



UNIVERSITY
OF APPLIED SCIENCES
UPPER AUSTRIA

BACHELORSTUDIENGANG

Bio- und Umwelttechnik

Charakterisierung von VOC-Emissionen der Fichte als Reaktion auf Stress

ALS BACHELORARBEIT EINGEREICHT

zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science in Engineering (BSc)

von

Eva Olivia Huber

September 2023

Betreuung der Arbeit durch

FH-ASSISTENZPROF. DI DR. CHRISTIAN FORSICH

DANKSAGUNG

Hiermit möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich während meines Studiums, Praktikums und des Verfassens meiner Bachelorarbeit stets unterstützt haben, besonders bei meinen Eltern, meiner Familie und meinen Freunden.

Bei FH-Prof. Dipl.oec.troph Claudia Probst Ph.D und Georg Roman Schneider MSc möchte ich mich für die Gelegenheit bedanken, mich in einem so spannenden Projekt wie diesem einbringen zu dürfen. Eure Unterstützung und Geduld bedeuten mir sehr viel.

Ganz besonderer Dank gebührt auch meinem Betreuer FH-Assistenzprof. DI Dr. Christian Forsich, dessen kompetente Betreuung und beruhigende Worte mir immer geholfen haben, mich auf das Wesentliche zu konzentrieren. Auch meinem Kollegen Daniel Sorg BSc, von dem ich so viel gelernt habe, möchte ich hier danken.

Ebenfalls möchte ich DI (FH) Klaus Krennhuber und DI (FH) Gregor Maier-Lehner BEd meinen aufrichtigen Dank für die Unterstützung und Expertise aussprechen sowie allen, die an unserem Projekt mitgearbeitet und geholfen haben.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

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

Die vorliegende Arbeit ist mit dem elektronisch übermittelten Textdokument identisch.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Eva Huber', is written over a light gray rectangular background. Below the signature, a horizontal dotted line extends across the width of the signature area.

Eva Huber

Wels, September 2023

KURZFASSUNG

Borkenkäferbefall stellt weltweit ein großes Problem dar. Seit einigen Jahren kommt es jedoch besonders in Nord- und Mitteleuropa verstärkt zu massiven Befällen durch den Buchdrucker (*Ips typographus*), was vor allem auf den menschengemachten Klimawandel zurückzuführen ist. Hitze, Trockenheit, Stürme oder übermäßige Regenfälle schwächen den Baumbestand und begünstigen so die Lebensbedingungen der Käfer. Besonders in Stresssituationen kommunizieren Bäume miteinander, indem sie über das Wurzelgeflecht Nährstoffe austauschen oder über Nadeln bzw. Blätter und Rinde flüchtige organische Kohlenwasserstoffe, sogenannte Volatile Organic Compounds (VOCs), ausstoßen. Diese können mithilfe einer Gaschromatographie-Massenspektrometer-Messung nachgewiesen werden. In weiterer Folge soll eine digitale Nase entwickelt werden, die es mithilfe einer Kombination von Gassensoren und künstlicher Intelligenz bzw. Bilderkennung möglich macht, borkenkäferbefallene Bäume frühzeitig zu erkennen. Hierfür wurden zunächst VOCs von Versuchsbäumen im Labor gemessen, indem sie in einer kontrollierten Umgebung verschiedenen Stresssituationen (Trockenheit oder Nässe) ausgesetzt wurden. Weiters nahm man Proben von Fichten desselben Alters vor Ort im Wald und in einer Baumschule, um Vergleichswerte zu generieren. Es wurden eine stationäre und eine mobile Probenahmemethode entwickelt, die konstante Messerergebnisse gewährleisten sollten. Die vorgereinigte Umgebungsluft wurde durch das Probenahmesetting über ORBO32 Adsorberröhrchen gesogen, mit Petrolether eluiert und die Probe anschließend mittels Gaschromatographie-Massenspektrometer (GC-MS) gemessen. Die Peakflächen der flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffe wurden statistisch ausgewertet und verglichen. Dabei konnte festgestellt werden, dass Fichten in Stresssituationen eine höhere Menge an flüchtigen Stoffen ausstoßen. Besonders auffällig waren hierbei die Alkohole 3-Hexanol, 1-Dodecanol und Dihydrocitronellol, das Terpen 3-Caren, die Alkane 3-Ethyl-3-Methylheptan und 4,6-Dimethyldodecan sowie das Alken 2,4-Dimethyl-1-Hepten. Zusätzlich wurden auch erste Verhaltensversuche mit Borkenkäfern durchgeführt.

ABSTRACT

Bark beetle infestation is a significant global threat. However, in recent years, there have been massive infestations caused by the European spruce bark beetle (*Ips typographus*), particularly in Northern and Central Europe, which can largely be attributed to man-made climate change. Factors such as heat, drought, storms, and excessive rainfall weaken the tree population, thus improving the living conditions of the beetle. Trees, especially during stress, communicate with each other by exchanging nutrients through their root system or by emitting volatile organic compounds (VOCs) via needles, leaves, and bark. Detection of these VOCs can be achieved through gas chromatography-mass spectrometry analysis. Subsequently, a digital "nose" is planned to be developed, utilizing a combination of gas sensors, artificial intelligence, and image recognition to detect bark beetle-infested trees early on. To achieve this, experimental trees were subjected to controlled conditions in a laboratory to simulate various stress situations, such as drought or excess moisture. Comparative values were generated by sampling spruce trees of the same age from both forest environments and a tree nursery. Both stationary and mobile sampling methods were developed to ensure consistent measurement results. Pre-filtered ambient air was drawn through ORBO32 adsorbent tubes in the sampling setup, eluted with petroleum ether, and then analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Peak areas of volatile organic compounds were statistically evaluated and compared. The findings suggested that stressed spruce trees emitted higher quantities of volatile organic substances. It was observed that spruce trees emit higher quantities of volatile substances in stressful situations. Particularly noteworthy were the alcohols 3-Hexanol, 1-Dodecanol, and Dihydrocitronellol, the terpene 3-Carene, the alkanes 3-Ethyl-3-Methylheptane and 4,6-Dimethyldodecane and the alkene 2,4-Dimethyl-1-Heptene. In addition, first behavioral experiments with bark beetles were conducted.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Theoretischer Teil.....	2
2.1	Borkenkäferbefall	2
2.2	Fichtenborkenkäfer.....	3
2.3	Die Europäische Fichte.....	5
2.4	Kommunikation unter Bäumen	5
2.5	Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs)	6
2.5.1	Terpene	7
2.6	Adsorption und Desorption	8
2.7	GC-MS-Messung.....	8
3	Material und Methoden	9
3.1	Stationäre Probenahme	10
3.2	Mobile Probenahme.....	11
3.3	Auswahl des Lösungsmittels	11
3.4	GC-MS-Methode.....	12
3.5	Stressinduktion der Fichte	12
3.6	Verhaltensversuche mit Borkenkäfern	13
3.7	Auswertung und statistische Methoden.....	14
4	Ergebnisse und Diskussion	15
4.1	VOC-Emissionen der Fichte.....	15
4.1.1	Stressversuche im Labor.....	18
4.1.1.1	Trockenstress	18
4.1.1.2	Feuchtestress.....	21
4.1.2	Versuche im Wald und in der Baumschule	24
4.2	Verhaltensversuche mit Borkenkäfern	25
5	Zusammenfassung	26
6	Abbildungsverzeichnis	28
7	Literaturverzeichnis	30
8	Anhang.....	34

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

„Die Bäume, die Sträucher, die Pflanzen sind der Schmuck und das Gewand der Erde.“

Jean-Jacques Rousseau wusste dies schon vor fast 250 Jahren [1]. Bäume sind nicht nur essenzieller Bestandteil vieler Ökosysteme und Lebensraum zahlreicher Pflanzen und Tiere, sondern sie spielen auch eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung des Bodens, beim Schutz vor Stürmen und Erdbeben, sie verbessern die Luftqualität [2] und inspirieren durch ihre Ästhetik so manchen Dichter auf einsamen Spaziergängen.

Fast die Hälfte der Fläche Österreichs besteht aus Wald (Inventur 2016 –2018) [3]. Das Bundesland Steiermark weist laut Agrarstrukturerhebung 2020 850.000 ha forstwirtschaftlich genutzte Fläche auf und ist somit Spitzenreiter im nationalen Vergleich [4]. Die Forstwirtschaft trug im Jahr 2021 3,2 % zur inländischen Wirtschaftsleistung bei [5], aber nicht nur deshalb ist es von entscheidender Wichtigkeit, unsere Wälder und Bäume bestmöglich zu schützen. Neben Stürmen, Trockenheit oder Waldbränden wird der europäische und nordamerikanische Waldbestand zunehmend von Borkenkäferbefällen gefährdet. Im Jahr 2022 machte das Schadholz mit 7,3 Mio. Festmetern in Österreich mehr als ein Drittel der gesamten Holzeinschläge aus, wobei die Schadensmenge fast zur Hälfte den Borkenkäfern zuzuschreiben war [6]. Die Käfer können anhand der von den Bäumen ausgestoßenen flüchtigen Kohlenwasserstoffe zwischen gesunden und bereits geschwächten Individuen unterscheiden. Jedoch spielen auch die Zusammensetzung des Phloems, die Größe des Baumes oder die Rindendicke eine Rolle. Im Allgemeinen werden jedoch Exemplare angegriffen, deren Abwehrsysteme – insbesondere der Harzausstoß – leichter umgangen werden können [7]. Lange Trockenperioden, die die Harzproduktion der Bäume durch fehlende Feuchtigkeit behindern, begünstigen also die Bedingungen für einen Käferbefall [8], [9].

Ziel dieser Arbeit ist es, die Unterschiede in den ausgestoßenen flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen von gesunden und gestressten Fichten zu bestimmen. In weiterer Folge wird ein mobiles Gerät entwickelt, mit dem von Borkenkäfern befallene, gestresste Fichten durch chemische und optische Signale frühzeitig erkannt werden können. Dies soll der Forstwirtschaft helfen, den Baumbestand gesund zu halten.

2 THEORETISCHER TEIL

In den folgenden Kapiteln wird näher auf den Borkenkäferbefall in Europa, auf die Kommunikation zwischen Borkenkäfern und Fichten durch flüchtige organische Kohlenwasserstoffe (VOCs) sowie deren Detektion mittels Gaschromatographie-Massenspektrometer eingegangen.

2.1 BORKENKÄFERBEFALL

Der Befall von Bäumen durch Borkenkäfer ist grundsätzlich kein krankhaftes Phänomen, denn in einem gesunden Ökosystem helfen Borkenkäfer bei der natürlichen Regulierung des Baumbestandes. Sie befallen geschwächte oder bereits tote Bäume und bereiten sie für die Zersetzung und Besiedelung durch zahlreiche Lebewesen vor. Abgestorbene Bäume sind Lebensraum vieler Käferarten, Würmer, Larven, Pilze und Bakterien, welche das organische Material zu nährstoffreichem Humus abbauen. Dieser stellt wiederum die notwendigen Nährstoffe für das Wachstum junger Bäume zur Verfügung [10], [11], [12].

In den letzten Jahren nahm der Borkenkäferbefall der Fichte jedoch drastische Ausmaße an. Das ist zum großen Teil auf den menschengemachten Klimawandel zurückzuführen, aber auch Monokulturen schwächen das natürliche Gleichgewicht innerhalb des Waldes und so dessen Abwehr [13]. Hitze, Trockenheit oder starke Regenfälle lösen bei Pflanzen Stress aus, der sich unter anderem durch Aussendung von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (VOCs) äußert. Einige dieser VOCs, wie Terpene, wirken anziehend auf Schädlinge wie den Borkenkäfer, da sie auf leichter zu übergehende Abwehrmechanismen hindeuten [7]. Terpene wirken in den meisten Fällen toxisch auf Fressfeinde [14], jedoch haben Fichtenborkenkäfer im Laufe der Evolution demgegenüber Resistenzen entwickelt und nutzen diese sogar zu ihrem Vorteil. Mithilfe des von Fichten ausgestoßenen α -Pinens synthetisieren die Käfer das als Aggregationspheromon fungierende Verbenol. Es signalisiert ihre Paarungsbereitschaft und den erfolgreichen Befall des Wirtsbaumes [15]. Steigt die Käferdichte im Baum zu hoch an, wird der Alkohol Verbenol von den Käfern in das Keton Verbenon umgebaut und ausgestoßen. Es dient als Anti-Aggregationspheromon, das wiederum auf die umliegenden Käfer abstoßend wirkt. Dies beugt Nahrungskonkurrenz im Baum vor [16].

Beispielsweise können durch Windwürfe innerhalb kürzester Zeit große Mengen an Nahrung und Lebensraum für die Borkenkäfer entstehen. Dieses nicht mehr zur Abwehr fähige Holz legt die Grundlage für einen exponentiellen Anstieg ihrer Population. In weiterer Folge greifen die Käfer dann auch gesunde Bäume an [17]. Über 60 % der Neubefälle treten in einem Radius von 100 m um die befallenen Bäume des Vorjahres auf [18].

Der Baum schützt sich im Falle eines Borkenkäferangriffs in erster Linie mit dem Ausstoß von Harz, welches das befallene Areal absterben lässt. Das nekrotische Holz und die giftig wirkenden Terpenoide wirken sich negativ auf die Entwicklung der Käferbrut aus [19].

Eine borkenkäferbefallene Fichte lässt sich grundsätzlich an den Bohrlöchern der Käfer erkennen, aus denen Harz austritt und so weißliche Spuren entlang des Stammes bildet. Außerdem entsteht durch den Angriff der Käfer sogenanntes Bohrmehl. Dieses sammelt sich am Stamm nahe dem Boden oder an umliegenden Sträuchern. Wobei diese Anzeichen des Befalles leicht zu übersehen sind. Oft wird ein Borkenkäferbefall erst erkannt, wenn sich die Krone des Baumes braun färbt und in der Folge abstirbt. In so einem Fall ist es aber meist zu spät, um zu handeln [20]. Um die Abwehrmechanismen einer gesunden Fichte zu umgehen, braucht es laut Schätzungen von ExpertenInnen die Zusammenarbeit von etwa 200 Käfern [21]. Symbiotische Pilze unterstützen den Borkenkäfer während des Befalls, indem sie die Harzabwehr des Wirtsbaumes schwächen [19].

Üblicherweise wird ein borkenkäferbefallener Baum aus dem gesunden Wald entfernt, um eine Ausbreitung des Käfers zu verhindern. In bestimmten Fällen werden gerade am Waldrand Käferbäume – dann sogenannte Fangbäume – stehengelassen, oder gezielt platziert, wodurch man die ausschwärmenden Käfer abzufangen versucht [22].

2.2 FICHTENBORKENKÄFER

Borkenkäfer zählen zur Familie der Rüsselkäfer, allerdings ist ihr Rüssel nur rudimentär ausgeprägt [23]. Weltweit sind hunderte Arten von Borkenkäfern bekannt und man findet das Insekt auf fast jedem Kontinent [24]. Seine bedeutendsten Fressfeinde sind Käfer und Fliegen sowie Wespen und Spechte [25]. Es wird zwischen Rinden- und Holzbrütern differenziert [24]. Borkenkäfer sind in der Regel auf den Befall ihres spezifischen

Wirtsbaumes beschränkt, leben also monophag [23]. Viele Baumarten zeigen Anfälligkeit für eine passende Art von Borkenkäfer. Im Fall der europäischen Fichte sind dies hauptsächlich der Buchdrucker (*Ips typographus*), aber auch der kleinere Kupferstecher (*Pityogenes chalcographus*) [24]. Generell erfolgt eine Unterscheidung der Borkenkäfer in monogame und polygame Arten, wobei Buchdrucker und Kupferstecher den letztgenannten angehören [23].

Die Männchen finden ihre Wirtsbäume während des Dispersionsfluges durch die von den Bäumen ausgesandte Botenstoffe, wie Terpene und Alkohole, und durch optische Signale [26], [27]. Nach der Selektion eines geeigneten Baumes und der Paarung werden die Eier von den Weibchen in die Muttergänge abgelegt. Die Larven legen dann im Bast, der nahrhaften Schicht knapp unterhalb der Rinde, in der die nährstoffführenden Leitungen liegen, die für Borkenkäfer typischen Gänge an [28]. Bis sich der Buchdrucker vom Ei zum adulten Tier entwickelt hat, vergehen je nach Temperaturverhältnissen etwa 6 bis 10 Wochen [24], [29]. Bei optimalen Bedingungen kann ein einziges Weibchen in einem Jahr 31.250 Nachkommen (Jungkäfer in der 3. Generation) entstehen lassen [20].

In Abbildung 1 können die typischen Fressmuster der angelegten Gänge erkannt werden. Daher stammt auch die Bezeichnung Buchdrucker des *Ips typographus*, dessen Gänge ForscherInnen an arabische Schriftzeichen erinnerten [30].



Abb. 1: Typisches Fraßbild des Buchdruckers

2.3 DIE EUROPÄISCHE FICHTE

Die Europäische Fichte (*Picea abies*) ist ein immergrüner, flachwurzeliger Nadelbaum, der etwa 50 m hoch und 120 Jahre alt werden kann. Sie ist einhäusig getrenntgeschlechtlich, man findet also männliche und weibliche Blüten am selben Baum. Das weiche, stabile und harzreiche Holz kann vielseitig verwendet werden [31]. Die Fichte ist aufgrund ihrer flachen Wurzeln nur wenig trockenresistent und wurfanfällig, was sie vulnerabel für Käferbefälle macht. Davor schützt sie sich mit erhöhtem Harzausstoß, der, wie bereits erwähnt, durch fehlende Wasserzufuhr behindert wird [13].

2.4 KOMMUNIKATION UNTER BÄUMEN

Wälder sind soziale Lebensgemeinschaften. Hier finden neben Symbiosen zwischen Pflanzen und beispielsweise Pilzen, woraus beide Seiten ihren Nutzen ziehen [32] auch andere Verbindungen statt. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich Bäume in einer Waldgemeinschaft in Not- oder Stresssituationen durch den Austausch von Nährstoffen gegenseitig unterstützen. Dies erscheint im ersten Moment als eine eher einseitige Beziehung, doch von gesunden und starken Individuen profitiert der gesamte Wald. Gesunde Bäume, besonders jene am Waldrand, schützen etwa die gesamte Population vor Windschäden [33]. Viele Baumarten leben in Symbiosen mit Pilzen, wodurch sie ihr Wurzelgeflecht erweitern können, was wiederum bei der Wasseraufnahme hilft. Pilze sind heterotrophe Lebewesen. Das bedeutet, dass sie keine Photosynthese betreiben und sich also von organischem Material ernähren. Im Gegenzug erhält der Pilz also Nährstoffe vom Baum. Über dieses erweiterte Wurzelsystem tauschen Bäume auch untereinander Signal- oder Nährstoffe aus [34]. Eine schnellere und effektivere Art der Kommunikation findet jedoch über VOCs, also flüchtige organische Kohlenwasserstoffe statt. Diese werden über die Blätter bzw. Nadeln und die Rinde ausgestoßen und dienen mitunter der Signalüberbringung zwischen Bäumen, aber auch innerhalb einzelner Exemplare [35]. Über die Nadeln der Fichte werden hauptsächlich sogenannte Green Leaf Volatiles ausgestoßen, vor allem α -Pinen, β -Pinen, Camphen und D-Limonen [36]. Über das Holz, die Borke und wiederum auch über die Nadeln emittieren Fichten außerdem die Alkohole Ethanol, Methanol [37] und Hexanol [38] sowie Aceton, Isoprene, Monoterpene [37] und Hexanal [38]. Alkohole werden wie die Terpene zur Gruppe der VOCs gezählt. Sie dienen also – wie im Falle der Borkenkäfer das Verbenol – nicht nur zur Kommunikation zwischen Insekten [15], sondern sie spielen auch im Stoffwechsel der Fichte eine Rolle.

2.5 BIOGENIC VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (BVOCS)

BVOCS umfassen flüchtige Kohlenwasserstoffe, wie Isoprenoide, Alkane, Alkene, Alkine, Alkohole, organische Säuren, Ketone oder Ester. Ausgenommen sind Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid. Sogenannte BVOCS werden von lebenden Organismen, in erster Linie von Pflanzen, aber auch von Tieren, Pilzen oder Bakterien ausgestoßen. Die Gründe eines Ausstoßes flüchtiger Kohlenwasserstoffe durch Pflanzen sind vielfältig, sie können beispielsweise als Reaktion auf mechanische Verletzungen, Parasitenbefall oder Luftverschmutzung auftreten [39].

Alkohole, die, wie bereits erwähnt, zu den flüchtigen Kohlenwasserstoffen gezählt werden, sind durch eine oder mehrere OH-Gruppen gekennzeichnet. Unterschieden wird nach der Anzahl der OH-Gruppen in ein-, zwei-, drei- und mehrwertige Alkohole. Die polare Hydroxylgruppe gibt ihnen ihre wasserlöslichen Eigenschaften, jedoch sind langkettige und mehrwertige Alkohole zunehmend schlechter in Wasser löslich. Die Endung „-ol“ ist typisch für Alkoholverbindungen. Ketone sind Oxidationsprodukte von sekundären Alkoholen. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass das Carbonyl-C-Atom an zwei weitere C-Atome sowie mit einer Doppelbindung an ein O-Atom gebunden ist.

Als Alkane (C_nH_{2n+2}) werden gesättigte Kohlenwasserstoffketten bezeichnet. Die einfachsten Alkane sind Methan, Ethan, Propan und Butan. Ihre Schmelz- und Siedepunkte steigen mit der Anzahl der C-Atome. Durch Abspaltung eines H-Atoms entstehen Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl – hier wird also die Wortendung „-an“ durch „-yl“ ersetzt. Die komplexeren verzweigten Kohlenwasserstoffe werden nach dem längsten geradkettigen Teil der Verbindung benannt. Eine besondere Unterart der Alkane sind Cycloalkane, also gesättigte Kohlenwasserstoffringe. Alkene (C_nH_{2n}) hingegen sind Kohlenwasserstoffketten mit einer oder mehreren Doppelbindungen, sie sind also ungesättigt. Um sie zu benennen, wird die Endung „-an“ des jeweiligen Alkans durch ein „-en“ ersetzt. Man unterscheidet zwischen unverzweigten, verzweigten und zyklischen Alkenen. Als Alkine werden ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer $C\equiv C$ -Dreifachbindung bezeichnet [40].

Eine besonders wichtige Gruppe der BVOCS sind die Terpene, die im nächsten Abschnitt genauer behandelt werden.

2.5.1 TERPENE

Der Begriff Terpen wird dem Wort Terpentin, einer anderen Bezeichnung für Kiefernharz, abgeleitet und beschreibt eine Stoffgruppe überwiegend pflanzlichen Ursprungs [14]. Terpene gehören zu den Lipiden und lassen sich in Folge ihrer typisch hydrophoben Eigenschaften schlecht in Wasser lösen [41]. In der Natur haben Terpene viele Aufgaben, wie etwa Bestäuber anzulocken, oder durch ihre teils toxische Wirkung Fressfeinde abzuwehren. Insekten, wie der Borkenkäfer, nutzen die Terpene ihrer Wirtsbäume, um Wachstumshormone oder Pheromone, wie Verbenol [15], zu synthetisieren. Nach der Isoprenregel (Ruzika und Wallach) werden Terpene aus C_5 -Einheiten aufgebaut. Diese Isoprene (C_5H_8), auch 2-Methylbutan(e) genannt, verfügen über einen Kopf- und Schwanzteil und verbinden sich auf unterschiedliche Weise zu Terpenen [41]. Man unterscheidet nach der Anzahl an Isopreneinheiten zwischen Hemiterpenen (C_5), Monoterpenen (C_{10}), Diterpenen (C_{20}) usw. Moleküle mit mehr als 45 Kohlenstoffatomen werden als Polyterpene bezeichnet [14]. Die wichtigsten Vertreter der Terpene in der Natur sind die Monoterpene, die in azyklischer, bicyklischer und monozyklischer Form vorkommen. D-Limonen, das unter anderem auch von Fichten ausgestoßen wird, wird zu den monozyklischen Monoterpenen gezählt. α -Pinen, β -Pinen oder 3-Caren hingegen weisen eine bicyklische Struktur auf [41]. Die Pinene bleiben tagsüber für 2 bis 3 Stunden stabil, wohingegen D-Limonen bereits nach 40 bis 80 Minuten zerfällt, was mit der teils hohen Reaktivität zusammenhängt [39].

In Abbildung 2 sind der Aufbau von α -Pinen und β -Pinen sowie von Verbenol und Verbenon graphisch dargestellt.

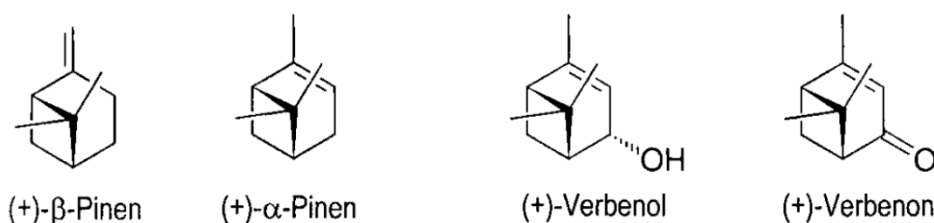


Abb. 2: Chemische Struktur von α -Pinen, β -Pinen, Verbenol und Verbenon

2.6 ADSORPTION UND DESORPTION

Die in der Luft gelösten VOCs der Fichten werden während der Messung über Aktivkohleadsorberröhrchen gezogen und dort durch Adsorptionskräfte an der Aktivkohle gebunden. Durch Festphasenextraktion oder thermische Desorption werden die chemischen Stoffe wieder gelöst. Bei der Festphasenextraktion wird mithilfe eines Lösungsmittels, in diesem Fall Petrolether desorbiert, wohingegen bei der thermischen Desorption die physikalischen Bindungen der VOCs an der Oberfläche der Aktivkohle durch Temperaturerwärmung aufgebrochen werden [42]. Da sich die Festphasenextraktion im Laufe des Forschungsprojektes als besser geeignet herausstellt hatte [43], wurde diese Desorptionsmethode gewählt.

2.7 GC-MS-MESSUNG

Nachdem die gebundenen VOCs mittels Elution mit Lösungsmittel von der Aktivkohle gelöst wurden, wird dieses Eluat in ein GC-Vial überführt [44]. Der Gaschromatograph erhitzt die Probe, um sie in einen gasförmigen Zustand zu bringen. Anschließend wird diese nun verdampfte Probe in das Gerät injiziert und mit der mobilen Phase, dem Trägergas, über die stationäre Phase, die Säule, geführt. Hierbei ist zu erwähnen, dass die mobile Phase keinerlei Wechselwirkungen mit dem Analyten eingehen darf, sie dient also ausschließlich dem Transport. Die Komponenten in der Probe interagieren auf unterschiedliche Weisen mit der stationären Phase, was dazu führt, dass sie unterschiedlich stark zurückgehalten werden und so aufgetrennt werden [45]. Im Anschluss werden die Moleküle im Massenspektrometer ionisiert und dort nach ihrer Masse und Ladung sortiert. Die genaue Bestimmung der Stoffe erfolgt über das typische Masse-zu-Ladungs-Verhältnis, das kennzeichnend für jede chemische Verbindung ist. Im letzten Schritt werden diese generierten Massenspektren mit einer Datenbank verglichen, um die Bestandteile der Probe zu identifizieren [46].

3 MATERIAL UND METHODEN

20 Fichten im Alter von 7 bis 10 Jahren wurden aus einem Waldstück im nördlichen Innviertel (Engelhartszell) entnommen. Die Lichtverhältnisse im Labor wurden mit Tageslichtlampen (SYLVANIA, LUXLINE PLUS, F18W, 865) auf $27 \mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ (gemessen mit einem PAR-Messgerät CaTEC Type 060501, PAR-Sonde LI-COR Quantum Q49404) und auf einen Tag-Nacht-Rhythmus von 12:12 Stunden eingestellt. Während der ersten Messungen herrschte im Labor eine durchschnittliche Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Vier Bäume wurden als Kontrollgruppe unweit des Labors im Freien platziert. Nach einer Akklimatisierungsdauer von zwei Wochen starteten die Versuche. Es wurde begonnen, die Bäume in verschiedenen Zuständen zu beproben, worauf in den nächsten Kapiteln näher eingegangen wird.

Zur näheren Erläuterung sind in Abbildung 3 alle beprobten Bäume dargestellt.

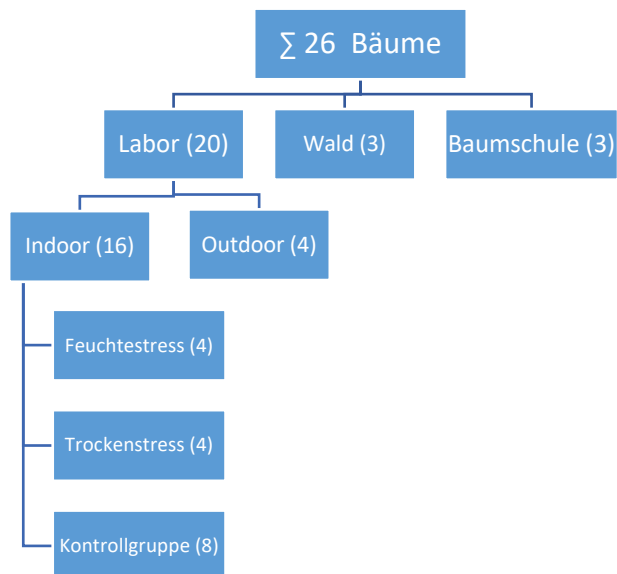


Abb. 3: Hierarchische Darstellung aller beprobten Bäume

Für die Messungen der von Fichten emittierten VOCs im Labor und Wald wurden eine stationäre und eine mobile Probenahmemethode entwickelt.

3.1 STATIONÄRE PROBENAHEME

Es wurde eine Plexiglasvitrine aus Acrylglas (40 cm * 40 cm * 110 cm) mit Schlauchanschlüssen angefertigt, in die die Fichten (samt Topf) 15 min vor Versuchsstart zur Einstellung des Dampfgleichgewichtes der flüchtigen Stoffe platziert wurden. Vor die Vitrine wurde ein Aktivkohlefilter (Eigenanfertigung, DARCO, Mesh 4-12) zur Adsorption der sich in der Raumluft befindenden VOCs und eine handelsübliche Vakuummembranpumpe (VWR, Type PM204005-86.18) geschaltet. Es hatte sich zuvor durch Versuche herausgestellt, dass die Push/ Pull-Methode, also mit zusätzlicher Spülluft, aufgrund der niedrigeren CO₂-Konzentration in der Vitrine für Messungen dieser Art besser geeignet ist [43]. Die Luft wurde mit einem Volumenstrom von 6 L min⁻¹ durch inerte PTFE-Schläuche, durch die Vitrine und anschließend über Aktivkohleadsorberröhrchen (ORBO32, Supelco, Mesh 60-80) gesaugt. Hierfür wurde eine baugleiche Vakuumpumpe verwendet. Der Durchfluss wurde mit einem Schwebekörper-Anemometer und Schlauchklammern geregelt. Der Topf samt Erde wurde mit PET-Bratenfolie (Toppits ® Bratenschlauch, 3 m), die im Vorhinein bei 120 °C für 2 h ausgebacken wurde [47], abgedichtet, um Verunreinigungen zu vermeiden.

In Abbildung 4 ist der Aufbau der Probenahme im Labor schematisch dargestellt.

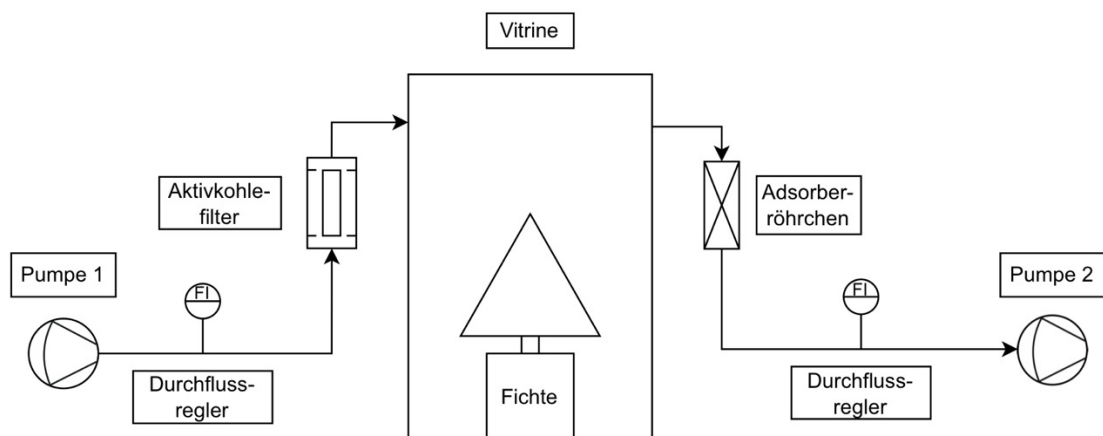


Abb. 4: Stationärer Probenahmeaufbau

3.2 MOBILE PROBENAHME

Für die Messungen im Wald und in der Baumschule wurde die einfachere Pull-Methode angewandt. Ein einzelner Ast (oder der gesamte Baum) wurde in einem PET-Bratenschlauch verpackt und ein kleinerer Aktivkohlefilter (DARCO, Mesh 4-12) gefertigt und vorgeschaltet. Die Luft wurde wie in der stationären Methode mittels Vakuumpumpe über die ORBO32 Adsorberröhrchen gezogen. Dies wurde in Abbildung 5 verbildlicht.

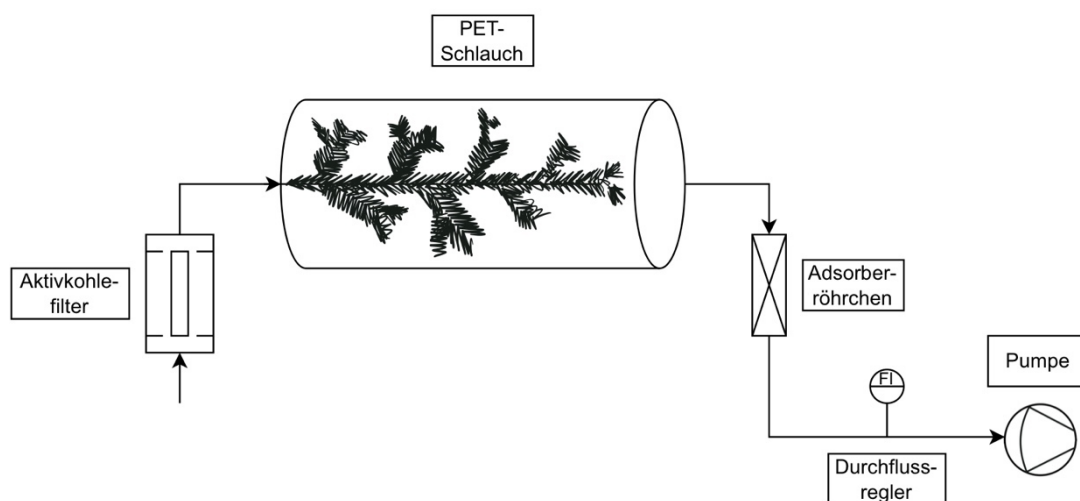


Abb. 5: Mobiler Probenahmeaufbau

3.3 AUSWAHL DES LÖSUNGSMITTELS

Es wurden Versuche mit Ethylacetat (99,9 % (GC), Simga-Aldrich), Petrolether (40-60 a.r., CHEM-LAB) und n-Hexan (for gas chromatography ECD and FID, $\geq 98,0$ %, SupraSolv) durchgeführt, wobei sich Petrolether als am besten geeignet herausstellte. Die gewünschten Stoffe zeigten eine geringere Löslichkeit in n-Hexan [43]. Die Elution mit Ethylacetat erwies sich als aufwendig, da das Eluat zusätzlich mit Natriumsulfat (≥ 99 %, p.a., Roth) getrocknet und zentrifugiert (Hettich Mikro 185) werden musste, wobei auch angenommen wird, dass dadurch gelöste VOCs im Eluat verloren gehen. Die in den ORBO32 Röhrchen adsorbierten VOCs wurden mit 1,5 mL Petrolether in 100 μ L Schritten in ein Eppendorf-Reaktionsgefäß eluiert. Anschließend wurden 500 μ L der Probe in ein GC-Vial (1,5 ml Rollrandflasche, 32x11,6 mm, Brucker Analystechnik) pipettiert und in der GC-MS gemessen.

3.4 GC-MS-METHODE

Im Gaschromatographen (Shimadzu GC 2010 Plus) wurde je 1 μL Probe bei 200 $^{\circ}\text{C}$ im Splitless Mode mit dem Autosampler (Thermo Scientific, TriPlus RSH) injiziert. Der Temperaturgradient der Säule (Agilent DB 5 MS 30 m * 0,25 mm * 0,25 μm) begann bei 40 $^{\circ}\text{C}$ und wurde dort 5 min lang gehalten. Anschließend wurden mit 6 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ zuerst auf 130 $^{\circ}\text{C}$ und danach mit 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ auf 240 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Als mobile Phase diente Helium (He 5.0) mit dem das Eluat bei 3 mL min^{-1} Purge Flow und einem Volumenstrom von 1,51 mL min^{-1} über die Säule geführt wurde. Die Temperatur in der Transferline zum Massenspektrometer (Shimadzu, GCMS-QP2020) betrug 200 $^{\circ}\text{C}$ und die der Ionisierungsquelle 240 $^{\circ}\text{C}$. Es wurde zwischen 41 m/z und 300 m/z detektiert.

In Abbildung 6 ist die Temperaturrampe des Gaschromatographen zu sehen.

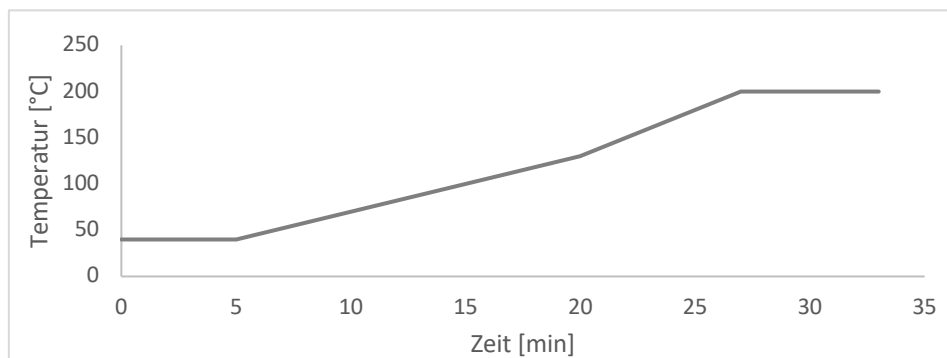


Abb. 6: Temperaturrampe der GC-MS

3.5 STRESSINDUKTION DER FICHTE

In den ersten Wochen goss man die 20 Fichten – abhängig von Wetterlage und Temperatur – dreimal wöchentlich mit 500 mL Wasser. Anschließend wurden je 4 Bäume gezielt Trocken- bzw. Feuchtestress ausgesetzt, indem sie nicht mehr gegossen, oder in eine Wanne mit stehendem Wasser platziert wurden. Mehrmals pro Woche führte man Messungen durch und dokumentierte die beobachteten Entwicklungen.

3.6 VERHALTENSVERSUCHE MIT BORKENKÄFERN

In einem naheliegenden Waldstück wurde eine handelsübliche Borkenkäferfalle mit Pheromonen (Witasek, Ipsowit® Pheromon für den Buchdrucker (*Ips typographus*)), installierte, um Testkäfer für die Versuche einzufangen. Die Falle entleerte man wöchentlich und die Käfer wurden zwischen den Versuchen im Kühlschrank bei 5 °C gelagert.

Für die Versuche ließ man zwei baugleiche Vitrinen (80 cm * 60 cm * 110 cm) mit Schlauchanschlüssen aus Acrylglas anfertigen. Ein Volumenstrom von 6 L min⁻¹ stellte während des Experimentes eine konstante Verteilung der Luft sicher, ohne die Käfer in ihrer Beweglichkeit zu stören. In Vitrine 1 befand sich ein mit Käferpheromonen getränktes Stück Filterpapier, Vitrine 2 stand leer. Ziel dieser ersten Versuchsreihe war es, herauszufinden, ob Borkenkäfer sich gezielt auf die Chemikalien in Vitrine 1 hinbewegten, und ob der Versuchsaufbau für Experimente dieser Art geeignet war. In weiterer Folge werden diese Versuche mit anderen chemischen Verbindungen oder auch mit Bäumen durchgeführt.

In Abbildung 7 ist der experimentelle Versuchsaufbau bildlich dargestellt.

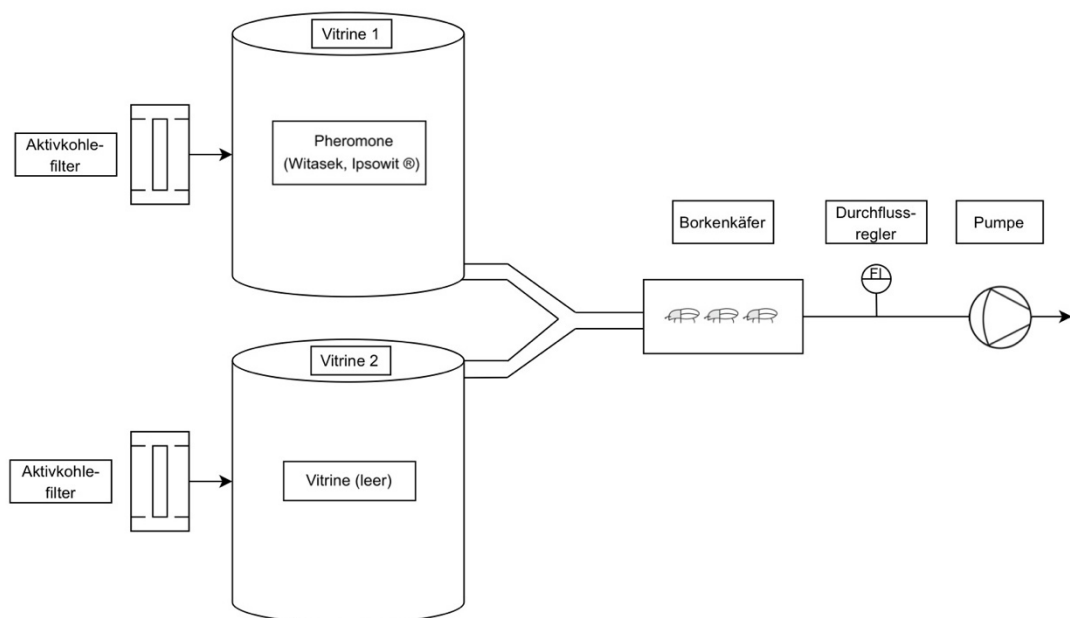


Abb. 7: Aufbau Käferverhaltensversuche

3.7 AUSWERTUNG UND STATISTISCHE METHODEN

Die Chromatogramme der gestressten Fichten verglich man mit jenen von ungestressten Fichten, um festzustellen, welche Peaks sich in Höhe und Fläche unterschieden. Die Nachweisgrenze wurde mit $H = 19905$ festgelegt. Um Verfälschungen durch das Probenahmesetting, das Adsorbens oder das Lösungsmittel auszuschließen, wurden Leerproben ebenfalls miteinbezogen.

In Abbildung 8 ist ein Chromatogramm einer Laborfichte abgebildet.

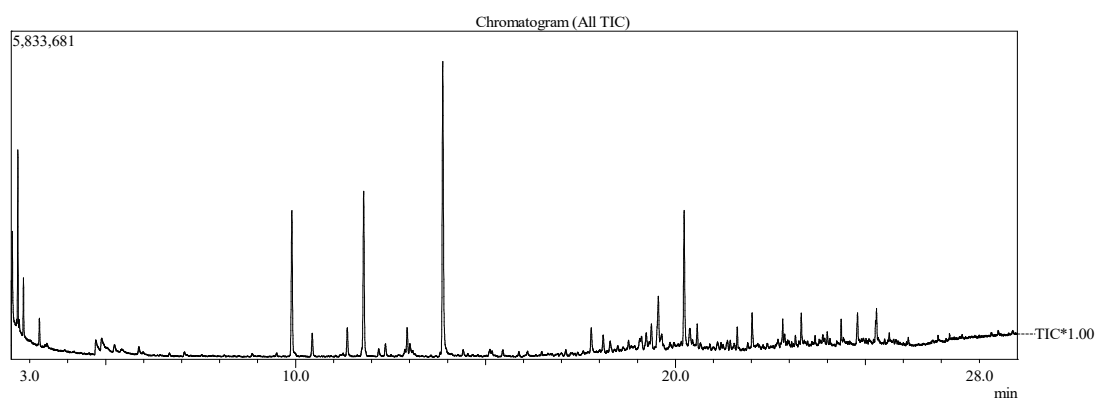


Abb. 8: GC-MS-Chromatogramm einer Laborfichte

Die Werte der Flächen in TIC (total ion current) der GC-MS-Messungen wurden in Excel-Tabellen übertragen und die prozentuelle Verteilung berechnet.

18 relevante Stoffe konnten bestimmt und die arithmetischen Mittelwerte der Peakflächen über je drei Messrunden mit ungestressten Fichten und drei Messrunden mit gestressten Fichten gebildet werden. Anschließend wurde das 95 %ige Konfidenzintervall nach Formel 1 [48] berechnet und ein zweiseitiger t-Test mit ungleichen Varianzen durchgeführt, um nachzuweisen, dass sich der Ausstoß der VOCs während der Stressversuche signifikant vom Normalzustand unterscheidet.

$$KI = \bar{x} \pm 1,96 * \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

\bar{x}	arithmetischer Mittelwert
1,96	z-Wert für das 95 %ige Konfidenzintervall
σ	Standardabweichung
n	Anzahl der Stichproben

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zuerst wurden die emittierten VOCs von gesunden Fichten im Normalzustand durch Adsorption an Aktivkohle und anschließender Elution mit Petrolether mittels GC-MS gemessen und ausgewertet. Im nächsten Schritt setzte man die Bäume Stresssituationen wie Trockenheit oder Staunässe aus und untersuchte, ob sich diese ausgestoßenen Stoffe in Menge und Verteilung unterscheiden.

4.1 VOC-EMISSIONEN DER FICHTE

Alle 8 Indoor-Fichten wurden im nicht gestressten Normalzustand dreimal ($n = 23$) gemessen und auch die 4 Outdoor-Bäume dreimal ($n = 11$) beprobt. Offensichtliche Ausreißer, deren totaler VOC-Ausstoß mehr als zweimal dem Durchschnitt entsprach, wurden aussortiert. Es war ersichtlich, dass die Fichten im Außengelände von Beginn an höhere totale Mengen an flüchtigen Stoffen ausstießen, als jene in den Innenräumen. Dies könnte in Zusammenhang mit Sonneneinstrahlung oder Windverhältnissen stehen.

In Abbildung 9 sind die Mittelwerte des totalen VOC-Ausstoßes in TIC (total ion count) der 3 Messrunden von Outdoor- und Indoor Fichten (mit einfacher Standardabweichung) graphisch dargestellt.

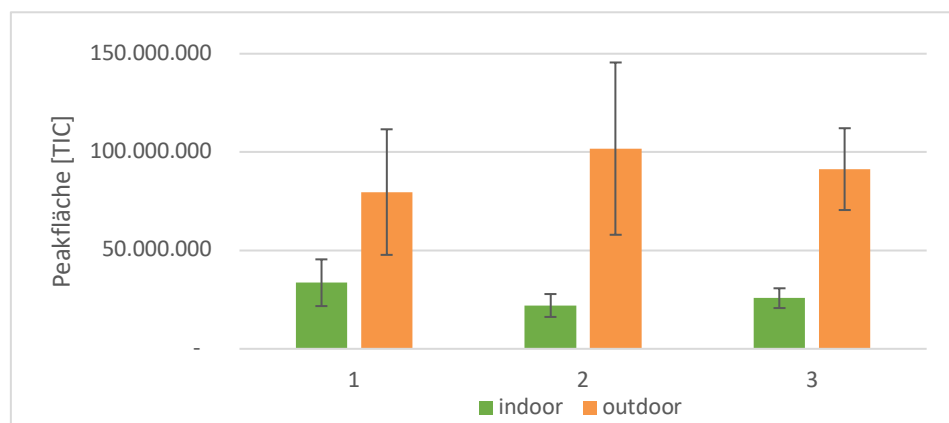


Abb. 9: Absoluter VOC-Ausstoß von Outdoor- und Indoor-Fichten

Es konnten 18 chemische Verbindungen identifiziert werden, bei denen man vermutet, dass ihr Ausstoß auf Stress bei Fichten hindeutet, und die somit in Bezug auf diese Forschung von Bedeutung sind.

In Tabelle 1 sind diese detektierten Stoffe samt Retentionszeiten, Stoffklassen [45] und Wahrscheinlichkeiten der genauen Bestimmung mittels Massenspektrometer aufgelistet.

Tabelle 1: detektierte Stoffe mit Retentionszeit, Stoffklasse und Wahrscheinlichkeit

Retentionszeit [min]	Stoff	Stoffklasse	Wahrscheinlichkeit [%]
4.782	3-Hexanon	Ketone	97
4.938	2-Hexanon	Ketone	96
5.254	3-Hexanol	Alkohole	90
6.720	2,4-Dimethyl-1-Hepten	Alkene	96
7.107	Buttersäure	Carbonsäuren	96
9.539	Tricyclen	Monoterpene	90
9.936	α -Pinen	Monoterpene	96
10.475	Camphen	Monoterpene	96
11.396	β -Pinen	Monoterpene	96
11.824	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	Alkene	97
12.395	3-Caren	Monoterpene	90
12.540	4,6-Dimethyldodecan	Alkane	92
12.898	o-Cymol	Aromatische Kohlenwasserstoffe	92
12.965	2,2,4,4-Tetramethyloctan	Alkane	94
13.030	D-Limonen, β -Phellandren	Monoterpene	94
13.827	3-Ethyl-3-Methylheptan	Alkane	93
14.437	1-Dodecanol	Alkohole	< 90
14.560	Dihydrocitronellol	Alkohole	< 90

Neben der absoluten Menge an VOCs ließen sich auch deutliche Unterschiede in der prozentuellen Verteilung der 18 Stoffe zwischen Indoor- und Outdoor-Bäumen feststellen. Zur besseren graphischen Darstellung wurden diese Ergebnisse in die Abbildungen 10 und 11 unterteilt und mit einfacher Standardabweichung verbildlicht.

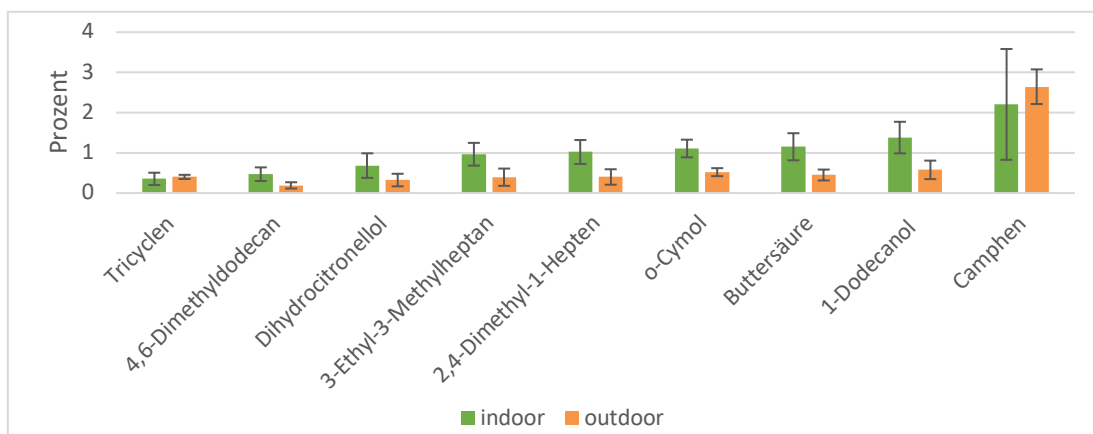


Abb. 10: Vergleich der prozentuellen Verteilung von ausgestoßenen VOCs zwischen Indoor- und Outdoor-Fichten 1

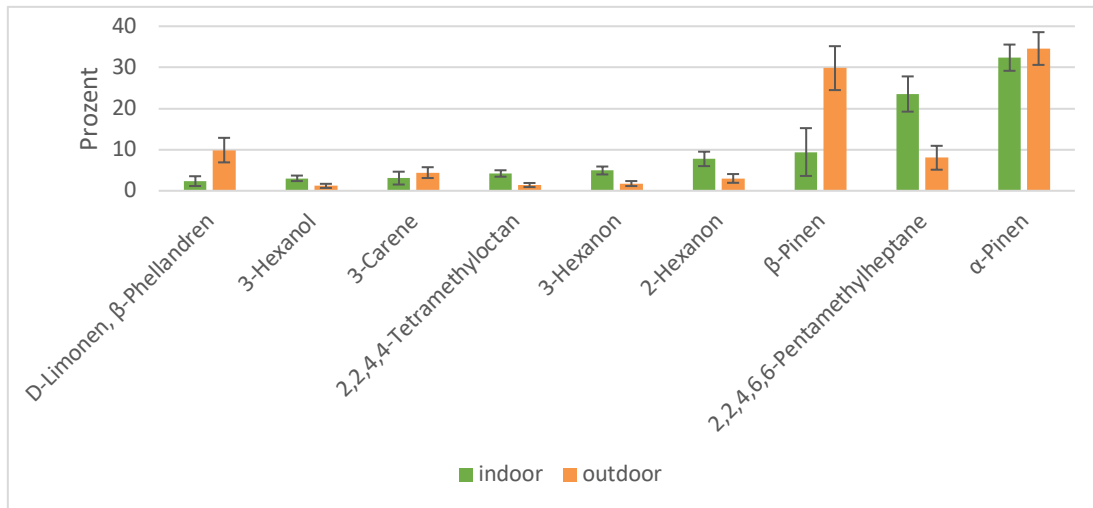


Abb. 11: Vergleich der prozentuellen Verteilung von ausgestoßenen VOCs zwischen Indoor- und Outdoor-Fichten 2

Es wird vermutet, dass die prozentuelle Zusammensetzung wie auch die absolute Menge der als relevant betrachteten VOCs Hinweise auf Stress bei Fichten geben. Daher kann behauptet werden, dass die Bäume im Innenhof durch Witterungsverhältnisse mehr unter Stress litten als jene im Labor unter kontrollierten Bedingungen.

4.1.1 STRESSVERSUCHE IM LABOR

Je 4 Fichten wurden durch keine bzw. übermäßige Wasserzufuhr Trocken- oder Feuchtestress ausgesetzt und der VOC-Ausstoß in 3 Runden (n = 24) gemessen.

4.1.1.1 TROCKENSTRESS

Alle 18 Stoffe konnten auch über die 3 Stressrunden detektiert werden. Der Abbildung 12 sind die prozentuellen Anteile der chemischen Verbindungen am gesamten VOC-Ausstoß eines Baumes während einer Trockenstressmessung zu entnehmen.

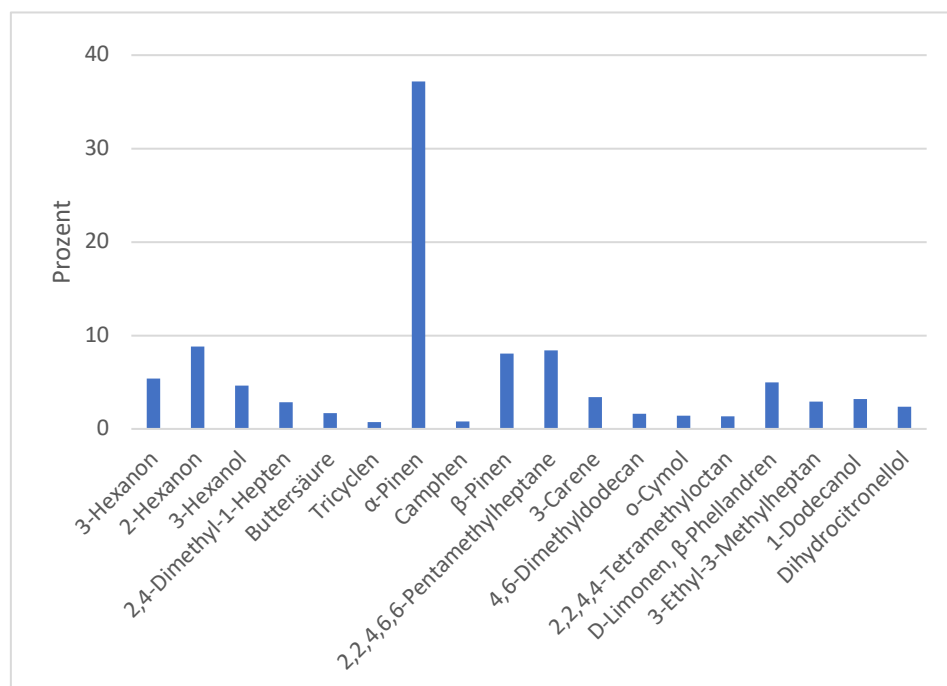


Abb. 12: Prozentuelle Verteilung der VOC-Emissionen des Trockenstressbaumes B1

Für alle Stoffe wurden Mittelwert, Standardabweichung und Standardfehler berechnet, um die 95%igen Konfidenzintervalle festzulegen und zusätzlich t-Tests durchgeführt. Anschließend verglich man diese Ergebnisse mit denen der selben Bäume während der Anfangsmessungen, um zu bestimmen, ob sich einzelne Stoffe im prozentuellen Anteil unterscheiden. Diese Unterschiede wurden zum besseren Verständnis in 3 Diagrammen dargestellt. Abbildung 13 zeigt chemische Verbindungen, deren prozentueller Anteil am VOC-Ausstoß während der Stressversuche leicht stieg. Die Anteile der Stoffe in Abbildung 14 hingegen sanken leicht. Die größten und bedeutendsten Unterschiede hinsichtlich des VOC-Ausstoßes sind der Abbildung 15 zu entnehmen.

In Abbildung 13 sind die Unterschiede zwischen Normal- und Trockenversuchen von 5 der 18 Stoffe mit 95%igem Konfidenzintervall dargestellt. Die Werte der Normalmessungen wurden mit 100 % festgelegt. Signifikant unterschiedlich waren hierbei 3-Hexanol sowie 3-Caren.

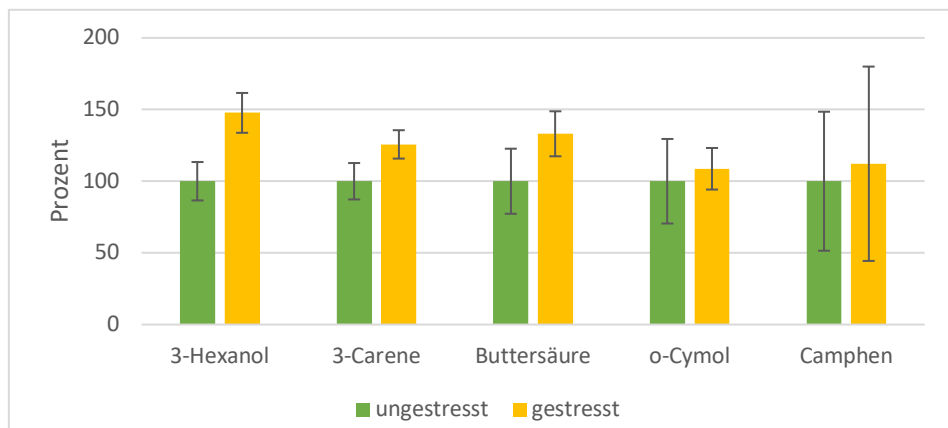


Abb. 13: Anstieg des prozentuellen Anteils der ausgestoßenen VOCs (3-Hexanol, 3-Caren, Buttersäure, o-Cymol und Camphen) von Fichten unter Trockenstress

Es konnten auch Stoffe identifiziert werden, deren prozentueller Anteil zwar sank, jedoch kann dies nicht sicher nachgewiesen werden, da die Werte innerhalb der Schwankungsbreite liegen. Sie sind der Abbildung 14 zu entnehmen.

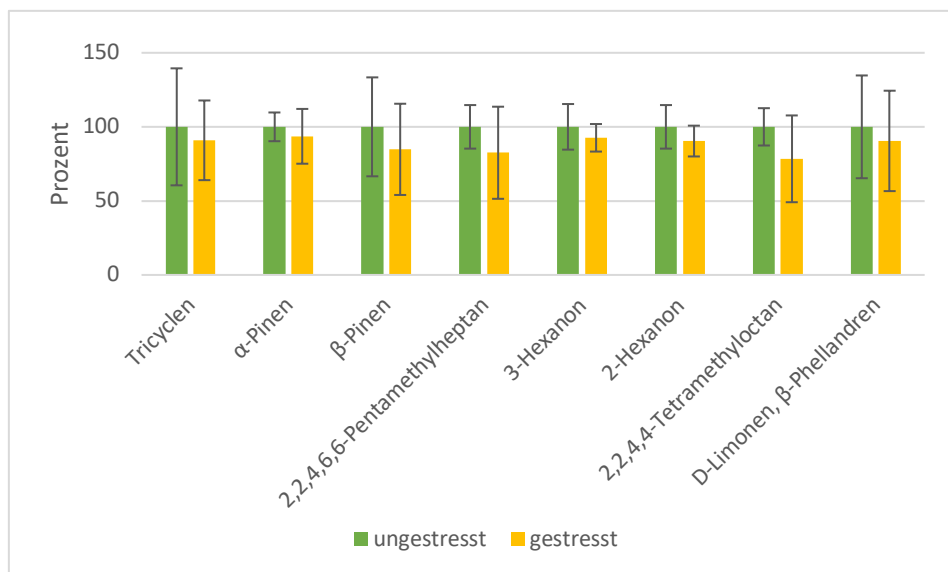


Abb. 14: Abfall des prozentuellen Anteils der ausgestoßenen VOCs (Tricyclen, α-Pinen, β-Pinen, 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan, 3-Hexanon, 2-Hexanon, 2,2,4,4-Tetramethyloctan und D-Limonen, β-Phellandren) von Fichten unter Trockenstress

Die signifikantesten Unterschiede konnten beim Ausstoß der Stoffe 2,4-Dimethyl-1-Hepten, 3-Ethyl-3-Methylheptan, 1-Dodecanol, Dihydrocitronellol und 4,6-Dimethyldodecan festgestellt werden, welche allesamt um mehrere hundert Prozentpunkte anstiegen. Dies kann der Abbildung 15 entnommen werden.

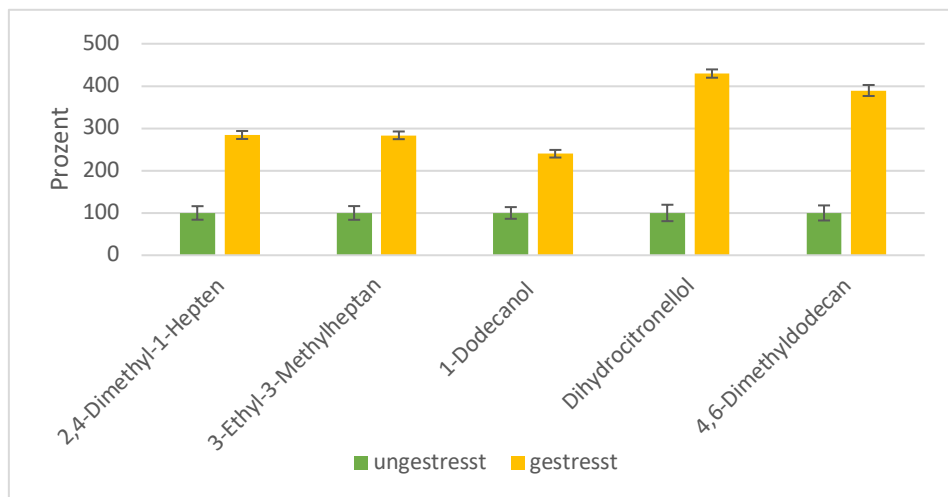


Abb. 15: Anstieg des prozentuellen Anteils der ausgestoßenen VOCs (2,4-Dimethyl-1-Hepten, 3-Ethyl-3-Methylheptan, 1-Dodecanol, Dihydrocitronellol und 4,6-Dimethyldodecan) von Fichten unter Trockenstress

In Abbildung 16 ist die Änderung im absoluten Ausstoß der oben genannten Stoffe während der Stressversuche (mit einfacher Standardabweichung) dargestellt.

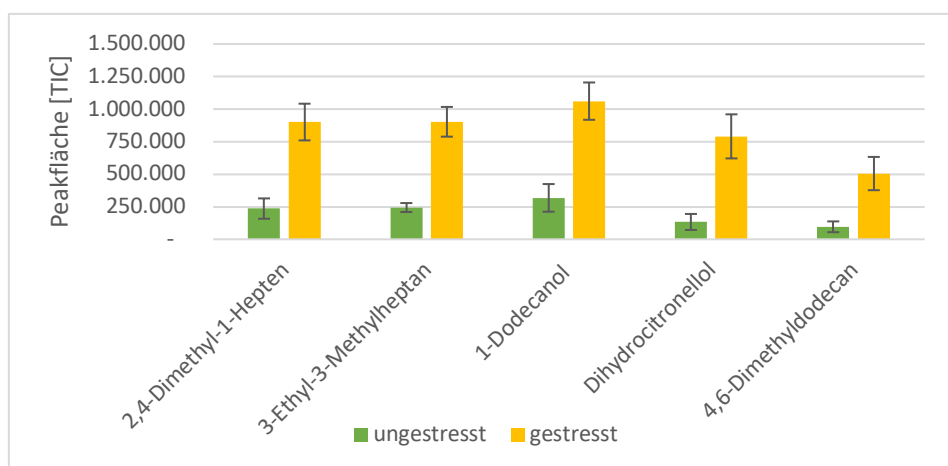


Abb. 16: Anstieg des absoluten Ausstoßes der ausgestoßenen VOCs (2,4-Dimethyl-1-Hepten, 3-Ethyl-3-Methylheptan, 1-Dodecanol, Dihydrocitronellol und 4,6-Dimethyldodecan) von Fichten unter Trockenstress

Es konnte also festgestellt werden, dass die Werte von 7 aus insgesamt 18 Stoffen während der Trockenstressversuche signifikant von den Werten der Normalmessungen abwichen. Diese wurden als die Alkohole 3-Hexanol, 1-Dodecanol und Dihydrocitronellol, das Monoterpen 3-Caren, die Alkane 3-Ethyl-3-Methylheptan und 4,6-Dimethyldodecan und das Alken 2,4-Dimethyl-1-Hepten identifiziert.

4.1.1.2 FEUCHTESTRESS

Sehr ähnliche Effekte konnten bei den Feuchtestressexperimenten beobachtet werden. Die generierten Werte der Stressversuche wurden ebenfalls mit den der ungestressten Bäume verglichen und die Ergebnisse zur besseren Verständlichkeit in 3 Diagrammen verbildlicht. In Abbildung 17 sind die Abweichungen von 4 der 18 relevanten Stoffe abgebildet, bei denen sich der prozentuelle Anteil erhöhte. Eindeutige Unterschiede konnten hierbei, wie bei den Trockenstressversuchen, bei den Verbindungen 3-Hexanol und 3-Caren festgestellt werden.

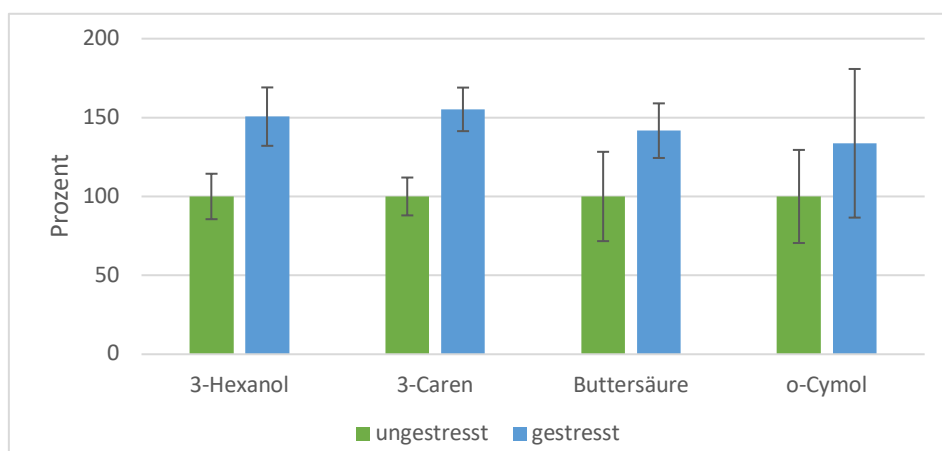


Abb. 17: Anstieg des prozentuellen Anteils der ausgestoßenen VOCs (3-Hexanol, 3-Caren, Buttersäure und o-Cymol) von Fichten unter Feuchtestress

Camphen, das während der Trockenstressversuche im prozentuellen Anteil stieg, verlor bei den Feuchtestressexperimenten im Durchschnitt fast 50 Prozentpunkte. Die gestressten Bäume verhielten sich während der Feuchte- und Trockenstressversuche sehr ähnlich, denn, außer Camphen, verloren bzw. nahmen dieselben chemischen Verbindungen an prozentuellen Anteilen zu. Der Stoff Camphen könnte also einen Hinweis auf die Unterscheidung zwischen trocken- und feuchtegestressten Bäumen liefern.

Die prozentuellen Anteile der anderen Stoffe aus Abbildung 18 zeigten, wie auch während der Trockenstressversuche, leichte Abfälle.

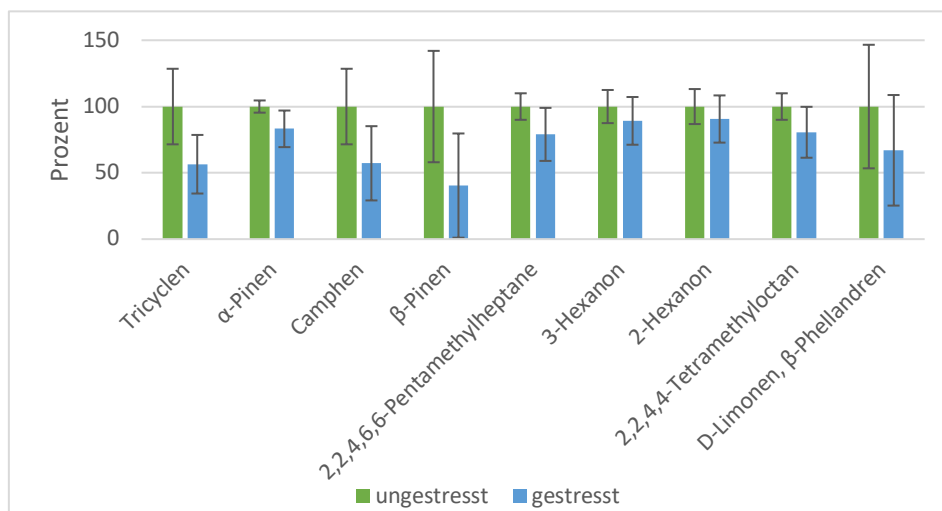


Abb. 18: Abfall des prozentuellen Anteils der ausgestoßenen VOCs (Tricyclen, α-Pinen, β-Pinen, Camphen, 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan, 3-Hexanon, 2-Hexanon, 2,2,4,4-Tetramethyloctan und D-Limonen, β-Phellandren) von Fichten unter Feuchtestress

Wie auch bei den Trockenversuchen, ließen sich die signifikantesten Unterschiede bei 2,4-Dimethyl-1-Hepten, 3-Ethyl-3-Methylheptan, 1-Dodecanol, Dihydrocitronellol und 4,6-Dimethyldodecan beobachten. Jedoch stiegen die Werte im Vergleich zum Trockenstress noch deutlicher an, im speziellen Fall von Dihydrocitronellol um durchschnittlich mehr als 500 Prozentpunkte, wie in Abbildung 19 ersichtlich.

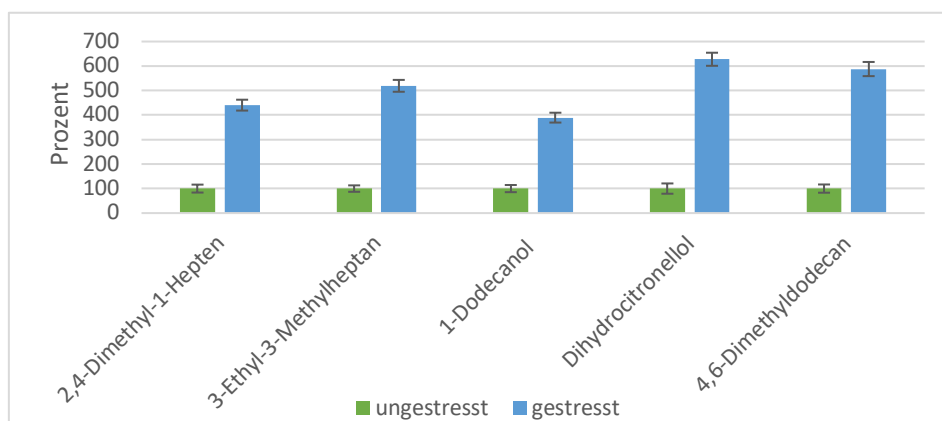


Abb. 19: Anstieg des prozentuellen Anteils der ausgestoßenen VOCs (2,4-Dimethyl-1-Hepten, 3-Ethyl-3-Methylheptan, 1-Dodecanol, Dihydrocitronellol und 4,6-Dimethyldodecan) von Fichten unter Feuchtestress

Die Messungen fanden im Zeitraum von 22.05.2023 bis 17.07.2023 statt. Da die Temperaturen sowohl in den Innenräumen als auch im Freien der Jahreszeit entsprechend kontinuierlich stiegen, reagierten die Bäume mit erhöhtem Ausstoß von VOCs entsprechend darauf. Zu Beginn der Messreihen lagen die Temperaturen bei ca. 20 °C, wohingegen sie sich im Laufe des Experimentes an 30 °C annäherten. Außerdem ist zu erwähnen, dass die Messungen während verschiedener Tageszeiten durchgeführt wurden, und auch dies wahrscheinlich zu unterschiedlichen VOC-Ausstößen beitrug. Der Dampfdruck von VOCs steigt mit der Temperatur [39], welcher zusätzlich eine Erklärung für den erhöhten Ausstoß von flüchtigen Stoffen sein könnte.

Nachdem die Stressversuche beendet waren, wurden die Fichten in eine kühlere und hellere Räumlichkeit übersiedelt, in der außerdem auch eine bessere Frischluftzufuhr gewährleistet werden konnte. Dies veranlasste die Bäume vermutlich dazu, insgesamt weniger VOCs auszustoßen.

Wie in Abbildung 20 (n = 7 je Messrunde; mit einfacher Standardabweichung) zu erkennen, emittierten die Fichten während der ungestressten Normalzustandsmessungen geringere absolute Mengen an VOCs als während der Stressexperimente, was zu erwarten war. Jedoch ließ sich beobachten, dass nach dem Abschluss der Stressversuche, im Diagramm als Post Stress bezeichnet, der VOC-Ausstoß auf geringere Mengen als im Normalzustand sank. Dies gibt Anlass zur Annahme, dass die Bäume auch vor den Stressversuchen schon an Stress, vermutlich wegen der erhöhten Raumtemperatur litten und so keine sicheren und validen Normalzustandsmessungen vorlagen.

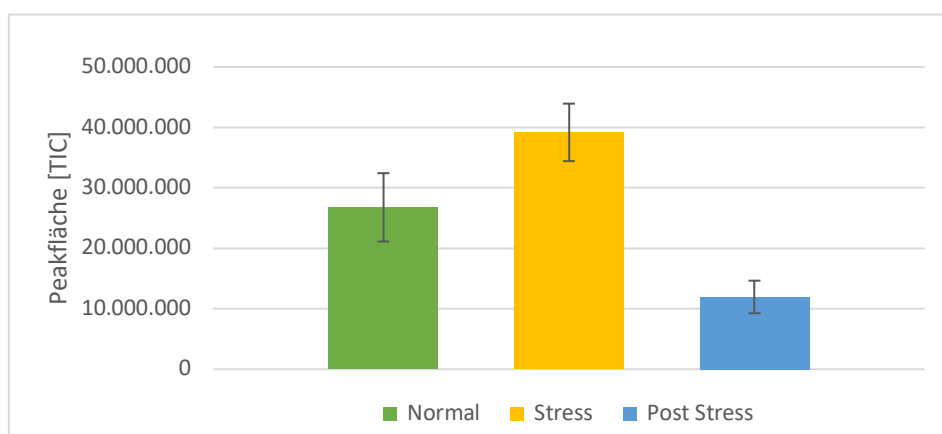


Abb. 20: Verlauf des absoluten VOC-Ausstoßes von Laborfichten über Normal-, Stress- und Post-Stressmessungen

In ähnlichen Experimenten – wie beispielsweise jenem von Filella et al. [38] – konnten sich die Bäume vor Beginn der Messungen 6 Monate lang akklimatisieren. Ein Ortswechsel, besonders vom Wald in einen Innenraum, verursacht messbaren Stress bei Fichten. Dies ist also ein Faktor, der bei künftigen Forschungen beachtet werden sollte. Ebenso müssten für vergleichbare und valide Ergebnisse gleichbleibende Umgebungsbedingungen, unabhängig von den Jahreszeiten, garantiert werden. Derart günstige Bedingungen könnten durch Mess- und Regelungsanlagen für Temperatur oder Feuchte bereitgestellt werden. Auch ist zu erwähnen, dass Fichten viele unterschiedliche Stoffe aussenden, weshalb nicht garantiert werden kann, dass wirklich alle relevanten Stoffe in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt wurden. Außerdem gestaltet es sich schwierig, diese mit den zur Verfügung stehenden Geräten genau zu bestimmen. Hierzu könnten Vergleiche mit den Reinsubstanzen durchgeführt werden, um sicherzustellen, dass das Augenmerk auf die richtigen chemischen Verbindungen gelegt wird.

4.1.2 VERSUCHE IM WALD UND IN DER BAUMSCHULE

Zum Vergleich mit den Daten aus dem Labor wurden Fichten desselben Alters in einer Baumschule beprobt ($n = 5$). Diese Bäume wurden im Topf gehalten und befanden sich dauerhaft im Freien. Diese Messungen fanden am 13.06.2023 und am 06.07.2023 statt. Im Wald startete man ebenfalls Versuche mit gleichaltrigen Bäumen derselben Größe ($n = 5$) am 19.07.2023 und am 10.08.2023.

Die mobile Probenahmemethode wurde sowohl für die Messungen im Wald als auch für jene in der Baumschule angewandt. 3-Hexanon, 2-Hexanon, 3-Hexanol und 2,4-Dimethyl-1-Hepten konnten weder bei den Bäumen aus dem Wald noch bei den Baumschulbäumen nachgewiesen werden, wobei Buttersäure ausschließlich bei letztgenannten in genügenden Mengen bestimmbar war. Zusätzlich konnten 4,6-Dimethyldodecan, o-Cymol, 3-Ethyl-3-Methylheptan und Dihydrocitronellol bei den Fichten aus der Baumschule nicht detektiert werden. Da festgestellt wurde, dass der Ausstoß von 3-Hexanol, besonders aber der von Dihydrocitronellol, durch Stress deutlich erhöht wird, kann davon ausgegangen werden, dass weder die Bäume im Wald noch jene in der Baumschule unter messbarem Stress litten. Da diese Werte mit denen von „ungestressten“ Indoor- und Outdoor-Fichten verglichen wurden, muss also, wie bereits im oberen Kapitel erwähnt, angenommen werden, dass die Laborbäume sich allesamt, auch während der Normalzustandsmessungen, in Stresszuständen befanden.

4.2 VERHALTENSVERSUCHE MIT BORKENKÄFERN

Das Ziel dieser ersten Versuchsreihe war es, das Verhalten von Buchdruckern unter kontrollierten Bedingungen zu beobachten und zu dokumentieren. Wie in Abbildung 7 (Seite 13) zu sehen, mussten sich die Käfer zwischen zwei Rohren entscheiden, die wiederum zu zwei Vitrinen führten. In eine Vitrine wurde ein mit Borkenkäferpheromon (Witasek, Ipsowit® Pheromon für den Buchdrucker getränktes Stück Filterpapier gelegt. Die zweite Vitrine stand leer. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Versuche aufgelistet.

Tabelle 2: Ergebnisse der Verhaltensversuche mit Buchdruckern

	Ausfall	Vitrine leer	Vitrine mit Pheromon	Summe Käfer
Versuch 1	8	0	2	10
Versuch 2	7	1	2	10
Versuch 3	6	0	4	10

Um vergleichbare und aussagekräftigere Ergebnisse zu generieren, müssen noch mehr Versuche gestartet werden. Außerdem können Änderungen am Setting vorgenommen werden wie etwa kürzere Abstände oder modifizierte Oberflächen, auf denen die Käfer besser Halt finden. Das Hauptziel des Projektes lag in der Analyse der flüchtigen organischen Verbindungen von Fichten als Reaktion auf Stress, wobei in der künftigen Forschung unbedingt auch ein Schwerpunkt auf Verhaltensexperimente mit Borkenkäfern gelegt werden sollte, um die bereits generierten Daten entsprechend zu nutzen und bestmöglich zu ergänzen. Es soll bestimmt werden, von welchen der in dieser Arbeit erwähnten chemischen Verbindungen, die gestresste Fichten aussenden, sich Buchdrucker besonders angezogen fühlen. Auf genau diese Stoffe muss zur Konstruktion einer sogenannten digitalen Nase ein Fokus gelegt werden. Eine solche digitale Nase hat die Absicht, sich auf jene chemischen Verbindungen zu konzentrieren, die auch für Borkenkäfer zur Auswahl ihrer Wirtsbäume von Bedeutung sind. So können besonders gefährdete Exemplare rasch erkannt werden. Da Fichten, wie in den Ergebnissen ersichtlich, besonders unter Stress vermehrt alkoholische Verbindungen aussenden, sollten im Laufe dieses Projektes weitere Borkenkäfertests mit den auffälligen Alkoholen sowie auch mit Terpenen, Ketonen und Alkanen durchgeführt werden. Mit validen Ergebnissen in diesen Bereichen könnten also zusätzliche präventive Maßnahmen entwickelt und erzielt werden, um den Baumbestand gesund und aufrecht zu (er-)halten.

5 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit "Charakterisierung von VOC-Emissionen der Fichte als Reaktion auf Stress" werden die flüchtigen organischen Verbindungen, die von Europäischen Fichten produziert werden, untersucht. Borkenkäferbefall stellt eine sehr wesentliche Bedrohung für den weltweiten Baumbestand dar. Die Europäische Fichte ist eine häufig von Buchdruckern (*Ips typographus*) befallene Baumart und deshalb Gegenstand dieser Forschungsarbeit. Bäume stoßen besonders in Stresssituationen sogenannte flüchtige organische Kohlenwasserstoffe (VOCs) aus, um sich mit ihren Artgenossen zu verständigen oder sich gegen Fressfeinde zu wehren.

Um diese Stoffe zu detektieren, führte man zunächst Messungen an ungestressten Exemplaren durch. Im Anschluss daran setzte man die Fichten bewusst unter Trocken- bzw. Feuchtestress und beobachtete und untersuchte deren veränderten VOC-Ausstoß. Hierfür wurden eine stationäre und eine mobile Probenahmemethode entwickelt. Nach Adsorption der VOCs in Aktivkohleröhrchen eluierte man mit Petrolether und generierte Daten mittels GC-MS-Messung. Die erworbenen Daten wertete man statistisch aus und verglich sie miteinander. Zusätzlich wurden zur Validierung der Ergebnisse Messungen an gesunden, nicht gestressten Fichten im Wald und in einer Baumschule durchgeführt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen deuteten darauf hin, dass Trocken- und Feuchtestress bei Fichten signifikante Veränderungen in der Emittierung von flüchtigen Stoffen hervorrufen können. Sowohl die absolute Menge als auch die Zusammensetzung des VOC-Fingerprints unterschieden sich deutlich von denen gesunder Fichten. Darüber hinaus konnten Unterschiede in den VOC-Emissionen im Zusammenhang mit dem Standort der Bäume und den dort vorherrschenden Umweltbedingungen festgestellt werden. Als besonders auffällig bei den Messungen stellten sich die Alkohole 3-Hexanol, 1-Dodecanol und Dihydrocitronellol, das Terpen 3-Caren, die Alkane 3-Ethyl-3-Methylheptan und 4,6-Dimethyldodecan sowie das Alken 2,4-Dimethyl-1-Hepten heraus, deren absoluter Ausstoß bei Stressbäumen (Trocken bzw. Feuchtestress) im Durchschnitt um das Drei- bzw. Vierfache erhöht war. Es kann also davon ausgegangen werden, dass diese Stoffe verlässliche Indikatoren für Stress bei Bäumen sind.

Zusätzlich zu den Messungen der Fichten wurden erste Verhaltensexperimente mit Borkenkäfern durchgeführt. Man konstruierte einen Versuchsaufbau mit zwei Vitrinen, in welche je ein Rohr führte. In eine der beiden Vitrinen wurde ein mit Käferpheromon getränktes Stück Filterpapier gelegt, die zweite stand leer. Die Käfer sollten sich gezielt zu der Vitrine mit dem Pheromon hinbewegen. Im ersten Schritt sollte herausgefunden werden, ob der Aufbau für Experimente dieser Art geeignet war. Da die generierten Ergebnisse sich als nicht aussagekräftig und reproduzierbar herausstellten, wurden Verbesserungen im Versuchssetting vorgenommen. In Zukunft sollen derartige Versuche mit den chemischen Verbindungen durchgeführt werden, die im Zuge der Fichtenmessungen als Stressindikatoren identifiziert werden konnten. Damit soll bestimmt werden, welche Stoffe für Borkenkäfer zur Auswahl ihres Wirtsbaumes von Bedeutung sind. Die digitale Nase, die im Zuge dieser Forschung entwickelt werden soll, erkennt derartige chemischen Verbindungen und kann dabei helfen, die bereits vom Borkenkäfer befallenen oder gefährdeten Exemplare zu detektieren und auszusortieren.

6 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1: Typisches Fraßbild des Buchdruckers	4
Abb. 2: Chemische Struktur von α -Pinen, β -Pinen, Verbenol und Verbenon [14].....	7
Abb. 3: Hierarchische Darstellung aller beprobten Bäume	9
Abb. 4: Stationärer Probenahmeaufbau	10
Abb. 5: Mobiler Probenahmeaufbau	11
Abb. 6: Temperaturrampe der GC-MS	12
Abb. 7: Aufbau Käferverhaltensversuche	13
Abb. 8: GC-MS-Chromatogramm einer Laborfichte.....	14
Abb. 9: Absoluter VOC-Ausstoß von Outdoor- und Indoor-Fichten	15
Abb. 10: Vergleich der prozentuellen Verteilung von ausgestoßenen VOCs zwischen Indoor- und Outdoor-Fichten 1	17
Abb. 11: Vergleich der prozentuellen Verteilung von ausgestoßenen VOCs zwischen Indoor- und Outdoor-Fichten 2	17
Abb. 12: Prozentuelle Verteilung der VOC-Emissionen des Trockenstressbaumes B1.	18
Abb. 13: Anstieg des prozentuellen Anteils der ausgestoßenen VOCs (3-Hexanol, 3-Caren, Buttersäure, o-Cymol und Camphen) von Fichten unter Trockenstress	19
Abb. 14: Abfall des prozentuellen Anteils der ausgestoßenen VOCs (Tricyclen, α -Pinen, β -Pinen, 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan, 3-Hexanon, 2-Hexanon, 2,2,4,4-Tetramethyloctan und D-Limonen, β -Phellandren) von Fichten unter Trockenstress.....	19
Abb. 15: Anstieg des prozentuellen Anteils der ausgestoßenen VOCs (2,4-Dimethyl-1-Hepten, 3-Ethyl-3-Methylheptan, 1-Dodecanol, Dihydrocitronellol und 4,6-Dimethyldodecan) von Fichten unter Trockenstress	20
Abb. 16: Anstieg des absoluten Ausstoßes der ausgestoßenen VOCs (2,4-Dimethyl-1-Hepten, 3-Ethyl-3-Methylheptan, 1-Dodecanol, Dihydrocitronellol und 4,6-Dimethyldodecan) von Fichten unter Trockenstress	20

Abb. 17: Anstieg des prozentuellen Anteils der ausgestoßenen VOCs (3-Hexanol, 3-Caren, Buttersäure und o-Cymol) von Fichten unter Feuchtestress	21
Abb. 18: Abfall des prozentuellen Anteils der ausgestoßenen VOCs (Tricyclen, α -Pinen, β -Pinen, Camphen, 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan, 3-Hexanon, 2-Hexanon, 2,2,4,4-Tetramethyloctan und D-Limonen, β -Phellandren) von Fichten unter Feuchtestress	22
Abb. 19: Anstieg des prozentuellen Anteils der ausgestoßenen VOCs (2,4-Dimethyl-1-Hepten, 3-Ethyl-3-Methylheptan, 1-Dodecanol, Dihydrocitronellol und 4,6-Dimethyldodecan) von Fichten unter Feuchtestress	22
Abb. 20: Verlauf des absoluten VOC-Ausstoßes von Laborfichten über Normal-, Stress- und Post-Stressmessungen	23

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J.-J. Rousseau, *Träumereien eines einsamen Spaziergängers*. Berlin: Reclam Philipp Jun., 2003.
- [2] M. Chang, *Forest hydrology – an introduction to water and forests*, 2. Aufl. Boca Raton: Taylor and Francis, 2006.
- [3] STATISTIK AUSTRIA, „Waldflächen“, *STATISTIK AUSTRIA*, 15. Dezember 2022. <https://www.statistik.at/statistiken/land-und-forstwirtschaft/forstholz/waldflaechen> (zugegriffen 27. Juli 2023).
- [4] „Agrarstrukturerhebung 2020“, STATISTIK AUSTRIA, Wien, Apr. 2022.
- [5] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft Österreich, „Wald in Zahlen“, 2021. https://info.bml.gv.at/themen/wald/wald-in-oesterreich/wald-und-zahlen/wald_wirtschaft.html#:~:text=Die%20Unternehmen%20der%20Forst%2D%20und,2%20%25%20der%20gesamten%20österreichischen%20Wirtschaftsleistung. (zugegriffen 27. Juli 2023).
- [6] H. Bauer und M. Grollnigg, „Holzeinschlagsmeldung über das Kalenderjahr 2022“, Apr. 2023.
- [7] N. Korolyova u. a., „Primary and secondary host selection by *Ips typographus* depends on Norway spruce crown characteristics and phenolic-based defenses“, *Plant Sci.*, Bd. 321, S. 111319, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.plantsci.2022.111319.
- [8] W. Altenkrich, C. Majunke, und B. Ohnesorge, *Waldschutz: Auf ökologischer Grundlage*. Stuttgart: Eugen Ulmer, 2002.
- [9] N. Bräsicke und A. Wulf, „Über die Zunahme thermophiler Schadorganismen in den Wäldern – Umbaupläne müssen dies berücksichtigen“, in *Warnsignal Klima: Gefahren für Pflanzen, Tiere und Menschen*, 2. Aufl. Lozán J. L.; Grassl, H.; Karbe, I. & G. Jendritzky, 2014.
- [10] J. Müller, H. Bußler, M. Goßner, T. Rettelbach, und P. Duelli, „The European spruce bark beetle *Ips typographus* in a national park: from pest to keystone species“, *Biodivers. Conserv.*, Bd. 17, Nr. 12, S. 2979–3001, Nov. 2008, doi: 10.1007/s10531-008-9409-1.
- [11] B. Beudert u. a., „Bark Beetles Increase Biodiversity While Maintaining Drinking Water Quality: Bark beetles, biodiversity and drinking water“, *Conserv. Lett.*, Bd. 8, Nr. 4, S. 272–281, Juli 2015, doi: 10.1111/conl.12153.
- [12] J. Zuo, J. H. C. Cornelissen, und M. M. Hefting, „The (w)hole story: Facilitation of dead wood fauna by bark beetles?“, *Soil Biol. Biochem.*, Bd. 95, S. 70–77, 2016.

-
- [13] S. Kregel und P. Seidel, „3.14 Über die Zunahme thermophiler Schadorganismen in Wäldern am Beispiel der Borkenkäfer“.
- [14] E. Breitmaier, *Terpene - Aromen, Düfte, Pharmaka, Pheromone*, 2. Aufl. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [15] S. Netherer, D. Kandasamy, A. Jirosová, B. Kalinová, M. Schebeck, und F. Schlyter, „Interactions among Norway spruce, the bark beetle *Ips typographus* and its fungal symbionts in times of drought“, *J. Pest Sci.*, Bd. 94, Nr. 3, S. 591–614, Juni 2021, doi: 10.1007/s10340-021-01341-y.
- [16] S. B. Lindgren und D. R. Miller, „Effect of Verbenone on Five Species of Bark Beetles (Coleoptera: Scolytidae) in Lodgepole Pine Forests“, 2002.
- [17] K. F. Raffa *u. a.*, „Cross-scale Drivers of Natural Disturbances Prone to Anthropogenic Amplification: The Dynamics of Bark Beetle Eruptions“, *BioScience*, Bd. 58, Nr. 6, S. 501–517, Juni 2008, doi: 10.1641/B580607.
- [18] M. Kautz, K. Dworschak, A. Gruppe, und R. Schopf, „Quantifying spatio-temporal dispersion of bark beetle infestations in epidemic and non-epidemic conditions“, *For. Ecol. Manag.*, Bd. 262, Nr. 4, S. 598–608, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.foreco.2011.04.023.
- [19] T. D. Paine, K. F. Raffa, und T. C. Harrington, „Interactions among Scolytid bark beetles, their associated fungi, and live host conifers“, *Annu. Rev. Entomol.*, S. 79–206, 1997.
- [20] NW-FVA, „Integrierte Bekämpfung rindenbrütender Borkenkäfer“, NW-FVA (2015): Praxis-Information Nr. 1 – 04/2015, Integrierte Bekämpfung riNordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt Abteilung Waldschutz, Göttingen, 2015.
- [21] L. Fahse und M. Heurich, „Simulation and analysis of outbreaks of bark beetle infestations and their management at the stand level“, *Ecol. Model.*, Bd. 222, Nr. 11, S. 1833–1846, Juni 2011, doi: 10.1016/j.ecolmodel.2011.03.014.
- [22] M. Lindmark, E. A. Wallin, und B.-G. Jonsson, „Protecting forest edges using trap logs – Limited effects of associated push-pull strategies targeting *Ips typographus*“, *For. Ecol. Manag.*, Bd. 505, S. 119886, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.foreco.2021.119886.
- [23] K. F. Raffa, J.-C. Grégoire, und B. Staffan Lindgren, „Natural History and Ecology of Bark Beetles“, in *Bark Beetles*, Elsevier, 2015, S. 1–40. doi: 10.1016/B978-0-12-417156-5.00001-0.
- [24] S. Ebner und A. Scherer, *Die wichtigsten Forstschädlinge. Insekten – Pilze – Kleinsäuger*. Graz - Stuttgart: Leopold Stocker Verlag, 2001.

-
- [25] R. Wegensteiner, B. Wermelinger, und M. Herrmann, „Natural enemies of bark beetles: predators, parasitoids, pathogens, and nematodes. In: Vega FE, Hofstetter RW (eds)“, in *Bark beetles: biology and ecology of native and invasive species*, London: Academic Press, 2015, S. 247–304.
- [26] J. A. Byers, „Chemical Ecology of Bark Beetles in a Complex Olfactory Landscape“, in *Bark and Wood Boring Insects in Living Trees in Europe, a Synthesis*, F. Lieutier, K. R. Day, A. Battisti, J.-C. Grégoire, und H. F. Evans, Hrsg., Dordrecht: Springer Netherlands, 2007, S. 89–134. doi: 10.1007/978-1-4020-2241-8_8.
- [27] M. Saint-Germain, C. Buddle, und P. Drapeau, „Primary attraction and random landing in host-selection by wood-feeding insects: a matter of scale?“, *Agric. For. Entomol.*, Nr. 9, S. 227–235, 2007.
- [28] B. Wermelinger und M. Seifert, „Analysis of the temperature dependent development of the spruce bark beetle *Ips typographus* (L) (Col., Scolytidae)“, *J. Appl. Entomol.*, Bd. 122, Nr. 1–5, S. 185–191, Jän. 1998, doi: 10.1111/j.1439-0418.1998.tb01482.x.
- [29] R. John, H. Delb, K. Hielscher, und R. Hurling, *Borkenkäfer an Nadelbäumen erkennen, vorbeugen, kontrollieren.*, 8. Aufl. Bonn, 2016.
- [30] F. A. Brockhaus, *Bilder-Conversations-Lexikon für das deutsche Volk. Ein Handbuch zur Verbreitung gemeinnütziger Kenntnisse und zur Unterhaltung (Lexikoneintrag „Borkenkäfer“)*. Leipzig, 1837.
- [31] G. Schwedt, *Forstbotanik: Vom Baum zum Holz*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2021. doi: 10.1007/978-3-662-63407-3.
- [32] G. Witzany, „Bio-communication of Plants“, *Nat. Preced.*, 2007.
- [33] S. W. Simard, D. A. Perry, M. D. Jones, D. D. Myrold, D. M. Durall, und R. Molina, „Net transfer of carbon between ectomycorrhizal tree species in the field“, *Nature*, Bd. 388, Nr. 6642, S. 579–582, Aug. 1997, doi: 10.1038/41557.
- [34] C. Rhodes, „The Whispering World of Plants: ‘The Wood Wide Web’“, *Sci. Prog.*, Nr. 100, S. 331–337, 2017.
- [35] M. Lüpke, M. Leuchner, R. Steinbrecher, und A. Menzel, „Impact of summer drought on isoprenoid emissions and carbon sink of three Scots pine provenances“, *Tree Physiol.*, S. treephys;tpw066v1, Sep. 2016, doi: 10.1093/treephys/tpw066.
- [36] R. J. Fischbach, I. Zimmer, R. Steinbrecher, A. Pfichner, und J.-P. Schnitzler, „Monoterpene synthase activities in leaves of *Picea abies* (L.) Karst. and *Quercus ilex* L.“, *Phytochemistry*, Bd. 54, Nr. 3, S. 257–265, Juni 2000, doi: 10.1016/S0031-9422(00)00119-9.

-
- [37] W. Grabmer u. a., „VOC emissions from Norway spruce (*Picea abies* L. [Karst]) twigs in the field—Results of a dynamic enclosure study“, *Atmos. Environ.*, Bd. 40, S. 128–137, 2006, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.03.043.
- [38] I. Filella, M. J. Wilkinson, J. Llusà, C. N. Hewitt, und J. Peñuelas, „Volatile organic compounds emissions in Norway spruce (*Picea abies*) in response to temperature changes“, *Physiol. Plant.*, Bd. 130, Nr. 1, S. 58–66, Mai 2007, doi: 10.1111/j.1399-3054.2007.00881.x.
- [39] J. Kesselmeier und M. Staudt, „Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology“.
- [40] H. P. Latscha, U. Kazmaier, und H. Klein, *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*. in Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. doi: 10.1007/978-3-662-46180-8.
- [41] F. Ebner, L. A. M. Gehre, und C. Tallian, *Naturstoffe und Biochemie*. in essentials. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2017. doi: 10.1007/978-3-658-15439-4.
- [42] K. Sattler, *Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate*, 3. Aufl. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [43] D. Sorg, „Methodenentwicklung zur Messung von VOCs der Fichte mittels Gaschromatographie“, Bachelorarbeit, University of Applied Sciences Upper Austria Campus Wels, Wels, 2023.
- [44] R. A. Raguso und O. Pellmyr, „Dynamic Headspace Analysis of Floral Volatiles: A Comparison of Methods“, *OIKOS*, Bd. 81, S. 238–254, 1998.
- [45] U. Ritgen, *Analytische Chemie I*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019. doi: 10.1007/978-3-662-60495-3.
- [46] U. Ritgen, *Analytische Chemie II*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020. doi: 10.1007/978-3-662-60508-0.
- [47] A. Stewart-Jones und G. M. Poppy, „Comparison of Glass Vessels and Plastic Bags for Enclosing Living Plant Parts for Headspace Analysis“, *J. Chem. Ecol.*, Bd. 32, Nr. 4, S. 845–864, Apr. 2006, doi: 10.1007/s10886-006-9039-6.
- [48] M. Wirtz und C. Nachtigall, *Deskriptive Statistik*, 6. Aufl. Beltz Juventa, 1998.

8 ANHANG

B1_normal1_220523.pdf

B1_normal2_300523.pdf

B1_normal3_060623.pdf

B1_poststress070723.pdf

B1_poststress170723.pdf

B1_stress1_140623.pdf

B1_stress2_160623.pdf

B1_stress3_190623.pdf

B2_normal1_230523.pdf

B2_normal2_300523.pdf

B2_normal3_070623.pdf

B2_poststress070723.pdf

B2_poststress170723.pdf

B2_stress1_140623.pdf

B2_stress2_160623.pdf

B2_stress3_190623.pdf

B3_normal1_230523.pdf

B3_normal2_300523.pdf

B3_normal3_070623.pdf

B3_poststress170723.pdf

B3_stress1_140623.pdf

B3_stress2_160623.pdf

B3_stress3_190623.pdf

B4_normal1_230523.pdf

B4_normal2_300523.pdf

B4_normal3_070623.pdf

B4_poststress070723.pdf

B4_poststress170723.pdf

B4_stress1_140623.pdf

B4_stress2_160623.pdf

B4_stress3_190623.pdf

B5_normal1_230523.pdf
B5_normal2_310523.pdf
B5_normal3_070623.pdf
B5_stress1_150623.pdf
B5_stress2_170623.pdf
B5_stress3_200623.pdf
B7_normal1_240523.pdf
B7_normal2_310523.pdf
B7_normal3_090623.pdf
B7_stress1_150623.pdf
B7_stress2_170623.pdf
B7_stress3_200623.pdf
B8_normal1_240523.pdf
B8_normal2_310523.pdf
B8_normal3_090623.pdf
B8_stress1_150623.pdf
B8_stress2_170623.pdf
B8_stress3_200623.pdf
B9_normal1_240523.pdf
B9_normal2_310523.pdf
B9_normal3_090623.pdf
B9_stress1_150623.pdf
B9_stress2_170623.pdf
B9_stress3_200623.pdf
B10_normal1_240523.pdf
B10_normal2_010623.pdf
B10_normal2_050623.pdf
B10_normal3_090623.pdf
B10_poststress100723.pdf
B11_normal1_240523.pdf
B11_normal2_010623.pdf
B11_normal3_090623.pdf

B11_poststress110723.pdf
B12_normal1_250523.pdf
B12_normal3_120623.pdf
B12_poststress100723.pdf
B13_normal1_250523.pdf
B13_normal2_050623.pdf
B13_normal3_090623.pdf
B13_poststress170723.pdf
B14_normal1_250523.pdf
B14_normal2_050623.pdf
B14_normal3_120623.pdf
B15_normal1_250523.pdf
B15_normal2_050623.pdf
B15_normal3_120623.pdf
B16_normal1_250523.pdf
B16_normal2_060623.pdf
B16_normal3_140623.pdf
Blank_Orbo32_PE.pdf
Blank_Vitrine_Orbo32.pdf
BA Charakterisierung von Fichten VOCs Huber.xlsx