Hon NSD, Shiraishi N (Hg.), Wood and cellulosic chemistry. Dekker, 51–82
- Sandermann W, Augustin H (1963a) Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz – Erste Mitteilung: Stand der Forschung. Holz Roh Werkst 21:256–265
- Sandermann W, Augustin H (1963b) Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz – Zweite Mitteilung: Untersuchungen mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse. Holz Roh Werkst 21:305–315
- Sandermann W, Augustin H (1964) Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz - Dritte Mitteilung: Chemische Untersuchung des Zersetzungsablaufs. Holz Roh Werkst 22:377–386
- Savitzky A, Golay EJ (1964) Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. Anal Chem 36(8):1627–1639
- Scheidung W (2008) TMT im Jahr 2008: Produktion, Märkte, Normung. 5.TMT-Workshop, Dresden
- Schimleck L, Evans R, Ilic J (2001) Estimation of Eucalyptus delegatensis wood properties by near infrared spectroscopy. Can J For Res 31(10):1671–1675
- Schimleck L, Evans R, Matheson A (2002) Estimation of Pinus radiata D. Don clear wood properties by near-infrared spectroscopy. J Wood Sci 48:132–137
- Schimleck L, Jones P, Clark III A, Daniels R, Peter G (2005) Near infrared spectroscopy for the nondestructive estimation of clear wood properties of Pinus taeda L. from the southern United States. Forest Prod J 55(12):21–28
- Schimleck L, Kube P, Raymond C (2004) Genetic improvement of kraft pulp yield in Eucalyptus nitens using cellulose content determined by near infrared spectroscopy. Can J For Res 34:2363–2370
- Schnabel T, Zimmer B, Petutschnigg A, Schönberger S (2007) An approach to classify thermally modified hardwoods by color. Forest Prod J 57(9):105–110

- Schneider A (1971) Untersuchungen über den Einfluß von Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 100 bis 200 °C auf Elastizitätsmodul, Druckfestigkeit und Bruchschlagarbeit von Kiefern-Splint- und Buchenholz. Holz Roh Werkst 29:431–440
- Schneider A (1973) Zur Konvektionstrocknung von Schnittholz bei extrem hohen Temperaturen. Holz Roh Werkst 31:198–206
- Schultz T, Burns D (1990) Rapid secondary analysis of lignocellulose: comparison of near infrared (NIR) and fourier transform infrared (FTIR). Tappi J :209–212
- Schwanninger M, Hinterstoisser B (2002) Infrarotspektroskopische Untersuchungen an modifiziertem Holz. In: Institut für Holzforschung (ihf) und der Verband Holzwirte Österreichs – VHÖ (Hg.), Lignovisionen: Modifiziertes Holz: Eigenschaften und Märkte, Band 3, Seiten 149–169
- Schwanninger M, Hinterstoisser B, Gierlinger N, Wimmer R, Hanger J (2004) Application of Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy (FT-NIR) to thermally modified wood. Holz Roh Werkst 62:483–485
- Schwarzbauer P (2005) Die Ressource Holz in Europa - Verfügbarkeit – Handelsströme – Wertschöpfung. In: Teischinger A (Hg.), Lignovisionen: Holz: Rohstoff-Werkstoff-Energiequelle der Zukunft
- Schönberger S (2007) Mitteramskogler GmbH, Persönliche Mitteilung, 27.01.2007
- Seborg R, Millet M, Stamm A (1956) Heat-stabilized compressed wood (STAYPAK). Patent No. 1580. Madison, Wisconsin
- Shafizadeh F, Chin P (1977) Thermal deterioration of wood. ACS Sym Ser 43:57–81
- Shenk SJ, Workman J, Westerhaus OM (2001) Application of NIR Spectroscopy to Agricultural Products. In: Burns AD, Ciurczak WE (Hg.), Handbook of near-infrared analysis. Dekker, Band 27 von Practical spectroscopy, Seiten 419–474
- Shi J, Docaefe D, Zhang J (2007) Mechanical behaviour of Québec wood species heat-treated using ThermoWood process. Holz Roh Werkst 65:25–259
- Sivonen H, Maunu S, Sundholm F, Jämsä S, Viitaniemi P (2002) Magnetic resonance studies of thermally modified wood. Holzforschung 56:648–654
- Sjöblom E, Johnsson B, Sundström H (2004) Optimization of particleboard production using NIR spectroscopy and multivariate techniques. Forest Prod J 54:71–75

- Sjöström E (1993) Wood Chemistry - Fundamentals and Applications. Academic Press Inc., London
- Skoglund A, Kessler W, Kessler R, Brundin A, Mandenius CF (2004) On-line spectroscopic measurements of wood chips before a continuous digester. *Chemom Intell Lab Syst* 70:129–135
- So CL, Via B, Groom L, Schimleck L, Shupe T, Kelley S, Rials T (2004) Near infrared spectroscopy in the forest products industry. *Forest Prod J* 54(3):6–16
- Sonderegger W, Mandallaz D, Niemz P (2007) An investigation of the influence of selected factors on the properties of spruce wood. *Wood Sci Technol* 42(4):281-298
- Stamm A 1994 Antishrink treatment for wood. Patentnummer US 2296316, 22.09.1942
- Stamm A, Burr H, Kline A (1946) STAYBWOOD ... Heat-stabilized wood. *Ind Eng Chem* 38(6):630–634
- Stamm A, Burr H, Kline A (1955) Heat-stabilized wood (STAYBWOOD). Forest Products Laboratory, Report No. 1621, Revised April 1955
- Stamm A, Hansen L (1937) Minimizing wood shrinkage and swelling effect of various gases. *Ind Eng Chem* 29:831–833
- Stamm A, Seborg R, Millet M (1948) Method of forming compressed wood structures. Patentnummer US 2453679, 09.11.1948
- Stefke B, Windeisen E, Schwanninger M, Hinterstoisser B (2008) Determination of the weight percentage gain and of the acetyl group content of acetylated wood by means of different infrared spectroscopic methods. *Anal Chem* 80:1272–1279
- StoraEnso (2009) Stora Enso ThermoWood Quality Handbook. <http://www.storaenso.com/products/wood-products/products/thermowood/-thermowood/Documents/thermowood-quality-document.pdf> (abgerufen am 10.09.2009)
- Syrjänen T (2001) Production and classification of heat treated wood in Finland. In: Rapp A (Hg.), Review on heat treatments of wood. Proceedings of special seminar held in Antibes, France on 9th February 2001, Seiten 11–19
- TALuft (1990) Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum BundesImmissionsschutzgesetz – Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft: GMBI. Nr. 25–29 1990
- Thumm A, Meder R (2001) Stiffness prediction of Radiata pine clearwood test pieces using near infrared spectroscopy. *J Near Infrared Spectrosc* 9:117–122

- Thygesen L (1994) Determination of dry matter content and basic density of norway spruce by near-infrared reflectance and transmittance spectroscopy. *J Near Infrared Spectrosc* 2:127–135
- Thygesen L, Lundqvist S (2000a) NIR measurement of moisture content in wood under unstable temperature conditions. Part 1. Thermal effects in near infrared spectra of wood. *J Near Infrared Spectrosc* 8:183–189
- Thygesen L, Lundqvist S (2000b) NIR measurement of moisture content in wood under unstable temperature conditions. Part 2. Handling temperature fluctuations. *J Near Infrared Spectrosc* 8:191–199
- Tiemann H (1915) The effect of different methods of drying on the strength of wood. *Lbr World Review* 28(7):19–20
- Tjeerdsma B, Boonstra M, Pizzi A, Tekely P, Militz H (1998) Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz Roh Werkst* 56:149–153
- Tjeerdsma B, Militz H (2005) Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz Roh Werkst* 63:102–111
- Tsuchikawa S (2007) A review of recent near infrared research for wood and paper. *Appl Spectrosc Rev* 42(1):43–71
- Tsuchikawa S, Hayashi K, Tsutsumi S (1996) Nondestructive measurement of the subsurface structure of biological material having cellular structure by using near-infrared spectroscopy. *Appl Spectrosc* 50(9):1117–1124
- Ucar G, Meier D, Faix O, Wegener G (2005) Analytical pyrolysis and FTIR spectroscopy of fossil *Sequoadendron giganteum* (Lindl.) wood and MWLs isolated hereof. *Holz Roh Werkst* 63:57–63
- Vernois M (2001) Heat treatment of wood in France – state of the art. In: Rapp A (Hg.), Review on heat treatments of wood. Proceedings of special seminar held in Antibes, France on 9th February 2001
- Via B, Shupe T, Groom L, Stine M, So C (2003) Multivariate modelling of density, strength and stiffness from near infrared spectra for mature, juvenile and pith wood of Longleaf Pine (*Pinus Palustris*). *J Near Infrared Spectrosc* 11:365–378
- Via B, So CL, Shupe T, Stine M, Groom L (2005) Ability of near infrared spectroscopy to monitor air-dry density distribution and variation of wood. *Wood Fiber Sci* 34:394–402

- Viitaniemi P (1994) Method for increasing the resistance of cellulosic products against mould and decay. Patentnummer 5678324, 13.05.1994
- Weiland J, Guyonnet R (2003) Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. Holz Roh Werkst 61:216–220
- Wikberg H, Maunu S (2004) Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by ¹³C CP/MAS NMR. Carbohydr Polym 58:461–466
- Williams P (1990) Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. 2. Auflage. American Assoc.Cereal Chem., St.Paul, Minnesota
- Williams P, Norris HK (2001) Near-infrared technology in the agricultural and food industries. 2. Auflage. American Assoc.Cereal Chem., St.Paul, Minnesota
- Windeisen E, Strobel C, Wegener G (2007) Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. Wood Sci Technol 41:523–536
- Windeisen E, Wegener G, Bächle H, Zimmer B (2009) Relations between the chemical changes and mechanical properties of thermally treated wood. Holzforschung, DOI: 10.1515/HF.2009.084
- Wold S (1976) Pattern recognition by means of disjoint principal components models. Pattern Recognit 8:127–139
- Wold S, Esbensen K, Geladi P (1987) Principal component analysis. Chemom Intell Lab Syst 2:37–52
- Yamada T, Yeh TF, Chang HM, Li L, Kadla J, Chiang V (2006) Rapid analysis of transgenic trees using transmittance near-infrared spectroscopy (NIR). Holzforschung 60:24–28
- Yeh TF, Chang H, Kadla J (2004) Rapid prediction of solid wood lignin content using transmittance near-infrared spectroscopy. J Agric Food Chem 52:1435–1439
- Yeh TF, Yamada T, Capanema E, Chang HM, Chiang V, Kadla J (2005) Rapid screening of wood chemical component variations using transmittance near-infrared spectroscopy. J Agric Food Chem 53:3328–3332
- Zaman A, Alén R, Kotilainen R (2000) Thermal behavior of Scots pine (*Pinus sylvestris*) and Silver birch (*Betula pendula*) at 200-230 °C. Wood Fiber Sci 32:138-143
- Zeindl L (2004) Untersuchungen zur Verklebung von Thermoholz im Hinblick auf seine Verwendung im Außenbereich. Diplomarbeit. Fachhochschule Salzburg

Normen

EN 113 (1996) Prüfverfahren zur Bestimmung der vorbeugenden Wirksamkeit gegen holzerstörende Basidiomyceten

DIN 52182 (1976) Prüfung von Holz – Bestimmung der Rohdichte

DIN 52183 (1977) Prüfung von Holz – Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes

DIN 52186 (1978) Prüfung von Holz – Biegeversuch

DIN EN 350-2 (1994) Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten – Natürliche Dauerhaftigkeit von Vollholz – Teil 2: Leitfaden für die natürliche Dauerhaftigkeit und Tränkbarkeit von ausgewählten Holzarten von besonderer Bedeutung in Europa

Abkürzungsverzeichnis

CPMAS	Cross Polarisation Magic Angle Spinning
DP	Polymerisationsgrad (Degree of Polymerisation)
DTA	Differential-Thermo-Analyse
EC	European Commission
FT	Fourier Transformation
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
FWD	Feuchte-Wärme-Dampf
MLR	Multivariate Lineare Regression
NIR	Nahinfrarot
NIRS	NIR-Spektroskopie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PLS	Partial Least Squares Projections to Latent Structures
PLSR	Partial Least Squares Regression
PVAc	Polyvinylacetat
RMSE	Root Mean Square Error
RMSEC	Root Mean Square Error of Calibration
RMSEP	Root Mean Square Error of Prediction
SEC	Standard Error of Calibration
SEP	Standard Error of Prediction
SNV	Standard Normal Variate
TMT	Thermally Modified Timber
UVR	Ultra-Violett-Resonanz-Raman

Abbildungsverzeichnis

3.1	Ablaufschema einer thermischen Behandlung nach dem Thermowood- und Mühlböckverfahren (Mitteramskogler GmbH 2007)	13
3.2	Ligninvorstufen p-Coumaryl- (a), Coniferyl- (b) und Sinapylalkohol (c) (Adler 1977) 18	
3.3	Struktur des Buchenlignins (Nimz 1974)	19
3.4	Stauchfalten in der Sekundärwand 1 von Spätholztracheiden (links) und Tracheidenwände mit Riß zwischen der Sekundärwand 1 und der Sekundärwand 2 (rechts) (24 h, 180 °C) (Fengel 1968)	22
3.5	Schema von Valenz- und Deformationsschwingungen (nach Beyer und Walter, 1991)	28
3.6	Energiezustände eines anharmonischen zweiatomigen Oszillators (nach Burns und Ciurczak, 2001)	30
3.7	Beteiligte Matrizen bei einer Hauptkomponentenanalyse (nach Kessler 2007) . .	36
3.8	Datenschwarm mit drei Variablen als Darstellung in einem dreidimensionalen Koordinatensystem (a) und mit den Hauptkomponentenachsen von PC1 und PC2 (b) (Esbensen 2002)	37
3.9	Vom Variablen- zum Hauptkomponentenraum (Esbensen, 2002)	38
3.10	Hauptkomponentenmodelle von zwei Objektgruppen in der Trainingsphase (nach Esbensen 2002)	39
3.11	Darstellung der Matrizenzerlegung bei der PLSR (nach Kessler 2007)	42
3.12	Zusammensetzung des Validierfehlers in Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten Hauptkomponenten (Kessler 2007)	44
4.1	Behandlungsschema der Buchenbretter	49
4.2	Behandlungsschema der Eschenbohlen	50
4.3	Eschen-Stammabschnitte für die Herstellung des Probenmaterials	50
4.4	Einschnitt eines Eschen-Stammabschnittes	51
4.5	Aufgetrennte Abschnitte der Fichtenbohlen vor der Modifizierung	51
4.6	Behandlungsschema der Fichtenbohlen	52

4.7	Einteilung der Jahrringzonen	53
4.8	Schematische Darstellung einer Drei-Punkt-Biegeprüfung (DIN 52186)	55
4.9	Drei-Punkt-Biegeprüfung auf einer Universal-Prüfmaschine der Fa. Zwick Roell (Quelle: Fachhochschule Salzburg GmbH)	56
4.10	Bruker MPA NIR-Spektrometer mit Schablone zur Messung von Biegeprüfkörpern	57
4.11	Anordnung der Messpunkte für die NIR-Messungen auf den Biegeprüfkörpern (Angaben in cm)	57
4.12	Strahlengang bei der Messung mit der Integrationskugel (A: IR-Lichtquelle, B: Filterrad, C: Interferometer, D: Detektor, E: Integrationskugel, F: Probe) (Bruker 2003)	58
4.13	Buchenprobe mit Bohrung für die Prozesssonde	59
4.14	Anordnung der mit einer Prozesssonde bestückten Probe und zwei Kontrollproben im Trockenschrank	60
4.15	Aufbau der Prozessversuche im Labormassstab mit Spektrometer, Prozesssonde und Trockenschrank	60
4.16	Vorgehen bei der SIMCA-Klassifizierung	62
5.1	Fingerprintbereich der FTIR-Spektren von thermisch modifiziertem Buchenholz- mehl mit Referenz	66
5.2	Fingerprintbereich der FTIR-Spektren von thermisch modifiziertem Eschen- holzmehl mit Referenz	67
5.3	Fingerprintbereich der FTIR-Spektren von thermisch modifiziertem Fichten- holzmehl mit Referenz	67
5.4	Anteile der Siebfractionen von thermisch modifiziertem Buchen-, Eschen- und Fichtenholzmehl	69
5.5	NIR-Mittelwertspektren von unbehandeltem und thermisch modifiziertem Bu- chenholzmehl	72
5.6	Mittelwertspektren von unbehandeltem und thermisch modifiziertem Eschen- holzmehl	72
5.7	NIR-Mittelwertspektren von unbehandeltem und thermisch modifiziertem Fich- tenholzmehl	73
5.8	NIR-Spektren von Fichten MWL, Fichten-Sulfit-Zellstoff, 4-O-Methyl- glucuronoxylan, Celluloseacetat und unbehandeltem Fichtenholzmehl	74
5.9	Basislinienkorrigierte und vektornormierte NIR-Spektren von unbehandeltem und thermisch modifiziertem Buchenholzmehl	75
5.10	Basislinienkorrigierte und vektornormierte NIR-Spektren von unbehandeltem und thermisch modifiziertem Eschenholzmehl	76

5.11 Basislinienkorrigierte und vektornormierte NIR-Spektren von unbehandeltem und thermisch modifiziertem Fichtenholzmehl	77
5.12 2. Ableitung der NIR-Spektren von thermisch modifiziertem Buchenholzmehl (7300-5500 cm^{-1})	77
5.13 2. Ableitung der NIR-Spektren von thermisch modifiziertem Eschenholzmehl (7300-5500 cm^{-1})	78
5.14 2. Ableitung der NIR-Spektren von thermisch modifiziertem Fichtenholzmehl (7300-5500 cm^{-1})	78
5.15 2. Ableitung der NIR-Spektren von thermisch modifiziertem Eschenmehl (5400-4100 cm^{-1})	79
5.16 Roh- (20/65) und Darrdichte von thermisch modifizierten Buchenproben und den entsprechenden Referenzproben	82
5.17 Roh- (20/65) und Darrdichte von thermisch modifizierten Eschenproben und den entsprechenden Referenzproben	82
5.18 Roh- und Darrdichte von thermisch modifizierten Fichtenproben und den entsprechenden Referenzproben	83
5.19 Vergleich der Roh- und Darrdichte von thermisch modifizierten Buchenproben und den entsprechenden Referenzproben	84
5.20 Abnahme der Mittelwerte der Rohdichte thermisch modifizierter Buchen-, Eschen- und Fichtenproben im Vergleich zu den unbehandelten Referenzen	84
5.21 Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit von thermisch modifizierten Buchenproben und den entsprechenden Referenzproben	85
5.22 Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit von thermisch modifizierten Eschenproben und den entsprechenden Referenzproben	86
5.23 Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit von thermisch modifizierten Fichtenproben und den entsprechenden Referenzproben	87
5.24 Änderung der Mittelwerte des Elastizitätsmoduls von thermisch modifizierten Buchen-, Eschen- und Fichtenproben im Vergleich zu den unbehandelten Referenzproben	87
5.25 Abnahme der Mittelwerte der Biegefestigkeit thermisch modifizierter Buchen-, Eschen- und Fichtenproben im Vergleich zu den unbehandelten Referenzproben	89
5.26 Korrelation zwischen dem Elastizitätsmodul und der Biegefestigkeit bei unbehandelten Buchen- (a), Eschen- (b) und Fichtenproben (c) und bei thermisch modifizierten Buchen- (d), Eschen- (e) und Fichtenproben (f) aller Behandlungsstufen	91

5.27	Ausgleichsfeuchte bei Normklima 20/65 von thermisch modifizierten Buchen- (a), Eschen- (b) und Fichtenproben (c) und den entsprechenden Referenzproben	92
5.28	Abnahme der Mittelwerte der Ausgleichsfeuchte thermisch modifizierter Buchen-, Eschen- und Fichtenproben im Vergleich zu den unbehandelten Referenzen	93
5.29	Bestimmtheitsmaße der Kalibrations- und Validierungsmodelle des Elastizitäts- moduls basierend auf Modellen der NIR-Spektren des Radial- und Tangential- schnitts	98
5.30	Einfluss der Messrichtung auf die Anzahl der Hauptkomponenten in Abhängig- keit vom verwendeten Datensatz	99
5.31	Gemessene und modellierte Darrdichte der Eschenproben (blau - Kalibrations- proben, rot - Validierungsproben)	103
5.32	Gruppenbildung der Buchenspektren im Scoreplot nach Behandlungscharge (oben) und nach Behandlungsintensität (unten)	106
5.33	Gemessener und modellierter Elastizitätsmodul der Eschenproben (blau - Ka- librationsproben, rot - Validierungsproben)	109
5.34	Gemessene und modellierte Biegefestigkeit der TMT-Proben von Buche (oben) und Esche (unten) (blau - Kalibrationsproben, rot - Validierungsproben)	112
5.35	Gemessene und modellierte Holzfeuchte der Buchenproben (blau - Kalibrati- onsproben, rot - Validierungsproben)	116
5.36	Scoreplots von PC1 und PC2 einer PCA der NIR-Spektren (10000 - 4000 cm^{-1}) des Radialschnittes von thermisch modifizierten und nicht modifizierten Biege- proben von Buche, Esche und Fichte	121
5.37	Scoreplots von PC1 und PC2 einer PCA der NIR-Spektren (10000 - 4000 cm^{-1}) des Tangentialschnittes von thermisch modifizierten und nicht modifi- zierten Biegeproben der Buche	122
5.38	Quer-, Tangential- und Radialschnitt von Buchenproben der beiden untersuch- ten Probensortimente	123
5.39	Scoreplot von PC1, PC2 und PC3 einer PCA der NIR-Spektren (10000 - 4000 cm^{-1}) des Radialschnittes von thermisch modifizierten und nicht modi- fizierten Eschenbiegeproben	124
5.40	Scoreplot von PC1, PC2 und PC3 einer PCA der NIR-Spektren (10000 - 4000 cm^{-1}) des Radialschnittes von thermisch modifizierten und nicht modifi- zierten Fichtenbiegeproben	124
5.41	Loadings von PC1 (NIR-Spektren, unbehandelt) von Buche, Esche und Fichte mit einem Erklärungsanteil von 88, 90 und 84 %	125

5.42 Loadings von PC1 (NIR-Spektren, unbehandelt) von Buche, Esche und Fichte mit einem Erklärungsanteil von 11, 10 und 14 %	126
5.43 Score- und Leverage-Plots einer Hauptkomponentenanalyse vor (a,b) und nach (c,d) der Entfernung von Ausreißern der Fichtenreferenzproben. Die von der Software als Ausreißer erkannten Proben sind markiert.	128
5.44 Coomansplot der Klassifizierungsmodelle der 200 °C- und 220 °C-Behandlung der NIR-Spektren (10000 - 4000, SNV) des Radialschnittes der Eschenproben (a) und der Ausschnitt mit den Trainingsproben (b)	132
5.45 Coomansplot der Klassifizierungsmodelle der 180 °C- und 200 °C-Behandlung der NIR-Spektren (10000 - 4000) des Tangentialschnittes der Buchenproben	132
5.46 Farbänderung von Buchen-, Eschen- und Fichtenproben nach einer thermischen Modifizierung bei 180 °C	139
5.47 Masseverlust von Buchen-, Eschen- und Fichtenproben während einer Hitzebehandlung bis zu 48 h	140
5.48 NIR-Spektren von Fichtenholz bei verschiedenen Temperaturen bis 103 °C	140
5.49 NIR-Spektren während der Trocknung einer Fichtenprobe bei 103 °C (5350 bis 5000 cm^{-1})	142
5.50 Scoreplot der PCA von NIR-Spektren eines Trocknungsprozesses einer Fichtenprobe von 5250 bis 5050 cm^{-1}	143
5.51 NIR-Spektren einer Fichtenprobe zwischen 103 und 180 °C	144
5.52 Ausschnitt der NIR-Spektren einer Fichtenprobe zwischen 103 und 180 °C im Bereich von 5000 bis 4100 cm^{-1}	145
5.53 NIR-Spektren einer Eschenprobe während der thermischen Modifizierung bei 180 °C	146
5.54 NIR-Spektren einer Buchenprobe während der thermischen Modifizierung bei 180 °C	146
5.55 NIR-Spektren einer Fichtenprobe während der thermischen Modifizierung bei 180 °C	147
5.56 Korrelation zwischen dem Masseverlust und der Abnahme der Absorption bei 6981 cm^{-1}	149
5.57 Korrelation zwischen dem Masseverlust und der Abnahme der Absorption bei 5796 cm^{-1}	149
5.58 Korrelation zwischen dem Masseverlust und der Abnahme der Absorption bei 4790 cm^{-1}	150

Tabellenverzeichnis

3.1	Charakteristische Wellenzahlen im NIR-Bereich (Shenk et al. 2001)	31
4.1	Überblick über die Buchenprobensortimente	49
4.2	Einteilung der Jahrringzonen	52
4.3	Prozessparameter bei der thermischen Modifikation von Buchen-, Eschen- und Fichtenproben	54
5.1	Zusammenfassung der Mittelwerte und Standardabweichungen von Elastizitätsmodul, Biegefestigkeit, Rohdichte, Darrdichte und Ausgleichsfeuchte bei Normklima (20/65) von thermisch modifizierten Buchen-, Eschen- und Fichtenproben und der unbehandelten Referenzproben	95
5.2	Überblick über die Kalibrations- und Validierungsmodelle von NIR-Spektren des Radialschnittes von thermisch modifizierten und unbehandelten Buchen-, Fichten- und Eschenbiegeproben für die Rohdichte	102
5.3	Überblick über die Kalibrations- und Validierungsmodelle von NIR-Spektren des Radialschnittes von thermisch modifizierten und unbehandelten Buchen-, Fichten- und Eschenbiegeproben für die Darrdichte	104
5.4	Überblick über die Kalibrations- und Validierungsmodelle von NIR-Spektren des Radialschnittes von thermisch modifizierten und unbehandelten Buchen-, Fichten- und Eschenbiegeproben für den Elastizitätsmodul	107
5.5	Überblick über die Kalibrations- und Validierungsmodelle von NIR-Spektren des Radialschnittes von thermisch modifizierten und unbehandelten Buchen-, Fichten- und Eschenbiegeproben für die Biegefestigkeit	113
5.6	Überblick über die Kalibrations- und Validierungsmodelle von NIR-Spektren des Radialschnittes von thermisch modifizierten und unbehandelten Buchen-, Fichten- und Eschenbiegeproben für die Ausgleichsfeuchte	117
5.7	Zusammenfassung der SIMCA-Klassifizierungsergebnisse der auf dem Radialschnitt gemessenen NIR-Spektren (Angaben in % der zu klassifizierenden Proben)	129

5.8 Zusammenfassung der SIMCA-Klassifizierungsergebnisse der auf dem Tangentialschnitt gemessenen NIR-Spektren (Angaben in % der zu klassifizierenden Proben)	129
5.9 Zusammenfassung der Modellabstände bezogen auf die Modelle der 200 °C-Behandlung	133
5.10 Zusammenfassung der SIMCA-Klassifizierungsergebnisse der auf dem Radialschnitt gemessenen, unbearbeiteten NIR-Spektren mit reduzierten Spektralbereichen (Angaben in % der zu klassifizierenden Proben)	134
5.11 PLSR-Ergebnisse des Masseverlustes und der NIR-Spektren von Buchen-, Eschen- und Fichtenproben im Bereich von 12500 - 4000 cm^{-1}	148

Anhang A

Datensätze

A.1 Übersicht über die Kalibrations- und Validierungsdatensätze der Buchenproben

	Kalibration					Validierung					
	N	Minimum	Maximum	Mittelwert	Standard-abweichung	N	Minimum	Maximum	Mittelwert	Standard-abweichung	
Elastizitätsmodul [N/mm ²]	TMT und	223	10250	18130	14192.24	1433.98	102	11000	18000	14055.49	1375.04
	Referenz										
	Referenz	82	10250	16750	13543.90	1109.49	32	11000	15780	13361.88	1158.21
Biegespannung [N/mm ²]	TMT	141	11320	18130	14569.29	1469.40	70	11480	18000	14372.57	1356.39
	TMT und	223	37	157	102.73	25.20	102	41	156	102.71	25.69
	Referenz										
Rohdichte [g/cm ³]	Referenz	82	89	146	119.39	11.37	32	97	138	117.36	10.05
	Referenz	141	37	157	93.05	25.98	70	41	156	96.01	27.84
	TMT und	223	.53	.82	0.68	0.05	102	.54	.80	0.67	0.05
Darrdichte [g/cm ³]	Referenz	82	.57	.82	0.69	0.05	32	.58	.80	0.69	0.06
	Referenz	126	.53	.88	0.67	0.06	70	.54	.76	0.66	0.05
	TMT und	195	.53	.88	0.67	0.06	95	.53	.78	0.67	0.05
Ausgleichsteuchte [%]	Referenz	69	.55	.80	0.68	0.05	30	.56	.78	0.68	0.06
	Referenz	137	3.30	7.85	5.18	1.13	65	.53	.77	0.66	0.04
	TMT und	217	3.30	13.18	7.37	3.05	102	3.25	13.17	7.14	2.92
Ausgleichsteuchte [%]	Referenz	80	9.33	13.18	11.11	0.91	32	9.92	13.17	11.17	0.91
	Referenz	137	3.30	7.85	5.18	1.13	70	3.25	7.31	5.30	1.05
	TMT										

A.2 Übersicht über die Kalibrations- und Validierungsdatensätze der Eschenproben

	Kalibration					Validierung					
	N	Minimum	Maximum	Mittelwert	Standard- abweichung	N	Minimum	Maximum	Mittelwert	Standard- abweichung	
Elastizitätsmodul [N/mm ²]	TMT und	186	7915	21350	15354.92	1795.79	86	11780	19080	15079.19	1523.72
	Referenz										
	Referenz	45	7915	17790	14315.00	1656.27	23	11780	17670	14819.57	1560.99
	TMT	141	10040	21350	15686.81	1714.85	63	12250	19080	15173.97	1511.37
Biegespannung [N/mm ²]	TMT und	186	49	169	115.98	21.27	86	57	152	116.92	19.03
	Referenz										
	Referenz	45	80	154	127.36	15.22	23	104	152	130.13	12.17
	TMT	141	49	169	112.34	21.69	63	57	142	112.09	18.85
Rohdichte [g/cm ³]	TMT und	186	.55	.84	0.68	0.06	86	.59	.82	0.68	0.06
	Referenz										
	Referenz	45	.61	.84	0.73	0.06	23	.61	.82	0.74	0.05
	TMT	141	.55	.80	0.67	0.05	63	.59	.76	0.66	0.04
Darrdichte [g/cm ³]	TMT und	186	3.50	11.31	6.13	2.66	86	.58	.78	0.66	0.05
	Referenz										
	Referenz	45	.57	.80	0.70	0.06	23	.58	.78	0.70	0.05
	TMT	141	.53	.78	0.65	0.05	63	.58	.74	0.65	0.04
Ausgleichsfeuchte [%]	TMT und	186	.53	.80	0.66	0.06	86	3.80	11.15	6.42	2.71
	Referenz										
	Referenz	45	10.11	11.31	10.60	0.31	23	10.18	11.15	10.64	0.27
	TMT	141	3.50	6.82	4.70	0.92	63	3.80	6.58	4.87	0.99

A.3 Übersicht über die Kalibrations- und Validierungsdatensätze der Fichtenproben

	Kalibration					Validierung					
	N	Minimum	Maximum	Mittelwert	Standard- abweichung	N	Minimum	Maximum	Mittelwert	Standard- abweichung	
Elastizitätsmodul [N/mm ²]	TMT und	189	5982	18200	11344.40	2127.83	88	7022	16010	11220.55	1860.69
	Referenz										
	Referenz	57	5982	18200	11503.11	2586.90	26	7869	15210	10937.31	1519.92
	TMT	132	6642	18170	11275.87	1902.97	62	7022	16010	11339.32	1985.57
Biegespannung [N/mm ²]	TMT und	189	28	131	71.76	19.65	88	30	127	71.44	18.66
	Referenz										
Rohdichte [g/cm ³]	Referenz	57	50	126	79.28	14.58	26	62	109	76.76	9.11
	TMT	132	28	131	68.51	20.68	62	30	127	69.21	21.11
	TMT und	189	.34	.59	0.42	0.04	88	.34	.55	0.42	0.04
	Referenz										
Darrdichte [g/cm ³]	Referenz	57	.39	.59	0.45	0.05	26	.38	.55	0.44	0.04
	TMT	132	.34	.54	0.41	0.04	62	.34	.55	0.41	0.04
	TMT und	189	.33	.56	0.40	0.04	88	.33	.53	0.40	0.04
	Referenz										
Ausgleichsfeuchte [%]	Referenz	57	.36	.56	0.42	0.05	26	.35	.53	0.41	0.04
	TMT	132	.33	.52	0.40	0.04	62	.33	.51	0.40	0.04
	TMT und	189	3.23	13.75	7.78	3.55	88	3.41	13.57	7.83	3.44
	Referenz										
Ausgleichsfeuchte [%]	Referenz	57	11.77	13.75	12.88	0.43	26	11.94	13.57	12.84	0.44
	TMT	132	3.23	7.66	5.58	1.33	62	3.41	7.53	5.72	1.26

Anhang B

Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle

B.1 Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle für den Elastizitätsmodul für die Datensätze Referenz, TMT und TMT/Referenz von Buche, Esche und Fichte

Datenvorbehandlung		PC's	r^2_{val}	RMSEC	SEC	r^2_{tot}	RMSEP	SEP	PC's	r^2_{tot}	RMSEC	SEC	r^2_{tot}	RMSEP	SEP		
Esche-radial		keine	0,72	874,07	876,46	0,72	830,74	833,08	10	0,41	1275,88	1279,36	0,30	1303,92	1306,26		
		normiert	0,71	900,68	903,14	0,65	920,52	922,04	10	0,42	1265,01	1268,46	0,29	1309,03	1305,24		
		SNV	0,63	1015,53	1018,30	0,63	949,47	952,71	9	0,42	1260,49	1263,93	0,29	1324,14	1331,48		
		1.Abl	0,82	711,47	713,42	0,79	713,46	717,57	7	0,47	1204,77	1208,07	0,30	1311,64	1317,64		
		2.Abl	0,80	745,60	747,64	0,65	918,40	922,69	5	0,41	1277,53	1281,03	0,27	1346,78	1352,56		
		keine	0,74	681,76	689,64	0,81	680,36	694,23	8	0,35	1064,92	1076,96	0,29	1318,63	1332,69		
		normiert	0,74	684,66	692,58	0,81	675,70	686,73	7	0,31	1112,37	1125,23	0,37	1246,77	1212,11		
		SNV	0,70	728,66	737,09	0,78	744,25	757,42	7	0,41	1012,68	1024,39	0,20	1441,61	1430,83		
		1.Abl	0,78	623,18	630,39	0,83	652,60	658,66	4	0,34	1068,73	1081,09	0,29	1356,88	1315,97		
		2.Abl	0,89	440,31	445,40	0,74	795,81	803,62	4	0,55	881,56	891,75	0,40	1244,95	1211,57		
Esche-tangential		keine	0,74	810,13	813,07	0,73	844,88	833,66	10	0,45	1222,58	1226,96	0,30	1334,75	1314,46		
		normiert	0,69	911,84	915,11	0,62	991,11	972,37	10	0,44	1235,74	1240,18	0,27	1366,07	1329,29		
		SNV	0,65	1007,50	1011,10	0,62	974,77	954,50	9	0,41	1255,61	1260,11	0,36	1284,91	1274,14		
		1.Abl	0,81	712,75	715,31	0,77	766,19	767,70	7	0,51	1146,29	1150,44	0,35	1298,35	1289,27		
		2.Abl	0,69	912,10	915,38	0,62	987,88	990,28	4	0,42	1253,48	1258,05	0,32	1334,83	1320,14		
		Fichte-radial		keine	0,76	1030,75	1033,56	0,69	1025,35	1030,55	6	0,47	1405,75	1409,57	0,43	1336,63	1343,30
				normiert	0,71	1117,85	1120,92	0,64	1106,22	1106,09	6	0,51	1373,41	1377,14	0,43	1336,78	1343,57
				SNV	0,68	1173,49	1176,70	0,65	1101,23	1096,82	6	0,47	1407,65	1411,49	0,48	1276,19	1283,30
				1.Abl	0,83	852,90	855,24	0,69	1031,25	1034,74	6	0,60	1220,59	1223,91	0,43	1334,77	1341,88
				2.Abl	0,84	833,34	833,63	0,66	1074,07	1077,10	5	0,56	1287,50	1291,00	0,44	1322,76	1330,26
keine	0,91			770,70	777,67	0,66	940,93	956,04	8	0,71	1212,37	1223,55	0,64	943,43	948,70		
normiert	0,89			859,48	867,55	0,49	1179,54	1176,54	7	0,72	1201,21	1212,48	0,70	856,82	874,44		
SNV	0,94			623,88	629,74	0,60	1034,42	1050,06	6	0,70	1241,66	1253,77	0,62	975,28	984,75		
1.Abl	0,96			550,58	555,66	0,68	909,66	923,03	5	0,69	1261,11	1272,73	0,43	1163,49	1182,89		
2.Abl	0,98			387,07	390,63	0,68	920,75	938,07	3	0,65	1347,31	1359,73	0,37	1224,64	1186,13		
Fichte-tangential		keine	0,75	908,69	912,26	0,75	982,22	989,74	6	0,52	1313,06	1318,18	0,57	1294,03	1296,08		
		normiert	0,73	939,96	943,45	0,75	981,44	988,62	6	0,56	1197,92	1202,55	0,59	1183,34	1175,46		
		SNV	0,75	908,34	911,91	0,75	983,11	998,77	6	0,56	1186,08	1190,71	0,54	1255,71	1253,42		
		1.Abl	0,79	839,20	842,50	0,73	1028,44	1036,46	4	0,52	1230,11	1234,87	0,48	1349,96	1359,05		
		2.Abl	0,73	936,98	940,66	0,67	1124,82	1133,83	3	0,65	1347,32	1359,74	0,43	1205,90	1162,67		
		Buche-radial		keine	0,46	1056,61	1058,80	0,45	998,34	993,30	10	0,45	1088,06	1090,59	0,49	952,63	940,83
				normiert	0,73	1023,59	1017,54	0,48	1042,59	1044,84	9	0,48	1046,71	1049,50	0,48	977,21	959,47
				SNV	0,47	1054,81	1057,19	0,44	1021,62	1022,13	4	0,33	1196,32	1199,31	0,36	1087,83	1084,55
				1.Abl	0,50	1023,10	1025,40	0,47	995,17	978,77	9	0,52	1009,35	1012,03	0,56	888,29	864,28
				2.Abl	0,44	1078,13	1080,56	0,33	1116,91	1073,81	8	0,50	1036,14	1038,52	0,46	971,00	959,72
keine	0,43			854,47	859,79	0,39	801,23	781,20	10	0,43	870,47	876,10	0,32	866,50	878,12		
normiert	0,19			1011,52	1017,75	0,21	964,44	974,54	4	0,31	869,65	876,41	0,11	883,85	898,09		
SNV	0,32			923,59	929,49	0,29	959,42	941,51	9	0,58	677,32	682,51	0,45	886,50	696,76		
1.Abl	0,53			771,17	776,10	0,35	918,96	899,92	5	0,42	800,19	806,42	0,27	883,68	890,60		
2.Abl	0,72			588,59	592,35	0,36	903,86	863,87	5	0,44	864,58	870,17	0,27	900,60	896,15		
Buche-tangential		keine	0,41	1125,66	1129,54	0,40	1069,99	1078,43	8	0,45	1109,86	1113,96	0,47	962,05	959,36		
		normiert	0,42	1124,68	1128,50	0,40	1047,80	1054,45	8	0,48	1103,68	1108,27	0,57	894,22	897,60		
		SNV	0,50	1052,64	1056,36	0,40	1047,80	1054,45	9	0,46	1125,30	1129,98	0,53	952,09	936,45		
		1.Abl	0,59	955,42	958,81	0,38	1058,65	1061,88	8	0,55	992,63	996,36	0,41	987,53	974,71		
		2.Abl	0,42	1124,73	1128,71	0,30	1125,80	1126,51	9	0,65	883,03	886,25	0,33	1082,91	1075,49		

B.2 Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle für die Biegefestigkeit für die Datensätze Referenz, TMT und TMT/Referenz von Buche, Esche und Fichte

Datenvorbereitung		PC's	r^2_{val}	RMSEC	SEC	r^2_{val}	RMSEP	SEP	PC's	r^2_{val}	RMSEC	SEC	r^2_{val}	RMSEP	SEP	
TMT und Referenz	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	10	0,605	12,71	Esche-radial	12,71	0,506	12,46	8	0,38	16,66	16,71	0,4	14,68	14,74	
		10	0,56	14,06	Esche-tangential	14,06	0,51	13,26	10	0,414	16,2	16,24	0,425	14,36	14,41	
		9	0,53	14,48	Esche-radial	14,48	0,57	12,38	12,39	8	0,417	15,99	16,03	0,474	13,86	13,92
		8	0,584	13,69	Esche-tangential	13,73	0,545	12,767	12,782	8	0,452	15,53	15,57	0,486	13,706	13,77
		7	0,583	13,7	Esche-radial	13,73	0,44	14,18	14,14	9	0,599	13,29	13,33	0,459	14,06	14,08
	Referenz	10	0,784	6,23	Esche-radial	6,3	0,787	5,56	5,12	10	0,606	8,6	8,7	0,356	9,71	9,89
		10	0,8	5,98	Esche-tangential	6,05	0,832	4,61	4,27	10	0,661	7,78	7,87	0,438	9,011	8,794
		10	0,82	5,59	Esche-radial	5,65	0,66	6,98	7,08	8	0,635	7,87	7,96	0,16	11,65	11,48
		7	0,818	5,701	Esche-tangential	5,767	0,706	6,518	6,659	8	0,804	5,76	5,83	0,259	10,97	11,21
		6	0,918	3,836	Esche-radial	3,88	0,855	7,058	7,147	6	0,892	4,28	4,33	0,321	10,5	10,45
TMT	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	7	0,501	14,49	Fichte-radial	14,54	0,342	14,17	14,27	5	0,341	17,54	17,6	0,329	15,32	15,38
		10	0,56	14,34	Fichte-tangential	14,38	0,38	14,63	14,63	5	0,33	17,63	17,69	0,319	15,43	15,56
		7	0,5	15,32	Fichte-radial	15,38	0,39	14,57	14,62	4	0,32	17,71	17,77	0,364	14,91	15,03
		8	0,601	13,64	Fichte-tangential	13,69	0,356	15,01	14,9	5	0,348	17,39	17,44	0,352	15,06	15,16
	8	0,736	11,11	Fichte-radial	11,15	0,265	16,03	15,87	5	0,372	17,08	17,14	0,299	15,66	15,78	
	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	9	0,522	13,4	Fichte-radial	13,44	0,462	13,61	13,69	5	0,316	14,1	14,14	0,25	14,07	14,15
		9	0,511	13,55	Fichte-tangential	13,59	0,469	13,52	13,57	8	0,455	14,043	14,46	0,309	15,43	15,52
		8	0,488	13,9	Fichte-radial	13,93	0,436	13,94	14,01	7	0,417	14,77	14,81	0,348	15,07	15,16
6		0,532	13,33	Fichte-tangential	13,36	0,452	13,83	13,9	4	0,39	15,24	15,28	0,304	15,49	15,57	
Referenz	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	6	0,559	12,98	Fichte-radial	13,01	0,429	14,02	14,07	2	0,333	15,97	16,01	0,3	15,52	15,56
		6	0,845	5,75	Fichte-tangential	5,8	0,854	5,65	5,68	9	0,736	4,65	4,69	0,168	5,88	5,21
		6	0,82	6,19	Fichte-radial	6,25	0,45	7,12	7,24	7	0,687	7,62	7,68	0,452	6,99	6,76
		9	0,917	4,24	Fichte-tangential	4,28	0,58	6,14	6,1	4	0,622	8,47	8,55	0,423	7,31	7,21
	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	10	0,97	2,48	Fichte-radial	2,5	0,604	5,96	5,73	9	0,885	4,86	4,9	0,46	6,92	7,06
		8	0,986	1,74	Fichte-tangential	1,76	0,59	6,16	6,2	3	0,613	8,39	8,47	0,326	7,61	7,63
		7	0,426	15,34	Fichte-radial	15,4	0,44	15,67	15,78	6	0,287	15,9	15,97	0,3	15,46	15,6
		8	0,436	15,2	Fichte-tangential	15,26	0,462	15,38	15,49	5	0,339	16,76	16,82	0,34	16,99	17,11
TMT	keine normiert	10	0,502	14,28	Buche-radial	14,34	0,471	15,25	15,38	6	0,369	16,37	16,43	0,352	16,79	16,9
		5	0,449	15,19	Buche-tangential	15,25	0,46	15,48	15,61	3	0,311	17,11	17,17	0,33	17,23	17,38
	keine normiert	5	0,517	14,32	Buche-radial	14,38	0,457	15,44	15,56	2	0,3	17,23	17,3	0,333	17,21	17,35
		8	0,57	16,14	Buche-tangential	16,18	0,612	16,05	16,02	9	0,6	15,78	15,82	0,576	16,15	16,19
Referenz	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	7	0,558	16,08	Buche-radial	16,12	0,662	15,18	15,19	9	0,684	14,61	14,65	0,546	16,54	16,58
		5	0,534	17,16	Buche-tangential	17,2	0,55	17,09	17,15	9	0,645	14,57	14,61	0,58	15,92	15,89
		5	0,56	16,48	Buche-radial	16,52	0,564	16,56	16,53	6	0,588	16,19	16,23	0,568	16,24	16,26
		6	0,616	15,47	Buche-tangential	15,5	0,553	16,76	16,82	4	0,531	17,15	17,19	0,564	15,9	15,96
	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	9	0,375	8,81	Buche-radial	8,86	0,16	9,53	9,56	6	0,293	9,73	9,8	0,01	9,7	9,77
		4	0,201	9,97	Buche-tangential	10,03	0,09	9,7	9,78	4	0,44	8,16	8,22	0,101	9,74	9,71
		5	0,233	10,01	Buche-radial	10,07	0,154	9,3	9,41	4	0,288	9,58	9,65	0,082	9,64	9,76
		1	0,168	10,42	Buche-tangential	10,49	0,05	9,83	9,89	4	0,33	9,37	9,44	0,07	9,62	9,75
keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	1	0,175	10,26	Buche-radial	10,32	0,048	9,877	9,93	3	0,314	9,58	9,65	0,028	9,63	9,69	
	8	0,5	17,82	Buche-tangential	17,88	0,606	17,33	17,43	8	0,55	17,18	17,18	0,487	18,48	18,48	
	6	0,663	19,14	Buche-radial	19,2	0,568	18,68	18,82	9	0,587	16,64	16,71	0,46	20,16	20,33	
	8	0,532	17,37	Buche-tangential	17,43	0,604	16,95	17,06	7	0,592	16,32	16,39	0,5	18,49	18,54	
TMT	keine normiert	5	0,484	18,23	Buche-radial	18,3	0,552	18,03	18,13	8	0,565	17,46	17,52	0,419	20,39	20,53
		5	0,518	17,62	Buche-tangential	17,68	0,537	18,32	18,45	8	0,714	13,84	13,89	0,449	19,21	19,33

B.3 Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle für die Rohdichte für die Datensätze Referenz, TMT und TMT/Referenz von Buche, Esche und Fichte

Datenvorbereitung		PC's	r^2_{tot}	RMSEC	SEC	r^2_{radial}	RMSEP	SEP	PC's	r^2_{tot}	RMSEC	SEC	$r^2_{tangential}$	RMSEP	SEP
TMT und Referenz	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	4	0.63	0.038	0.038	0.68	0.031	0.032	2	0.49	0.044	0.044	0.52	0.038	0.039
		3	0.47	0.045	0.045	0.51	0.039	0.039	7	0.59	0.040	0.040	0.48	0.040	0.040
		3	0.69	0.034	0.034	0.62	0.034	0.034	5	0.55	0.040	0.040	0.46	0.041	0.042
		6	0.74	0.031	0.031	0.74	0.028	0.028	2	0.47	0.044	0.044	0.47	0.041	0.041
		5	0.67	0.035	0.035	0.70	0.030	0.030	2	0.46	0.045	0.045	0.49	0.040	0.041
Referenz	keine Vektor-normiert SNV 1.Abl 2.Abl	7	0.73	0.027	0.027	0.62	0.036	0.037	8	0.66	0.034	0.034	0.47	0.038	0.038
		7	0.67	0.034	0.034	0.72	0.027	0.028	8	0.64	0.035	0.036	0.46	0.038	0.038
		5	0.58	0.038	0.038	0.69	0.029	0.029	3	0.53	0.038	0.039	0.35	0.042	0.043
		4	0.61	0.037	0.037	0.80	0.023	0.023	8	0.88	0.021	0.021	0.13	0.048	0.049
		4	0.77	0.028	0.028	0.76	0.025	0.025	4	0.75	0.030	0.030	0.15	0.048	0.046
TMT	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	4	0.62	0.033	0.033	0.49	0.030	0.030	5	0.48	0.038	0.038	0.22	0.037	0.037
		9	0.64	0.031	0.031	0.40	0.033	0.032	6	0.49	0.038	0.038	0.11	0.040	0.040
		5	0.47	0.038	0.038	0.21	0.038	0.038	8	0.55	0.034	0.034	0.23	0.040	0.039
		9	0.84	0.021	0.021	0.60	0.027	0.027	4	0.48	0.037	0.038	0.31	0.038	0.038
		5	0.68	0.030	0.030	0.51	0.030	0.030	2	0.40	0.040	0.040	0.33	0.037	0.037
Fichte-tangential															
TMT und Referenz	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	10	0.70	0.024	0.024	0.61	0.024	0.025	7	0.54	0.030	0.030	0.28	0.033	0.033
		9	0.60	0.028	0.028	0.49	0.028	0.028	7	0.56	0.029	0.029	0.30	0.032	0.033
		9	0.60	0.028	0.028	0.55	0.026	0.026	10	0.60	0.027	0.027	0.35	0.031	0.031
		9	0.75	0.022	0.022	0.63	0.024	0.024	5	0.56	0.029	0.029	0.26	0.034	0.034
		8	0.77	0.022	0.022	0.55	0.026	0.026	5	0.55	0.030	0.030	0.23	0.035	0.035
Referenz	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	6	0.80	0.021	0.021	0.79	0.020	0.020	5	0.50	0.028	0.029	0.03	0.033	0.032
		10	0.89	0.015	0.015	0.76	0.021	0.022	5	0.53	0.030	0.030	0.32	0.034	0.033
		10	0.91	0.015	0.015	0.77	0.020	0.020	3	0.48	0.031	0.032	0.30	0.035	0.033
		10	0.95	0.010	0.010	0.79	0.020	0.020	4	0.53	0.030	0.030	0.34	0.034	0.033
		7	0.95	0.010	0.011	0.53	0.029	0.029	3	0.52	0.030	0.030	0.23	0.036	0.034
TMT	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	10	0.63	0.021	0.021	0.61	0.023	0.024	9	0.54	0.025	0.025	0.43	0.028	0.029
		9	0.54	0.024	0.024	0.54	0.026	0.026	9	0.56	0.024	0.025	0.44	0.028	0.028
		7	0.51	0.025	0.025	0.55	0.025	0.025	8	0.52	0.026	0.026	0.38	0.029	0.029
		8	0.69	0.021	0.021	0.58	0.025	0.025	7	0.58	0.024	0.024	0.41	0.029	0.029
		5	0.56	0.024	0.024	0.47	0.027	0.027	4	0.44	0.027	0.028	0.29	0.031	0.031
Buche-radial															
TMT und Referenz	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	9	0.56	0.037	0.037	0.51	0.038	0.038	9	0.56	0.037	0.037	0.51	0.038	0.038
		10	0.64	0.034	0.034	0.49	0.039	0.039	10	0.56	0.037	0.037	0.49	0.039	0.039
		10	0.63	0.034	0.034	0.44	0.041	0.041	10	0.56	0.037	0.037	0.47	0.040	0.049
		10	0.70	0.030	0.030	0.57	0.035	0.034	10	0.67	0.032	0.032	0.57	0.036	0.035
		9	0.69	0.031	0.031	0.56	0.036	0.036	9	0.69	0.031	0.031	0.56	0.036	0.036
Referenz	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	9	0.61	0.034	0.034	0.61	0.036	0.036	8	0.61	0.034	0.034	0.61	0.036	0.036
		8	0.56	0.036	0.036	0.59	0.037	0.038	8	0.56	0.036	0.036	0.59	0.037	0.038
		7	0.57	0.036	0.036	0.59	0.037	0.037	7	0.57	0.036	0.036	0.59	0.037	0.037
		6	0.67	0.031	0.031	0.72	0.031	0.031	6	0.67	0.031	0.031	0.72	0.031	0.031
		5	0.67	0.031	0.032	0.71	0.031	0.031	5	0.67	0.031	0.032	0.71	0.031	0.031
TMT	keine normiert SNV 1.Abl 2.Abl	10	0.71	0.029	0.029	0.58	0.033	0.033	10	0.71	0.029	0.029	0.58	0.033	0.033
		3	0.48	0.038	0.038	0.46	0.038	0.038	10	0.66	0.031	0.031	0.46	0.038	0.038
		3	0.47	0.039	0.039	0.392	0.038	0.038	10	0.70	0.030	0.030	0.48	0.038	0.038
		8	0.69	0.030	0.030	0.58	0.033	0.033	8	0.69	0.030	0.030	0.58	0.033	0.033
		8	0.73	0.027	0.028	0.54	0.035	0.035	8	0.73	0.027	0.028	0.54	0.035	0.035

B.4 Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle für die Darrdichte für die Datensätze Referenz, TMT und TMT/Referenz von Buche, Esche und Fichte

Datenvorbehandlung	PC's	r^2_{cal}	RMSEC	Esche-radial		SEP	PC's	r^2_{total}	RMSEP	SEC	Esche-tangential		RMSEP	SEP
				SEC	RMSEC						SEC	RMSEC		
TMT und Referenz	keine	9	0.71	0.029	0.029	0.67	2	0.43	0.042	0.042	0.44	0.037	0.037	
	normiert	9	0.60	0.036	0.036	0.57	3	0.34	0.046	0.046	0.31	0.041	0.041	
	SNV	7	0.61	0.034	0.034	0.58	5	0.48	0.039	0.040	0.35	0.041	0.041	
	1.Abl	8	0.79	0.025	0.025	0.71	2	0.41	0.042	0.042	0.40	0.040	0.040	
	2.Abl	7	0.74	0.028	0.028	0.65	2	0.39	0.043	0.043	0.41	0.039	0.039	
	keine	6	0.644	0.033	0.033	0.65	8	0.703	0.030	0.030	0.49	0.036	0.036	
	Vektor-normiert	7	0.76	0.027	0.027	0.70	4	0.58	0.035	0.036	0.44	0.037	0.037	
	SNV	8	0.76	0.027	0.027	0.66	3	0.53	0.037	0.038	0.34	0.041	0.041	
Referenz	1.Abl	6	0.84	0.022	0.022	0.76	7	0.77	0.026	0.026	0.31	0.042	0.040	
	2.Abl	5	0.89	0.018	0.018	0.77	5	0.89	0.018	0.018	0.35	0.041	0.039	
	keine	10	0.734	0.025	0.026	0.63	2	0.371	0.040	0.040	0.18	0.036	0.036	
	normiert	9	0.58	0.033	0.033	0.32	4	0.35	0.041	0.041	0.01	0.040	0.040	
	SNV	7	0.54	0.034	0.034	0.31	5	0.41	0.037	0.037	0.11	0.041	0.041	
	1.Abl	9	0.82	0.021	0.021	0.58	2	0.34	0.040	0.040	0.27	0.037	0.037	
	2.Abl	6	0.72	0.026	0.026	0.49	2	0.34	0.039	0.040	0.28	0.037	0.037	
	keine	10	0.69	0.025	0.025	0.61	8	0.524	0.028	0.028	0.24	0.033	0.033	
TMT und Referenz	normiert	10	0.61	0.026	0.026	0.47	7	0.53	0.029	0.029	0.23	0.033	0.033	
	SNV	9	0.58	0.027	0.027	0.50	10	0.57	0.026	0.026	0.29	0.032	0.032	
	1.Abl	9	0.73	0.022	0.022	0.62	5	0.53	0.028	0.029	0.22	0.034	0.034	
	2.Abl	7	0.71	0.022	0.023	0.50	5	0.51	0.029	0.029	0.17	0.035	0.035	
	keine	6	0.796	0.021	0.021	0.79	5	0.52	0.028	0.028	0.30	0.035	0.034	
	normiert	10	0.91	0.014	0.014	0.70	5	0.54	0.029	0.029	0.29	0.035	0.035	
	SNV	9	0.91	0.015	0.015	0.65	4	0.50	0.030	0.030	0.28	0.036	0.035	
	1.Abl	5	0.83	0.019	0.019	0.66	5	0.62	0.026	0.027	0.31	0.034	0.034	
Referenz	2.Abl	3	0.75	0.023	0.023	0.30	3	0.54	0.029	0.029	0.19	0.037	0.036	
	keine	10	0.618	0.023	0.023	0.62	9	0.54	0.025	0.025	0.39	0.029	0.029	
	normiert	9	0.54	0.024	0.024	0.49	9	0.56	0.024	0.024	0.40	0.028	0.028	
	SNV	8	0.52	0.024	0.024	0.51	8	0.54	0.025	0.025	0.35	0.029	0.030	
	1.Abl	8	0.68	0.021	0.021	0.57	7	0.59	0.023	0.023	0.37	0.029	0.029	
	2.Abl	5	0.55	0.024	0.025	0.42	6	0.67	0.021	0.021	0.25	0.032	0.032	
	keine	10	0.683	0.031	0.031	0.69	9	0.57	0.036	0.036	0.48	0.039	0.039	
	normiert	5	0.57	0.036	0.036	0.55	10	0.60	0.034	0.034	0.47	0.038	0.038	
TMT und Referenz	SNV	8	0.60	0.035	0.035	0.06	9	0.53	0.037	0.037	0.42	0.041	0.041	
	1.Abl	5	0.65	0.033	0.033	0.63	8	0.63	0.034	0.034	0.49	0.037	0.037	
	2.Abl	6	0.68	0.031	0.032	0.63	8	0.62	0.033	0.033	0.50	0.038	0.037	
	keine	5	0.65	0.031	0.031	0.76	8	0.65	0.032	0.033	0.49	0.041	0.042	
	normiert	5	0.64	0.032	0.032	0.68	8	0.69	0.029	0.029	0.52	0.040	0.041	
	SNV	7	0.58	0.034	0.034	0.60	6	0.62	0.034	0.034	0.41	0.043	0.043	
	1.Abl	4	0.66	0.031	0.031	0.71	5	0.60	0.034	0.035	0.58	0.038	0.038	
	2.Abl	3	0.67	0.030	0.030	0.71	4	0.66	0.032	0.032	0.64	0.035	0.035	
Referenz	keine	7	0.673	0.031	0.032	0.64	10	0.636	0.032	0.032	0.54	0.034	0.034	
	normiert	5	0.58	0.035	0.035	0.05	10	0.63	0.032	0.032	0.51	0.034	0.034	
	SNV	5	0.52	0.038	0.038	0.50	3	0.40	0.041	0.041	0.43	0.038	0.038	
	1.Abl	8	0.77	0.026	0.027	0.65	6	0.52	0.036	0.036	0.52	0.035	0.034	
	2.Abl	5	0.69	0.031	0.031	0.5810	5	0.55	0.035	0.035	0.4780	0.037	0.036	
	keine	7	0.673	0.031	0.032	0.64	10	0.636	0.032	0.032	0.54	0.034	0.034	
	normiert	5	0.58	0.035	0.035	0.05	10	0.63	0.032	0.032	0.51	0.034	0.034	
	SNV	5	0.52	0.038	0.038	0.50	3	0.40	0.041	0.041	0.43	0.038	0.038	
TMT	1.Abl	8	0.77	0.026	0.027	0.65	6	0.52	0.036	0.036	0.52	0.035	0.034	
2.Abl	5	0.69	0.031	0.031	0.5810	5	0.55	0.035	0.035	0.4780	0.037	0.036		

B.5 Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle für die Ausgleichsfeuchte bei Normklima 20/65 für die Datensätze Referenz, TMT und TMT/Referenz von Esche und Fichte

Datenvorbehandlung	PC's	r^2_{rad}	RMSEC	Esche-radial		SEP	PC's	r^2_{rad}	RMSEC	Esche-tangential		RMSEP	SEP
				SEC	r^2_{rad}					SEC	r^2_{rad}		
TMT und Referenz	keine	0,98	0,34	0,34	0,99	0,30	4	0,98	0,36	0,36	0,98	0,35	0,35
	normiert	0,99	0,26	0,26	0,98	0,31	3	984,00	0,34	0,34	0,98	0,35	0,34
	SNV	0,99	0,31	0,31	0,98	0,35	3	0,99	0,39	0,39	0,98	0,42	0,42
	1.Abl	0,99	0,29	0,29	0,99	0,31	3	0,99	0,29	0,29	0,99	0,28	0,28
	2.Abl	1,00	0,29	0,29	0,99	0,29	3	0,98	0,33	0,33	0,98	0,34	0,34
	keine	0,87	0,08	0,08	0,60	0,10	7	0,78	0,11	0,11	0,63	0,10	0,09
TMT (200 °C, 220 °C)	normiert	0,79	0,10	0,11	0,63	0,10	6	0,75	0,11	0,11	0,65	0,09	0,09
	SNV	0,77	0,11	0,11	0,63	0,10	6	0,76	0,11	0,11	0,63	0,10	0,09
	1.Abl	0,77	0,11	0,11	0,63	0,10	5	0,76	0,11	0,11	0,65	0,09	0,09
	2.Abl	0,80	0,10	0,10	0,64	0,09	2	0,66	0,13	0,13	0,53	0,11	0,10
	keine	0,60	0,15	0,15	0,53	0,14	4	0,66	0,14	0,14	0,27	0,18	0,18
	normiert	0,76	0,15	0,15	0,63	0,14	3	0,60	0,15	0,15	0,19	0,19	0,19
TMT (180 °C)	SNV	0,76	0,15	0,15	0,64	0,14	4	0,55	0,16	0,16	0,34	0,17	0,17
	1.Abl	0,75	0,15	0,15	0,60	0,15	3	0,70	0,13	0,13	0,09	0,25	0,24
	2.Abl	0,65	0,18	0,18	0,60	0,15	1	0,29	0,20	0,20	0,01	0,26	0,24
	keine	0,79	0,14	0,14	0,63	0,17	1	0,11	0,29	0,29	0,11	0,25	0,26
	normiert	0,83	0,12	0,13	0,49	0,19	2	0,37	0,24	0,24	0,06	0,26	0,26
	SNV	0,80	0,14	0,14	0,48	0,19	1	0,33	0,25	0,25	0,01	0,26	0,26
Referenz	1.Abl	0,79	0,14	0,14	0,60	0,17	1	0,15	0,28	0,28	0,06	0,25	0,25
	2.Abl	0,71	0,16	0,17	0,46	0,20	3	0,75	0,15	0,15	0,15	0,24	0,23
	keine	0,98	0,44	0,44	0,98	0,52	3	0,98	0,52	0,52	0,98	0,54	0,54
	normiert	0,99	0,43	0,44	0,98	0,53	3	0,98	0,50	0,50	0,98	0,50	0,50
	SNV	0,98	0,48	0,48	0,97	0,58	3	0,98	0,56	0,56	0,97	0,57	0,57
	1.Abl	0,98	0,47	0,48	0,98	0,52	3	0,98	0,51	0,51	0,98	0,51	0,51
TMT (220 °C)	2.Abl	0,99	0,43	0,43	0,98	0,49	2	0,98	0,49	0,49	0,98	0,50	0,50
	keine	0,53	0,20	0,20	0,61	0,23	3	0,42	0,22	0,22	0,43	0,27	0,28
	normiert	0,58	0,20	0,20	0,62	0,22	5	0,56	0,20	0,20	0,48	0,26	0,27
	SNV	0,53	0,19	0,20	0,62	0,22	3	0,54	0,21	0,21	0,44	0,27	0,27
	1.Abl	0,55	0,20	0,20	0,64	0,22	3	0,58	0,22	0,22	0,48	0,26	0,27
	2.Abl	0,65	0,17	0,17	0,66	0,21	3	0,61	0,19	0,20	0,52	0,25	0,26
TMT (180 °C, 200 °C)	keine	0,61	0,38	0,39	0,52	0,43	4	0,69	0,33	0,33	0,57	0,38	0,38
	normiert	0,70	0,34	0,34	0,53	0,42	2	0,68	0,33	0,34	0,61	0,39	0,39
	SNV	0,70	0,34	0,34	0,52	0,43	2	0,68	0,33	0,34	0,62	0,39	0,39
	1.Abl	0,67	0,35	0,36	0,53	0,43	2	0,66	0,34	0,35	0,60	0,36	0,36
	2.Abl	0,69	0,34	0,35	0,60	0,40	2	0,63	0,36	0,36	0,68	0,35	0,35
	keine	0,30	0,37	0,37	0,16	0,40	5	0,19	0,39	0,39	0,17	0,40	0,41
Referenz	normiert	0,32	0,36	0,37	0,33	0,36	3	0,14	0,40	0,40	0,18	0,40	0,41
	SNV	0,28	0,37	0,38	0,36	0,35	5	0,21	0,38	0,39	0,62	0,39	0,39
	1.Abl	0,24	0,38	0,38	0,30	0,37	2	0,19	0,39	0,39	0,30	0,37	0,37
	2.Abl	0,35	0,35	0,35	0,28	0,37	2	0,20	0,38	0,39	0,25	0,38	0,38

B.6 Kalibrations- und Validierungsergebnisse der PLSR-Modelle für die Ausgleichsfeuchte bei Normklima 20/65 für die Datensätze Referenz, TMT und TMT/Referenz von Buche

Datenvorbehandlung	r^2_{val}			r^2_{tot}			PC's	r^2_{tot}			r^2_{val}		
	PC's	RMSEC	SEC	RMSEC	SEC	SEP		RMSEC	SEC	SEP	RMSEC	SEC	SEP
TMT und Referenz	keine	7	0,95	0,67	0,94	0,72	0,73	0,95	0,70	0,73	0,95	0,70	0,73
	normiert	7	0,95	0,66	0,94	0,71	0,71	0,95	0,70	0,70	0,94	0,70	0,74
	SNV	5	0,95	0,67	0,93	0,75	0,76	0,94	0,73	0,73	0,93	0,73	0,78
	1. Abl	6	0,97	0,57	0,95	0,63	0,64	0,96	0,58	0,58	0,97	0,55	0,55
TMT	2. Abl	4	0,94	0,73	0,94	0,72	0,73	0,97	0,51	0,51	0,98	0,44	0,44
	keine	9	0,91	0,34	0,83	0,43	0,43	0,86	0,36	0,37	0,82	0,35	0,36
	normiert	8	0,95	0,34	0,83	0,43	0,43	0,87	0,35	0,35	0,80	0,38	0,38
	SNV	10	0,87	0,34	0,77	0,42	0,43	0,88	0,33	0,33	0,75	0,42	0,43
Referenz	1. Abl	5	0,82	0,40	0,84	0,35	0,35	0,85	0,35	0,35	0,83	0,35	0,35
	2. Abl	3	0,79	0,43	0,67	0,50	0,51	0,87	0,34	0,34	0,80	0,38	0,38
	keine	9	0,75	0,48	0,74	0,45	0,46	0,88	0,39	0,39	0,69	0,62	0,62
	normiert	9	0,75	0,45	0,75	0,44	0,45	0,90	0,36	0,36	0,72	0,58	0,58
Referenz	SNV	4	0,81	0,48	0,80	0,47	0,48	0,81	0,49	0,49	0,75	0,55	0,55
	1. Abl	9	0,97	0,21	0,88	0,36	0,35	0,94	0,28	0,28	0,86	0,41	0,41
	2. Abl	7	0,97	0,20	0,90	0,33	0,33	0,94	0,28	0,28	0,87	0,39	0,39