

Elektronische Geruchsuntersuchung von Hölzern

E. Zürcher, L. J. Kucera, M. Bariska, L. Moy

Der Holzgeruch wurde bislang bei der Bestimmung der Holzart und Beschreibung des Holzzustandes nur marginal berücksichtigt. Mit Hilfe einer Anlage mit einer neuen Kombination von Gassensorenarrays (Serien von gasempfindlichen Metallhalbleitern), verbunden mit neuronalen Netzen, wurden einheimische Nadel- und Laubhölzer sowie tropische Laubhölzer auf ihre Unterscheidbarkeit getestet. Eine gezielte Datenbearbeitung ermöglicht es, auch bisher schwer zu unterscheidende Arten über den Geruch zu trennen. Neben der Abhängigkeit des Geruches von der Holzart und weiteren Faktoren (mit dem Ort der Probenentnahme im Baum zusammenhängend) werden auch allgemeine Anwendungsmöglichkeiten des Systems kurz diskutiert.

Electronic odour testing of woods

The odour of wood has hitherto scarcely been considered for the identification of woody species and description of wood quality. With the help of a new system of a gas sensor array (series of gas-sensitive metal-oxid semiconductors), interlinked with a neuronal network, indigenous soft and hardwoods as well as tropical hardwood species were investigated as to their differences. This method, the odour sensing and an accompanying sophisticated data processing, makes it possible to tell one species from another difficult to separate otherwise. The dependence of the odour on the wood species and other factors (site of the specimen in the tree) is being discussed as well as potential application areas of the system.

1

Einleitung

Bei der makroskopischen Holzartenbeschreibung und -bestimmung wird eine Eigenschaft selten oder unbefriedigend herangezogen: der Holzgeruch. Dies ist dadurch zu erklären, dass für eine genaue Beschreibung oder Wiedererkennung des Geruches einerseits eine intensive Schulung des Geruchssinns nötig wäre, andererseits ein umfassendes Begriffswerkzeug – zum Beispiel wie in der Weinkunde, in der Kosmetik und Parfümherstellung – verfügbar sein müsste. Der Geruch von frisch gefälltem Eichenholz, frischen Fichtenbrettern, Tannen- oder Buchen-Nasskern, einem Arvenmöbel, Zedernholz oder auch von tropischem Cedroholz ist jedoch bei vielen Bearbeitern oder Verwendern bekannt. Für manche Anwendung wird er gar speziell gesucht („Arvenstube“).

Der Holzgeruch ist auf verschiedene, artspezifische Substanzen wie ätherische Öle, Harze, Gerbstoffe, Gummieinlagerungen, usw. oder Kombinationen dieser Substanzen zurückzuführen. Die Zusammensetzung und Anteile dieser Inhaltsstoffe variieren zusätzlich mit dem Standort des Baumes, seinem Alter, seinem physiologischen Zustand, der Frische der Probe sowie mit der Lage der Probenentnahme im Querschnitt; beispielsweise konzentriert sich stark geruchsbildendes Harz im Splintbereich (Hoadley, 1990; Venet & Keller, 1986; Walter, 1991). Wie beschränkt unsere Begriffe zur Beschreibung der Holzgerüche sind, zeigen die in Fachbüchern genutzten Bezeichnungen wie zum Beispiel „aromatisch“, „veilchenartig“, „kampferartig“, „nusschalenartig“, „ranzig“, „zitrusartig“ oder „gewürzt“ (Venet & Keller, 1986; Wagenführ, 1996). Zudem ist die Verwendung solcher Begriffe stark von der eigenen Erfahrung abhängig und dadurch subjektiv geprägt. Daher bedürfen wir für die Holzartenbeschreibung und -bestimmung wie auch bei der Erforschung der Baumphysiologie (z.B. im Zusammenhang mit der Vitalitätsproblematik) aber auch für holztechnologische Belange einer Objektivierung dieser noch wenig berücksichtigten Holzeigenschaft.

2

Material und Methoden

Anhand von diversen Holzproben wurden die Möglichkeiten der „Elektronischen Nase“ FOX 3000 (Fa. Alpha M.O.S., Toulouse, France) getestet (Bild 1). Das System und verschiedene Anwendungsbeispiele aus anderen Gebieten wurden durch L. Moy und M. Collins ausführlich dargestellt (1996). Das Gerät nutzt die Halbleitereigenschaft von Metalloxiden, die durch umgebende Gase beeinflusst werden. Eine Serie von Sensoren mit verschiedenen Metalloxydoberflächen reagiert sensorspezifisch auf eine vorbeifliessende gasförmige Substanz, und dies in Abhängigkeit von Temperatur, Feuchtigkeit und Flussrate des Gases. Das Instrument besitzt 12 Sensoren. Das System kann bis auf 18 Sensoren ausgebaut werden, wobei zur Zeit eine Auswahl zwischen ca. 50 verschiedenen Legierungen besteht. Die zeitabhängige Angabe der Messwerte wird für jeden Sensor separat registriert, da die elektrischen Leitwerte während der Aufnahmezeit etwa in Form einer asymmetrischen Poissonkurve variieren, und jede Sensorlegierung auf eine spezifische Art reagiert.

Die Versuchsproben müssen nicht speziell vorbehandelt werden. Lediglich wird die spezifische Geruchsentwicklung durch gezielte Erwärmung optimiert. Die nötigen Probenmengen sind in der Regel gering; weniger als ein bis höchstens mehrere Gramm. Die Datenaufnahme für eine Einzelmessung benötigt etwa 2 Minuten, die Wiedereinstellung der Sensoren 4 Minuten. Die Bereitschaft zu einer neuen Messung wird durch einen einfachen, luftstromerzeugten Desorptionsprozess erreicht. An die Messanlage

E. Zürcher, L. J. Kucera, M. Bariska
Professur Holzwissenschaften, Eidgenössische
Technische Hochschule (ETH), Zürich, Switzerland

L. Moy
Alpha-M.O.S., Toulouse, France

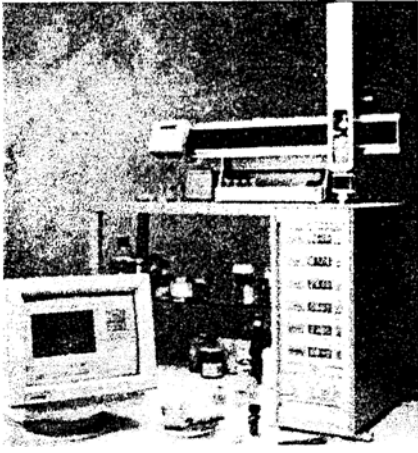


Bild 1. Die „Elektronische Nase“, mit Autosampler (50 Gläschen), Messkammer zur Kontrolle von Feuchtigkeit und Temperatur, Messaggregat (6, 12 oder 18 Sensoren) und Mikrocomputer (Speicherung und Datenverarbeitung)

Fig. 1. The „Electronic Nose“ consisting of autosampler (50 vials), sensor chambers with temperature and moisture control, sensor arrays (6, 12 or 18 sensors) and computer (data storage and processing)

ist ein PC mit zweckorientierter Software gekoppelt. Die Datenverarbeitung kann direkt am Bildschirm erfolgen: jeder Geruch ergibt einen aus 12 Kurven (1 Kurve pro Sensor) charakterisierten „Abdruck“ oder „Profil“ („Fingerprint“) und kann mit anderen Proben verglichen werden. Ausgewertet werden die sensorspezifischen, zeitabhängigen Serien von elektrischen Leitwerten, die durch die Präsenz von gasförmigen Substanzen variieren. Unterschiede und Ähnlichkeiten zwischen Proben werden somit quantifiziert und statistisch mit Hilfe neuronaler Netzwerke verarbeitet. Die Darstellung der Einzelproben oder Probengruppen erfolgt 2-dimensional, 3-dimensional, in Histogrammen oder in Form von „Radar Plots“. Referenzproben können eingelesen und zur Identifikation

neuer, unbekannter Proben mit Berechnung der statistischen Unterscheidbarkeit beigezogen werden.

Für die Untersuchung wurden trockene Proben verschiedener Herkunft aus der Xylotheke der Professur für Holzwissenschaften und aus jüngerem Forschungsmaterial, sowie auch einige frische Proben verwendet:

Fichte	(<i>Picea abies</i> L.Karst.)
Lärche	(<i>Larix decidua</i> Mill.)
Douglasie	(<i>Pseudotsuga menziesii</i> (Mirb.) Franco)
Arve	(<i>Pinus cembra</i> L.)
Weisstanne	(<i>Abies alba</i> Mill.)
Buche	(<i>Fagus sylvatica</i> L.)
Eiche	(<i>Quercus robur</i> L.)
Edelkastanie	(<i>Castanea sativa</i> Mill.)
Sapelli	(<i>Entandrophragma cylindricum</i> Sprague)
Sipo	(<i>Entandrophragma utile</i> Sprague)
Tiama	(<i>Entandrophragma angolense</i> C.DC.)
Khaya, Afrik. Mahagoni	(<i>Khaya ivorensis</i> A. Chev.)
Khaya, Gambia-Mahagoni	(<i>Khaya senegalensis</i> A.Juss.)
Amerikanisches Mahagoni	(<i>Swietenia macrophylla</i> King)
Cedro	(<i>Cedrela odorata</i> L.)

Die Proben waren ca. 1 cm³ gross; für dieses Material wurde eine Gasstromtemperatur von 70 °C und eine Messkammertemperatur von 60 °C gewählt, hart an der oberen Grenze der thermischen Stabilität der Holzsubstanz (Fristrom, 1974).

Für das Testen eines neuen Gerätes oder einer neuen Methodik ist in einer ersten Stufe die Verwendung von offen bezeichneten Proben geeignet. In diesem Sinn wurde die vorliegende Arbeit als unverschlüsselter Versuch konzipiert. Bei einem positiven Ergebnis müssen dann zwei weitere Stufen bearbeitet werden: mit Blindproben (zur Bestimmung) und mit systematischen Probenserien (zur Erfassung der Genauigkeit und zur Eichung).

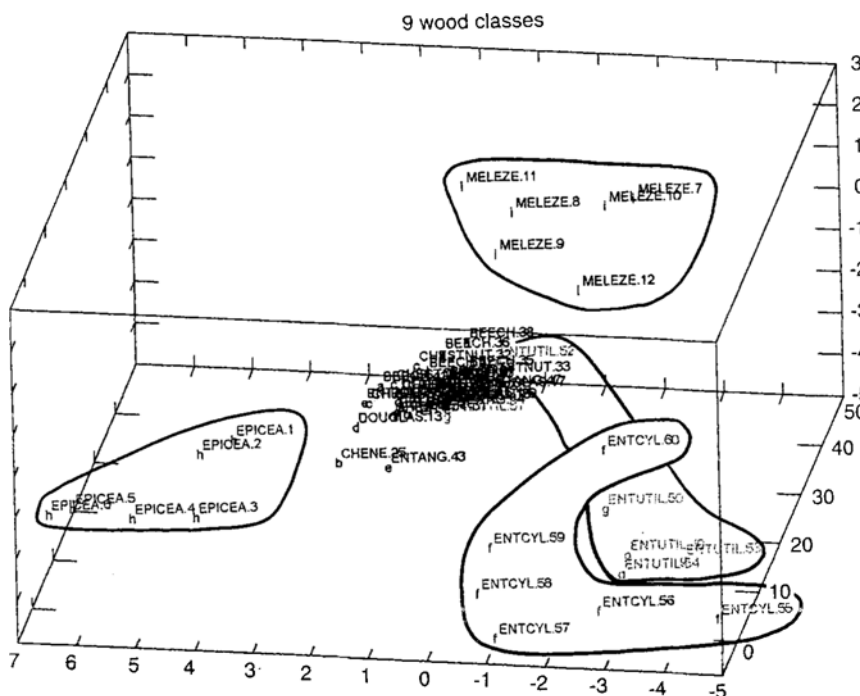


Bild 2. 3-dimensionale Lokalisierung von 9 Holzarten nach dem Geruch. Mit Faktorieller Diskriminanz-Analyse wird die Gesamtinformation aus den Sensordaten optimal auf das Koordinaten-System (X-, Y- und Z-Achse) verteilt. Epicéa: Fichte; Mèlèze: Lärche; Douglas: Douglasie; Entutyl: Sapelli; Entutitil: Sipo; Entang: Tiama; Chène: Eiche; Beech: Buche; Chestnut: Edelkastanie. Epicéa 1 + 2: „Europa“; Epicéa 3 + 4: „Schiers, Graubünden“; Epicéa 5 + 6: „Grossbritannien“
Fig. 2. Spatial localization of 9 wood species according to the odour. A Factorial Discriminant Analysis performed on the data optimally distributes the global information in a 3-dimensional coordinate system. Epicéa: Norway Spruce; Mèlèze: Larch; Douglas: Douglas fir; Entutyl: Sapelli; Entutitil: Sipo; Entang: Tiama; Chène: Oak; Beech: Beechi; Chestnut: Chestnut. Epicéa 1 + 2: „Europa“; Epicéa 3 + 4: „Schiers, Graubünden“; Epicéa 5 + 6: „Great Britain“

Ergebnisse

Die simultane räumliche Darstellung von 9 Holzarten (3 einheimische Nadelhölzer / 3 einheimische Laubhölzer / 3 Tropenhölzer, mit je 3 Bäumen à 2 Proben), basierend auf der Faktoriellen Diskriminanz-Analyse, erlaubt in einem ersten Schritt einige interessante Beobachtungen (Bild 2). Fichte, Lärche und Douglasie lassen sich am deutlichsten voneinander unterscheiden, ohne Überlappung der Punktscharen. Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, als Fichte und Lärche anatomisch, Douglasie und Lärche makroskopisch als schwer zu unterscheiden gelten. Bei den tropischen Mahagonis ist durch diese Datenverarbeitung das im Zentrum platzierte Tiama vollständig von Sapelli getrennt, hat jedoch in seinem Bereich 2 von den 6 Vertretern von Sipo; Sapelli und Sipo überlappen sich hier teilweise. Buche, Eiche und Edelkastanie liegen in dieser Darstellung beieinander. Wie bei dieser Darstellungsform zu erkennen ist, befinden sich benachbarte Proben aus dem gleichen Baum geruchsmässig beieinander (z.B. Fichte: *Epicéa* 1 + 2 „Europa“/Epicéa 3 + 4 „Schiers, Graubünden“/Epicéa 5 + 6 „Grossbritannien“).

Nach einem zweiten Schritt der Datenbearbeitung zur stärkeren Differenzierung, z.B. speziell der Tropenhölzer, ist es auch hier möglich, für Sapelli und Sipo Probenpaare aus gleichen Bäumen zu erkennen (Entcyl 55 + 56 „Kamerun“/Entcyl 57 + 58 „Cameroun“/Entcyl 59 + 60 „Afrika“ und Entutil 49 + 50 „Kamerun“/Entutil 51 + 52 „W + E-Afrika“/Entutil 53 + 54 „Elfenbeinküste“; Bild 3A). In einem weiteren Schritt ermöglichen gezielte Sensorkombinationen die provenienzbezogenen Streuungen innerhalb einer Art zu reduzieren: durch datenmässiges Ausschalten von 2 Sensoren und Klassifizierung durch Faktorielle Diskriminanz-Analyse wird eine vollständige Trennung der 3 Mahagoni-Arten erreicht (Bild 3B). Auch hier ist bemerkenswert, dass sowohl anatomisch wie auch makroskopisch schwer unterscheidbare Holzarten offenbar effektiv durch ihren artspezifischen Geruch zu differenzieren sind. Dieser Befund ist um so interessanter, als ausgedehnte interdisziplinäre Arbeiten für diese 3 Mahagoni-Arten nicht nur anatomisch und makroskopisch, sondern auch auf chemischer Ebene keine eindeutigen Unterschiede feststellen konnten (Bluskova, 1996).

Innerhalb der Familie der Meliaceen können z.B. auch die beiden *Khaya*-Arten geruchsanalytisch deutlich getrennt und von den amerikanischen Verwandten unterschieden werden: zwischen *Khaya senegalensis* und *Khaya ivorensis* plazierte sich *Swietenia macrophylla*, und weiter entfernt das geruchsintensive Holz von *Cedrela odorata* (Bild 4).

Mit Hilfe der Diskriminanz-Analyse lassen sich auch die im Bild 2 sehr eng beieinanderliegenden Daten der einheimischen Buchengewächse (*Fagaceen*) weiter aufarbeiten. Das Ergebnis ist die Bildung von drei voneinander getrennten Gruppen (Buche, Eiche, Edelkastanie), mit relativ schwachen Überlappungen (Bild 5). Bei einer anderen Probenserie gruppierte sich Kirschbaum deutlich getrennt von diesen drei Arten, hingegen plazierte sich Esche genau zwischen Buche und Eiche, aber getrennt von Edelkastanie.

Für die Geruchsentwicklung kann es eine grosse Rolle spielen, aus welcher Querschnittslage des Baumes eine Probe stammt. Zur Orientierung wurde dieser Aspekt mit einer kleinen Probenserie geprüft. So ist Juvenilholz und auch Druckholz von Fichte geruchsmässig von normalem

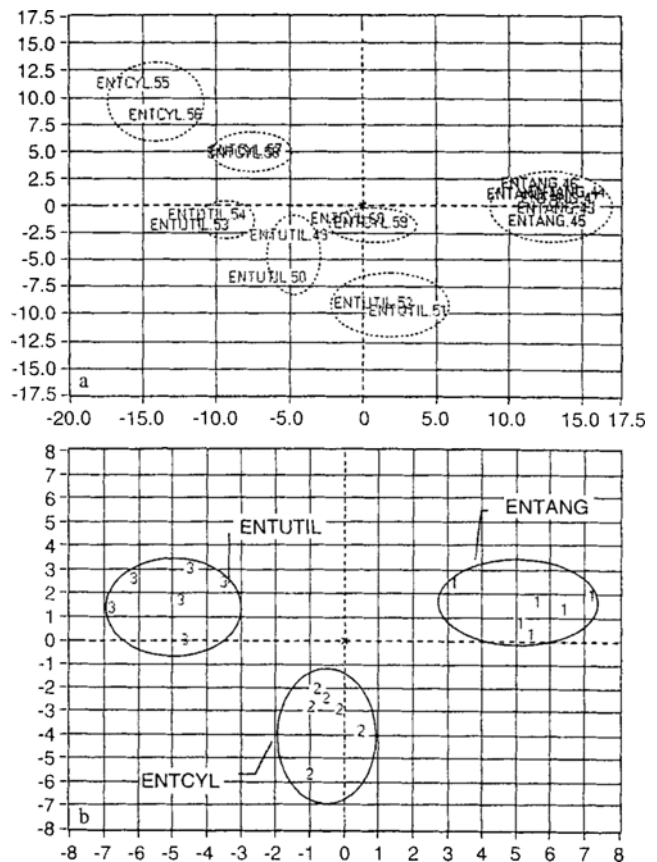


Bild 3. A: 2-dimensionale Verteilung von 3 afrikanischen Mahagoni-Arten, mit je 2 Proben gleicher Herkunft pro Baum. Ein Hauptteil der durch FDA verarbeiteten Daten wird hier auf die X-/Y-Achsen verteilt. Entang: *Tiama*; Entcyl: *Sapelli*; Entutil: *Sipo*. Entcyl 55 + 56: „Kamerun“; Entcyl 57 + 58: „Cameroun“; Entcyl 59 + 60: „Afrika“. Entutil 49 + 50: „Kamerun“; Entutil 51 + 52: „W + E-Afrika“; Entutil 53 + 54: „Elfenbeinküste“. **B:** 2-dimensionale Verteilung von denselben Arten, nach selektiver Ausschaltung der Daten aus 2 Sensoren zur Reduktion der intraspezifischen Varianz (Baum, Provenienz) und zur Betonung der interspezifischen Varianz (Unterscheidung zwischen Arten) **Fig. 3. A:** 2-dimensional distribution of 3 African Mahogany species, each with 2 samples per tree (provenance). A main part of the FDA-processed data is distributed along the X-/Y-axes. Entang: *Tiama*; Entcyl: *Sapele*; Entutil: *Utile*. Entcyl 55 + 56: „Kamerun“; Entcyl 57 + 58: „Cameroun“; Entcyl 59 + 60: „Afrika“. Entutil 49 + 50: „Kamerun“; Entutil 51 + 52: „W + E-Afrika“; Entutil 53 + 54: „Elfenbeinküste“ (Ivory Coast). **B:** 2-dimensional distribution of the same species, after selective suppression of data from two sensors to reduce the intraspecific variance (tree, provenance) and to emphasize the interspecific variance (distinction between species)

adulten Holz sehr verschieden und kommt näher an Tanne und Douglasie zu liegen als an die übrige „Fichtengruppe“. Bei dieser Versuchsserie liess sich ausserdem die geruchsintensive Arve erwartungsgemäss sehr deutlich von den übrigen Arten unterscheiden. Auch physiologische Prozesse können im hier untersuchten Zusammenhang einen Einfluss ausüben. Ob eine Probe kurz nach dem Fällen aus dem physiologisch aktiven, harzreichen Splint oder aus dem Kernholzbereich entnommen wird, schlägt sich stark auf den Geruchscharakter nieder: die sensor-spezifischen Messkurven widerspiegeln diesen Unterschied ausserordentlich deutlich (Bild 6). Unter diesem Aspekt öffnet sich somit ein vielversprechendes Forschungsfeld.

Essences americaines et africaines (detail)

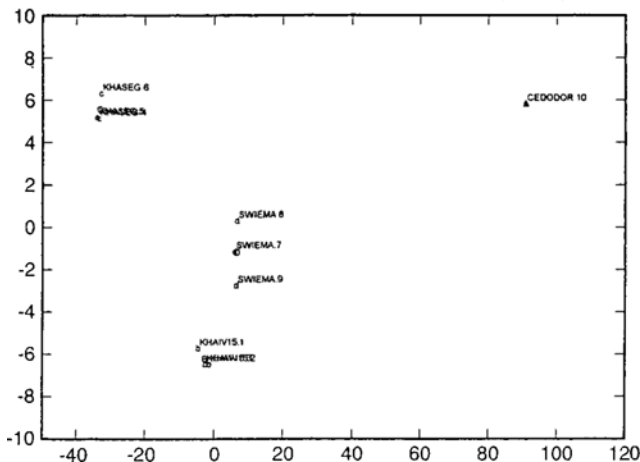


Bild 4. 2-dimensionale Unterscheidung von afrikanischen und amerikanischen Vertretern der Meliaceen. Khaseg: *Khaya senegalensis*, Gambia-Mahagoni; Khaiv: *Khaya ivorensis*, Afrik. Mahagoni; Swiema: *Swietenia macrophylla*, Amerik. Mahagoni; Cedodor: *Cedrela odorata*, Cedro

Fig. 4. 2-dimensional differentiation of African and American representatives of Meliaceae. Khaseg: *Khaya senegalensis*, Gambia Mahogany; Khaiv: *Khaya ivorensis*, African Mahogany; Swiema: *Swietenia macrophylla*, American Mahogany; Cedodor: *Cedrela odorata*, Central American Cedar

Ein eben erfolgter Testversuch an beleimten Holzspanproben ergab ausserdem eine deutliche Differenzierung der verschiedenen Klebstofftypen unter sich und gegenüber Referenzproben, sowie eine gute Trennung nach Klebstoffanteilen innerhalb der einzelnen Klebstoffarten (Zürcher et al. 1997).

4 Schlussfolgerungen

Auf Grund der Resultate können die nachstehenden Feststellungen formuliert werden:

1) Die elektronische Geruchsuntersuchung, zusammen mit einer wirksamen Datenverarbeitung, stellt einen neuen Ansatz in der Holzforschung und möglicherweise auch in

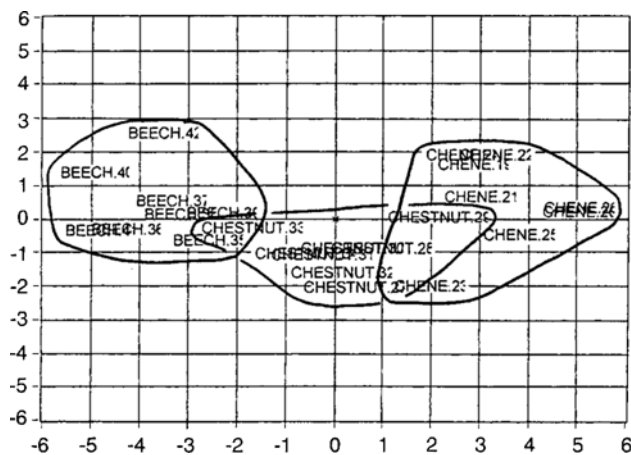


Bild 5. Unterscheidung von 3 Vertretern der Buchengewächse (Fagaceen), nach Aussonderung und Weiterbearbeitung der entsprechenden Daten. Beech: *Buche*; Chêne: *Eiche*; Chestnut: *Edelkastanie*

Fig. 5. Differentiation of 3 representatives of the Fagaceae, after selection and further treatment of the corresponding data. Beech: *Beech*; Chêne: *Oak*; Chestnut: *Chestnut*

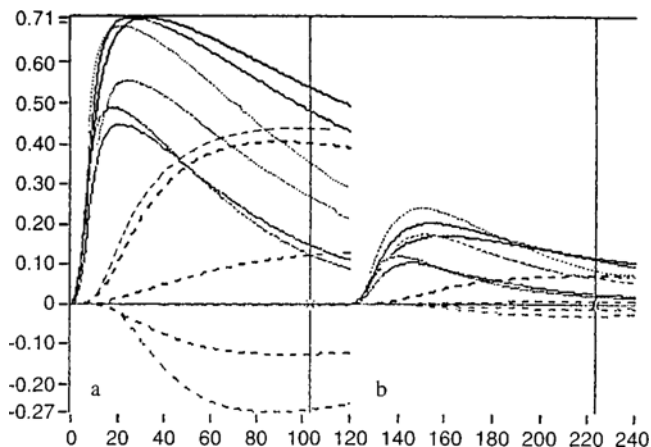


Bild 6. Geruchsprofile mit 12 Sensoren, aus frischem Holz der Fichte. X-Achse: Zeit; Y-Achse: Variation des Sensorwiderstands (k-Ohm). A: Splintholzprobe B: Kernholzprobe, aus dem Juvenilbereich (Zeitachse verschoben)

Fig. 6. "Olfactory" fingerprint as a function of time, measured by 12 sensors, from fresh wood of Norway spruce. X-axis: Time; Y-axis: Variation of sensor resistance (k-Ohm). A: Sapwood sample B: Heartwood sample, from the juvenile zone (shifted Time-axis)

der praxisrelevanten Beurteilung der Holzeigenschaften dar.

2) Der Geruch eines Holzkörpers, bestehend aus flüchtigen Inhaltsstoffen und ersten Holzdestillaten, kann zahlenmässig objektiv erfasst werden.

3) Altersbedingte und gewebespezifische Faktoren können durch diese Methode auf eine wirksame Weise charakterisiert werden.

4) Proben, gewonnen aus unterschiedlichen Holzarten und Provenienzen, liessen sich zum Teil gut trennen.

Es stellt sich die Frage, ob diese Methode für die Praxis nutzbar gemacht werden könnte. Auf folgenden Gebieten wäre es denkbar, die „elektronische Nase“ zur Lösung praktischer Fragen einzusetzen:

1) **Automatische Holzartenerkennung:** Können biologische Einheiten wie z.B. Holzarten durch diese Technik in jedem Fall scharf genug umschrieben werden? Weitere, allerdings grossangelegte Untersuchungen müssten diese Frage klären. Profitieren davon dürften unter anderem Holzwerkstoffhersteller, Zolldirektionen, Gerichte, etc.

2) **Zertifizierung:** Ist die Wirksamkeit der Methode für die Provenienzbestimmung allgemein erbracht, würden die Zertifizierungsbestrebungen im Holzhandel ein neues Werkzeug erhalten.

3) **Baumvitalität:** Die komplexen biologischen und physiologischen Prozesse, die bei der Vitalitätsbestimmung der Bäume eine ausschlaggebende Rolle spielen, könnten auf eine elegant einfache Art erfasst werden.

4) **Begutachtung stehender Bäume, Kontrolle von Holzbauteilen:** Eine Früherkennung von verschiedenen Pilzbefallstypen an Hand von kleinen Proben aus stehenden Bäumen oder älteren Holzkonstruktionen wäre ein weiteres mögliches Einsatzgebiet für die elektronische Geruchsanalyse.

5) **Holzwerkstoffindustrie:** Hier wäre dieses System im Zusammenhang mit der Qualitätskontrolle ebenfalls einsetzbar.

Das Potential dieser Methode ist also gross, aber gross ist wahrscheinlich auch die experimentelle Arbeit, die zur verlässlichen Klärung dieser Einzelziele notwendig ist.

Literatur

Bluskova, G. 1996: Persönliche Mitteilung

Fristrom, R. M. 1974: Chemistry, combustion and flammability. *J. Fire and Flammability* 5 (Oct.): 289-320

Hoadley, R. B. 1990: Identifying Wood. Accurate results with simple tools. The Taunton Press, Newtown, CT., 223p

Moy, L., Collins, M. 1996: Elektronische Nasen und Neuronale Netzwerke. *LaborPraxis-Journal für Labor und Analytik* 20/5 (Mai 1996): 14-18

Venet, J., Keller, R. 1986: Identification et Classement des Bois Français. 2^eéd. Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts (ENGREF), Nancy, 310p

Wagenführ, R. 1996: Holzatlas. 4.Aufl. Fachbuchverlag, Leipzig, 688S

Walter, M. 1991: Qualitative und quantitative Aspekte der Buchen-Nasskernbildung. Diss. Nr. 9604, ETH, Zürich, 101S

Zürcher, E., Kucera, L. J., Niemz, P., Moy, L. und Dunky, M. 1997: Orientierende Untersuchung von Klebstoffart und -anteil in belemten Spänen mittels eines elektronischen Geruchsmess-Systems. *Holz als Roh- und Werkstoff* 55 (1997) 260