

Arbeitsgruppe Angewandte Elektrochemie und Chemische Umwelttechnik  
Technische Universität München

## Qualitätssicherung von etherischen Ölen

Katrin Geier

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen  
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Johannes A. Lercher  
Prüfer der Dissertation: 1. apl. Prof. Dr. D. Wabner  
2. Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Die Dissertation wurde am 08.03.2006 bei der Technischen Universität  
München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 04.05.2006  
angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 2003 bis August 2005 auf Anregung und unter Anleitung von Herrn apl. Prof. Dr. D. Wabner in der Arbeitsgruppe Angewandte Elektrochemie.

Meinem Lehrer Prof. Dr. Dietrich Wabner danke ich für die interessante Themenstellung, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die „dufte(nde)“ Zusammenarbeit.

Der Technischen Universität München danke ich für ihre Förderung dieser Arbeit in Form eines Stipendiums.

Bei den Kollegen der Arbeitsgruppe Olli, Matthias, Ilse, Jo, Alexandra und Jana möchte ich mich für die entspannte Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft bedanken.

Georg Effner und Wolfgang Burger danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der Anbauversuche und die Bereitstellung der Felder, Pflanzenbaugeräte und der Destillationsanlage.

Josef Heinrich danke ich für die freundliche Mitbenutzung des GC-MS und die Möglichkeit mit angehenden Chemielaboranten zu arbeiten.

Außerdem danke ich meinen beiden Erntehelferinnen Saskia Eckert und Anja Fischer.

Danke Nicole, Ria, Anja, Fisch, Jule, Tracy und Michi !

**Für Mama und Papa**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung - Abstract</b>	<b>VIII</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>5</b>
3.1	Gaschromatographie . . . . .	5
3.1.1	Geräte . . . . .	5
3.1.2	Säulen . . . . .	5
3.1.3	Software . . . . .	5
3.1.4	Analysenbedingungen . . . . .	6
3.1.5	Temperaturprogramme . . . . .	6
3.1.6	Chemikalien . . . . .	7
3.1.7	Berechnungen . . . . .	9
3.2	Peroxidzahl . . . . .	10
3.2.1	Geräte . . . . .	10
3.2.2	Methode . . . . .	11
3.2.3	Chemikalien . . . . .	11
3.3	Pflanzenschutzmittel . . . . .	12
3.3.1	Versuchsaufbau . . . . .	12
3.3.2	Wasserdampfdestillation . . . . .	13
3.3.3	Chemikalien/Untersuchungsmaterial . . . . .	13
3.3.4	Analytik . . . . .	15
3.4	Methyleugenol . . . . .	15
3.4.1	Versuchsaufbau . . . . .	15
3.4.2	Analytik . . . . .	15
3.4.3	Nachweisgrenze - Bestimmungsgrenze . . . . .	16
3.4.4	Untersuchungsmaterial Methyleugenol . . . . .	16
3.5	Lagerung . . . . .	19
3.5.1	Versuchsaufbau . . . . .	19
3.5.2	Untersuchungsmaterial Lagerung . . . . .	19
3.5.3	Analytik . . . . .	20

3.6	Sorten- und Erntevergleich . . . . .	20
3.6.1	Versuchsaufbau . . . . .	20
3.6.2	Untersuchungsmaterial . . . . .	20
3.6.3	Wasserdampfdestillation . . . . .	20
3.6.4	Analytik . . . . .	20
3.7	Belüftung . . . . .	21
3.7.1	Versuchsaufbau . . . . .	21
3.7.2	Untersuchungsmaterial . . . . .	21
3.7.3	Analytik . . . . .	21
3.8	Peroxidzerstörung . . . . .	22
3.8.1	Versuchsaufbau . . . . .	22
3.8.2	Untersuchungsmaterial . . . . .	22
3.8.3	Analytik . . . . .	22
3.9	Statistik . . . . .	23
3.9.1	Allgemeine statistische Methoden . . . . .	23
3.9.2	SAS/SPSS . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>25</b>
4.1	Gaschromatographie . . . . .	25
4.1.1	Kovats Indices (KI) . . . . .	25
4.2	Peroxidzahl . . . . .	28
4.3	Pflanzenschutzmittel . . . . .	29
4.3.1	Melisse . . . . .	29
4.3.2	Pfefferminze . . . . .	30
4.4	Methyleugenol . . . . .	33
4.4.1	Bestimmungsgrenze Methyleugenol . . . . .	33
4.4.2	Methyleugenolgehalte . . . . .	33
4.5	Lagerung . . . . .	35
4.5.1	Latschenkiefer (pinus mugo L.) . . . . .	35
4.5.2	Teebaum (melaleuca alternifolia L.) . . . . .	40
4.5.3	Zitrone (citrus limonum L.) . . . . .	44
4.5.4	Lavendel (lavandula officinalis L.) . . . . .	48
4.5.5	Pfefferminze (mentha piperita L.) . . . . .	52
4.6	Sorten- und Erntevergleich . . . . .	55
4.6.1	Klima . . . . .	55
4.6.2	Melisse . . . . .	55
4.6.3	Pfefferminze . . . . .	59
4.7	Belüftung . . . . .	60
4.8	Peroxidzerstörung . . . . .	61

<b>5 Diskussion</b>	<b>63</b>
5.1 Zusammensetzung und Gewinnung etherischer Öle . . . . .	63
5.2 Einzelölportraits . . . . .	64
5.3 Biozide-Pestizide-Pflanzenschutzmittel . . . . .	69
5.4 Methyleugenol . . . . .	75
5.5 Lagerungsversuche . . . . .	77
5.6 Zusammensetzung je nach Erntezeitpunkt und Sorte . . . . .	89
5.7 Schwermetalle/Kamille . . . . .	92
<b>6 Ausblick</b>	<b>94</b>
<b>7 Anhang</b>	<b>95</b>
7.1 Klimadaten . . . . .	95
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>97</b>

# Abbildungsverzeichnis

3.1	Versuchsaufbau Melisse . . . . .	12
3.2	Versuchsaufbau Pfefferminze . . . . .	12
3.3	Karate mit Zeon® Technologie . . . . .	13
3.4	Ortiva . . . . .	14
3.5	Versuchsaufbau Belüftung . . . . .	21
4.1	Zusammensetzung Melissenöl . . . . .	29
4.2	Zusammensetzung Pfefferminzöl Teil 1 . . . . .	31
4.3	Zusammensetzung Pfefferminzöl Teil 2 . . . . .	31
4.4	Peroxidzahlen Latschenkiefer Teil 1 . . . . .	36
4.5	Peroxidzahlen Latschenkiefer Teil 2 . . . . .	36
4.6	Peroxidzahlen Teebaum Teil 1 . . . . .	40
4.7	Peroxidzahlen Teebaum Teil 2 . . . . .	41
4.8	Peroxidzahlen Zitronenöl Teil 1 . . . . .	44
4.9	Peroxidzahlen Zitronenöl Teil 2 . . . . .	45
4.10	Peroxidzahlen Lavendelöl Teil 1 . . . . .	48
4.11	Peroxidzahlen Lavendelöl Teil 2 . . . . .	49
4.12	Sortenvergleich Mo33 . . . . .	55
4.13	Erntevergleich Mo33-03/04 . . . . .	56
4.14	Sortenvergleich Mo27 . . . . .	57
4.15	Erntevergleich Mo27-03/04 . . . . .	58
4.16	Erntevergleich Mp 29 A . . . . .	59
4.17	Erntevergleich Mp 29 B . . . . .	59
5.1	Methyleugenol . . . . .	75
5.2	Mechanismus der Autoxidation . . . . .	78
5.3	POZ-Bildung . . . . .	78
5.4	Zeitlicher Verlauf der Peroxidzahl bei Temperierung von fetten Ölen . . . . .	79
5.5	Mögliche Wege des Terpinen-4-ol Abbaus . . . . .	84
5.6	Photooxidation von $\alpha$ -Terpinen . . . . .	85

5.7	$\alpha$ -Terpinen, $\gamma$ -Terpinen, Terpinolen . . . . .	86
7.1	Temperatur . . . . .	95
7.2	Sonnenschein . . . . .	96
7.3	Niederschlag . . . . .	96



# Tabellenverzeichnis

3.1	Standards . . . . .	8
3.2	Untersuchungsmaterial Methyleugenol . . . . .	16
3.3	Untersuchungsmaterial Lagerung . . . . .	19
3.4	Untersuchungsmaterial Belüftung . . . . .	21
3.5	Untersuchungsmaterial Peroxidzerstörung . . . . .	22
4.1	Kovats Indices Latschenkieferöl . . . . .	25
4.2	Kovats Indices Teebaumöl . . . . .	26
4.3	Kovats Indices Melissenöl . . . . .	26
4.4	Kovats Indices Zitronenöl . . . . .	27
4.5	Kovats Indices Lavendelöl . . . . .	27
4.6	Kovats Indices Pfefferminzöl . . . . .	28
4.7	Melisse Verrechnung . . . . .	30
4.8	Pfefferminze Verrechnung . . . . .	31
4.9	Methyleugenolgehalte in Massen-% und Flächen-% . . . . .	33
4.10	Peroxidzahlen Latschenkieferöl . . . . .	35
4.11	Zusammensetzung Latschenkieferöl zu Versuchsbeginn . . . . .	38
4.12	Latschenkieferöl Änderungen in % . . . . .	39
4.13	Peroxidzahlen Teebaumöl . . . . .	40
4.14	Zusammensetzung Teebaumöl zu Versuchsbeginn . . . . .	42
4.15	Teebaumöl Änderungen in % . . . . .	43
4.16	Peroxidzahlen Zitronenöl . . . . .	44
4.17	Zusammensetzung Zitronenöl zu Versuchsbeginn . . . . .	46
4.18	Zitronenöl Änderungen in % . . . . .	47
4.19	Peroxidzahlen Lavendelöl . . . . .	48
4.20	Zusammensetzung Lavendelöl zu Versuchsbeginn . . . . .	50
4.21	Lavendelöl Änderungen in % . . . . .	51
4.22	Peroxidzahlen Pfefferminzöl . . . . .	52
4.23	Zusammensetzung Pfefferminzöl zu Versuchsbeginn . . . . .	53
4.24	Pfefferminzöl Änderungen in % . . . . .	54
4.25	Peroxidzahlen Belüftung . . . . .	60

4.26	Ergebnisse Peroxidzerstörung Tag 1 . . . . .	61
4.27	Ergebnisse Peroxidzerstörung Tag 2 . . . . .	61
4.28	Peroxidzerstörung Teebaum GC . . . . .	62
5.1	Reihenfolge der Anreicherung einiger Insektizide im etherischen Öl . . . . .	73

# Kapitel 1

## Zusammenfassung - Abstract

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Qualitätssicherung von ätherischen Ölen in Bezug auf die Verwendung von Pflanzenschutzmitteln beim Heilpflanzenanbau, den Gehalt an Methyleugenol, die Bildung von Peroxiden, die Verwendung unterschiedlicher Pflanzensorten und in Bezug auf die klimatischen Verhältnisse beim Anbau der Pflanzen.

Um herauszufinden, ob die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln beim Anbau von Heilkräutern und Gewürzpflanzen, die für die Produktion von ätherischen Ölen gedacht sind, Einfluss auf die Ölzusammensetzung hat, wurden Melissen und Pfefferminzpflanzen angebaut und jeweils mit einem Insektizid und einem Fungizid behandelt. In den aus ihnen gewonnenen Ölen konnte keine Veränderung der qualitativen Zusammensetzung im Vergleich zu dem aus den unbehandelten Pflanzen gewonnenen Öl nachgewiesen werden. Die quantitative Zusammensetzung veränderte sich jedoch bei einzelnen Inhaltsstoffen signifikant.

Es konnten weder im Melissen- noch im Pfefferminzöl Rückstände der Pflanzenschutzmittel nachgewiesen werden.

In der Kosmetik-Verordnung sind Höchstmengen für Methyleugenol festgelegt. Daher wurden 80 Öle auf Methyleugenol untersucht und das Methyleugenol - soweit im Öl enthalten - quantifiziert. Die Ergebnisse dienen als Berechnungsgrundlage für Anwender von ätherischen Ölen.

Peroxide gelten als allergieauslösend und sind aufgrund des Anwendungsgebietes der ätherischen Öle hier unerwünscht. Es wurden Lagerungsversuche mit fünf verschiedenen Ölen durchgeführt und nach 10, 20, 40, 80 und 160 Tagen die Peroxidzahl gemessen, sowie die Hauptinhaltsstoffe des jeweiligen Öls bestimmt. Ausserdem wurde untersucht, wie sich die POZ beim Belüften von Ölen verhält und inwieweit man sie mittels Schwermetallen senken kann.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Peroxidzahl bei vier der fünf getesteten Öle bis zu einem Maximum ansteigt und danach wieder sinkt.

Beeinflusst wird die Peroxidbildung hauptsächlich durch die Zusammensetzung des Öls und die Sauerstoffzufuhr. Die Zusammensetzung der Öle änderte sich im Verlauf der Lagerung auch wenn keine Peroxidbildung im Öl stattfand.

Weitere Aspekte, die die Qualität eines Öls beeinflussen, sind die Bedingungen beim Anbau der Pflanze und die Pflanze selbst. Unterschiedliche Eigenschaften ergeben sich hier durch die spezifischen Gegebenheiten der jeweiligen Produktionsgebiete. Es wurden Melissen- und Pfefferminzpflanzen den Jahren 2003 und 2004 angebaut und das daraus gewonnene Öl jeweils zu mehreren Zeitpunkten während des Jahres untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich die Zusammensetzung des Öls einer Pflanzensorte abhängig von den klimatischen Bedingungen (hier: 2003 und 2004) verändert.

The present paper is about the quality assurance of essential oils in relation to the application of pesticides while growing the plants, to the content of Methyleugenol, to the formation of peroxides, to the use of different sorts of plants and to the climate when growing the plants.

Peppermint and melissa were cultivated and each treated with an insecticide and a fungicide, to find out if the application of pesticides which are used while growing the plants has an effect on the composition of the essential oil. In the essential oils distilled from these plants, a change of the qualitative oil composition could not be detected. But the quantitative oil composition changed significantly. Residues of the pesticides could be detected neither in peppermint oil nor in melissa oil.

The german cosmetics regulation gives maximum quantities for the content of methyleugenol. Therefore 80 essential oils were analysed and the methyleugenol quantified.

Peroxides are unwanted in essential oils because they seem to be allergenic. Storage experiments with 5 different essential oils were made and the peroxide value and the qualitative and quantitative composition of these oils have been determined after 10, 20, 40, 80, and 160 days. Furthermore it was analysed what happens to the peroxide value during the ventilation of an oil and if it is possible to lower the peroxide value by heavy metals. The results show that the peroxide value in 4 of the 5 tested oils increases until a maximum after 80 days und decreases afterwards. The peroxide formation is mainly affected by the composition of the essential oil and the oxygen supply. The composition of the essential oils changes during storage even when there was no measurable peroxide value.

The quality of an essential oil is also affected by the growing conditions and the plant itself. Peppermint and melissa were grown in the years 2003 and 2004 and it could be approved that the composition of an essential oil depends on the climatic conditions.

# Kapitel 2

## Einleitung und Problemstellung

Aromatisch duftende Pflanzenstoffe und Essenzen werden seit langer Zeit zu Heilzwecken eingesetzt. So wurden zum Beispiel Räucherungen mit getrockneten Pflanzen, Harzen, Früchten und Rinden in fast allen Kulturen des Altertums zur Reinigung, als Opfer für die Götter und auch zur Behandlung von Krankheiten durchgeführt. Duftende Salben aus zerstampften Blüten dienten kosmetischen Zwecken und der Linderung diverser Beschwerden. Die Destillation von Terpentin (Balsamum Terebinthinae, Kiefernharz), Zedern und Zimt war bereits im alten Ägypten bekannt. So stellten ägyptische Priester Räucherkerzen, Salben, Pflaster, Zäpfchen und Pulver her und verwendeten zur Einbalsamierung der Toten etherische Öle. Räucherungen und der Einsatz duftender Pflanzenessenzen zu Heilzwecken sind auch von den alten Hebräern, Sumerern, Assyrern und Chinesen bekannt. Auch im altindischen Ayurveda sind bereits medizinische Anwendungen mit etherischen Ölen angeführt.

Zur Zeit der Antike erlebte der Gebrauch aromatischer Stoffe bei Arabern, Griechen und Römern einen enormen Aufschwung. Neben beinahe verschwundungssüchtiger Anwendung in Form von Parfüms, duftenden Körperölen und diversen Kosmetika wurden etherische Öle bereits sehr gezielt in der Medizin eingesetzt. Es existieren eine ganze Reihe von Abhandlungen aus dieser Epoche, in der verschiedenen Duftstoffen spezifische Heilwirkungen zugesprochen werden, unter anderem Werke von Dioscurides, die fast 1000 Jahre lang Allgemeingültigkeit in der westlichen Medizin besaßen. Selbst Hippokrates wies in seinen Schriften ausdrücklich auf den medizinischen Wert von Räucherungen und Kräuterdämpfen hin. Der persische Arzt und Alchemist Avicenna (980-1037) entwickelte das damals bekannte Herstellungsverfahren für Pflanzenessenzen weiter und ermöglichte dadurch die Gewinnung des reinen etherischen Öls.

Der technische Prozess der Destillation war nicht die Erfindung einer einzelnen Person, sondern entwickelte sich in einem Zeitraum von rund 100 Jahren. Avicenna schrieb ausführlich über die Heilwirkungen verschiedener etherischer Öle und verfaßte annähernd 100 Bücher, darunter den „Kanon der Medizin“ und das „Kleinere Lehrgedicht der Medizin“. Beide blieben über 500 Jahre lang die führenden Werke der Medizin. Einer derer, die der Anwendung duftender Pflanzenstoffe zu Heilzwecken zu großer Popularität verhelfen, war der englische Arzt und Astrologe Nicholas Culpeper (1614 - 1654). Mit seinen Veröffentlichungen über die heilenden und stimulierenden Eigenschaften von Kräutern und Pflanzenessenzen beeinflusste er viele Alchemisten, Heiler und Ärzte Europas. Anfang dieses Jahrhunderts begann der französische Chemiker René-Maurice Gattefossé mit Parfüms und Kosmetika zu experimentieren. Er beschäftigte sich dabei intensiv mit den Pflanzenessenzen und nannte seine Erkenntnisse der Heilwirkungen Aromatherapie. Mit diesem Begriff, den er 1936 als Titel für ein Buch verwendete, gab er der Behandlung mit duftenden Pflanzenstoffen die heute übliche Bezeichnung. Inspiriert durch Gattefosses Veröffentlichungen kurierte der Militärchirurg Jean Valnet Kriegsverletzungen während des zweiten Weltkrieges mit etherischen Ölen. Nach Kriegsende fing er an, in seiner Arztpraxis Patienten nur noch mit etherischen Ölen und Kräutern zu behandeln. Seine Heilerfolge gaben ihm recht. Nach Veröffentlichung seines Werkes „Aromatherapie: Traitement des Maladies par les essences des Plantes“, das ihm weltweite Anerkennung brachte, begann er Kollegen in der Aromatherapie auszubilden [171], [170], [3], [52], [78], [158].

Aus dem Anwendungsbereich der etherischen Öle als Therapeutika und Kosmetika (innerlich und äusserlich) ergeben sich besondere Anforderungen an die Qualität der Öle. Der Begriff Qualität ist kein absoluter Wert sondern vielmehr die Summe von Eigenschaften, welche die Bedürfnisse und Erwartungen der Kunden befriedigen sowie das Einhalten von vereinbarten Standards und Normen [158]. In Deutschland sind diese Standards und Normen teilweise in Gesetzen festgelegt (Gesetz zur Neuordnung des Lebensmittel- und Futtermittelrechtes = LFG, Kosmetik Verordnung = KosmetikV, PflanzenschutzmittelHöchstmengen Verordnung = PflanzenschutzmittelHöchstmengenV, Deutsches Arzneibuch = DAB, Europäisches Arzneibuch = Ph.Eur). Ausserdem verpflichtet sich der Hersteller zur GMP (Good Manufacturing Practice).

- Pflanzenschutzmittel (PSM)

Pflanzenschutzmittel werden zum Schutz der Pflanze vor Schädlingen, Krankheiten und Konkurrenzpflanzen (Unkraut) eingesetzt. Sie erleichtern den Anbau von Heil- und Gewürzpflanzen und sichern den Ertrag. Nach deutschem Recht sind einige PSM für den Anbau von Heil- und Gewürzpflanzen zugelassen, die Anwendungsbedingungen werden vom Inverkehrbringer geliefert. Werden diese befolgt, das heisst die Spritzmenge und Konzentration der Spritzbrühe, sowie die jeweiligen Wartezeiten bis zur Ernte, sollten keine Rückstände in den Pflanzen und folglich auch nicht in den daraus hergestellten etherischen Ölen gefunden werden.

Es bleibt jedoch zu klären, inwieweit das verwendete PSM während des Verbleibs auf bzw. in der Pflanze in dort ablaufende Stoffwechselprozesse eingreift. Ob sich dadurch die Zusammensetzung des etherischen Öles ändert soll in dieser Arbeit am Beispiel von Melissen- und Pfefferminzpflanzen untersucht werden.
- Methyleugenol

Nach einer Stellungnahme des Bundesinstitutes für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin [131] sind Safrol, Methyleugenol und Estragol angeblich als genotoxische Kanzerogene anzusehen. Um die Exposition der Verbraucher mit diesen Substanzen möglichst niedrig zu halten wurden Höchstmengen festgelegt. Da jedoch der Methyleugenolgehalt einzelner Öle nicht bekannt ist, war es nötig eine Reihe von Ölen auf ihren Gehalt an Methyleugenol zu untersuchen. Die Analysenwerte dienen als Berechnungsgrundlage für Mischungen. Da es in der Analytik von etherischen Ölen üblich ist, mit „Flächenprozent“ zu „quantifizieren“, ist es nötig diese Untersuchungen mittels internem Standard mit dem Ziel durchzuführen, den Gehalt an Methyleugenol in mg pro kg Öl anzugeben.



- Peroxide

Peroxide sind bekannt für ihre hautreizende, allergene und je nach Molekül sogar mutagene und cancerogene Wirkung. Aus der Forschung ist bekannt, dass oxidativer Stress ein Auslöser für Krebs sein kann und dieser Stress wiederum oft durch Peroxide verursacht wird.

Daher begann die Kosmetische Industrie die Peroxidzahl (POZ) der fetten Öle zu überprüfen. Bei etherischen Ölen spielte sie jedoch bisher keine Rolle [49]. Es gibt keine gesetzliche Vorgabe in Bezug auf die Höhe der POZ in etherischen Ölen. Da die etherischen Öle jedoch hauptsächlich in der Kosmetik und Lebensmittelindustrie verwendet werden, muss eine einwandfreie Qualität, das heißt auch eine niedrige POZ gewährleistet sein.

In der folgenden Arbeit soll geklärt werden, wie schnell sich Peroxide in Ölen bilden und welche Faktoren die Bildung beeinflussen können. Ausserdem soll geklärt werden, ob eine Zerstörung der Peroxide möglich ist.

- Unterschiedliche Zusammensetzung je nach Erntezeitpunkt und Sorte

Weitere Aspekte die die Qualität eines Öls beeinflussen sind die Bedingungen beim Anbau der Pflanze sowie die Pflanzensorte. Unterschiedliche Qualität ergibt sich hier durch die spezifischen Gegebenheiten der unterschiedlichen Produktionsgebiete (Bodenbeschaffenheit, klimatische Bedingungen, Tageslänge etc.) und die Art der Pflanze (Chemotyp) [158].

Im folgenden soll gezeigt werden, dass die Zusammensetzung eines Öls je nach Erntezeitpunkt variiert und inwieweit klimatische Bedingungen die Ölzusammensetzung beeinflussen.

# Kapitel 3

## Experimentelles

### 3.1 Gaschromatographie

#### 3.1.1 Geräte

##### GC-FID

HP 5890 series II

Hewlett Packard, Böblingen

##### GC-MS

Varian 3900

Varian, Darmstadt

Varian Saturn 2100T

Varian, Darmstadt

##### Analysenwaage

Sartorius BP 210D

Sartorius AG, Göttingen

#### 3.1.2 Säulen

##### polare Säule

Zebtron ZB WAX

Phenomenex, Aschaffenburg

ZB-Wax, 30m x 0,32mm ID 0,25 $\mu$ m

##### unpolare Säule

Varian Factor Four Capillary Column

Varian, Darmstadt

VF-5ms, 30m x 0,25mm ID DF 0,25 $\mu$ m

#### 3.1.3 Software

HP Chemstation

Copyright Agilent Technologies 1990-2000

Varian

Varian, Darmstadt

### 3.1.4 Analysenbedingungen

#### GC-MS

Injektor T	220°C
Transferline T	240°C
Trägergas	He 5.5, Messer Griesheim GmbH
Splitverhältnis	1/80
Trägergasgeschwindigkeit	1ml/min
Ionisierungsmethode	EI

#### GC-FID

InjektorT	220°C
Detektor T	220°C
Trägergas	He 5.0, Messer Griesheim GmbH
Make up Gas	N <sub>2</sub>
Splitverhältnis	1/80
Trägergasgeschwindigkeit	1ml/min
Brenngase FID	synthetische Luft, H <sub>2</sub>

### 3.1.5 Temperaturprogramme

#### Methyleugenol

46°C

3°C/min

200°C - 3min

#### Latschenkiefer

45°C - 10min

10°C/min

150°C - 8min

#### Melisse

60°C - 3min

5°C/min

90°C - 1min

1°/min

120°C - 5min

10°C/min

200°C - 5min

#### Teebaum

45°C - 5min

3°C/min

74°C - 1min

5°C/min

111°C - 8min

10°C/min

160°C - 1min

Zitrone

45°C - 12min

5°C/min

65°C - 1min

20°C/min

120°C - 1min

3°C/min

140°C - 3min

Pfefferminze

45°C - 3min

3°C/min

70°C - 2min

5°C/min

90°C - 1min

2°C/min

122°C - 2min

Lavendel

45°C - 12min

5°C/min

65°C - 1min

20°C/min

120°C - 1min

3°C/min

140°C - 3min

GC-MS

50°C - 3min

3°C/min

220°C - 10min

### 3.1.6 Chemikalien

Dichlormethan  
Standards

Merck, Darmstadt  
siehe Tabelle

Tabelle 3.1: Standards

Substanz	Reinheit	Firma, Ort
L-Borneol	zur Synthese	Merck, Darmstadt
L-Bornylacetat	zur Synthese	Merck, Darmstadt
Camphen	95%	Aldrich, Steinheim
$\delta$ -3-Caren	puriss.	Fluka, CH - Buchs
1,8-Cineol	99%	EGA - Chemie, Heidenheim
p-Cymen	99%	EGA - Chemie, Heidenheim
D, L-Campher	95%	Merck, Darmstadt
Citral, cis + trans	95%	Avocado Research Chemicals Heysham
Citronellal	$\sim$ 90%	Merck, Darmstadt
(S)-(-)-b-Citronellol	99%	Aldrich, Steinheim
Caryophyllenoxid	95%	Aldrich, Steinheim
Eugenol	98%	Aldrich, Steinheim
Geranylacetat	98%	Aldrich, Steinheim
Geraniol	97%	Aldrich, Steinheim
Germacren D	40%	R.C.Treant & Co. Ltd. Bury St. Edmunds
$\alpha$ -Humulen	Rotichrom ®	Roth, Karlsruhe
Isomenthon	Rotichrom ®	Roth, Karlsruhe
Isomenthol	99%	Aldrich, Steinheim
R-(+)-Limonen	97%	Aldrich, Steinheim
trans Linalooloxid	95%	Haarmann & Reimer Holzminden
(+/-)-Linalool	95%	Fluka, CH - Buchs
Linalylacetat	95%	Merck, Darmstadt
Myrcen	$\sim$ 90%	Fluka, CH - Buchs
Menthon	$\sim$ 97%	Merck Darmstadt
Menthofuran	Rotichrom ®	Roth, Karlsruhe
L-Menthylacetat	98%	Aldrich, Steinheim
Menthol	99%	Merck, Darmstadt
Methyleugenol	zur Synthese	Merck, Darmstadt
6-Methyl-5-hepten-2-on	98%	Merck-Schuchhardt Hohenbrunn
Nerylacetat	98%	Aldrich, Steinheim
Nerol	Rotichrom ®	Roth, Karlsruhe
(-)-Neomenthol	99%	Fluka, CH - Buchs

$\beta$ -Ocimen	97%	Aldrich, Steinheim
1-Octen-3-ol	98%	Aldrich, Steinheim
$\alpha$ -Pinen	98%	Aldrich, Steinheim
R-(+)-Pulegon	techn. 85%	Aldrich, Steinheim
R-(-)- $\alpha$ Phellandren	95%	Fluka, CH - Buchs
$\beta$ -Pinen	97%	Aldrich, Steinheim
Sabinen	Rotichrom ®	Roth, Karlsruhe
Terpinen-4-ol	96%	Aldrich, Steinheim
$\alpha$ -Terpineol	98%	Merck, Darmstadt
$\gamma$ -Terpinen	98%	Aldrich Steinheim
$\alpha$ -Terpinen	Rotichrom ®	Roth, Karlsruhe
Terpinolen	Rotichrom ®	Roth, Karlsruhe
Tetradecan	99%	Fluka, CH - Buchs

### 3.1.7 Berechnungen

Kovats Indices [129]

Das Indexprinzip nach Kovats stellt ein Identifizierungsprinzip dar, mit dem man durch Inkrementbildung unter Umständen bestimmte Stoffgruppen aus Chromatogrammen identifizieren kann. Das Prinzip beruht auf einer Einteilung der zu bestimmenden Substanzen in die Retentionsreihe von isotherm chromatographierten unverzweigten n-Alkanen. Dazu ist es wichtig zu wissen, zwischen welchen Alkanen die betroffenen Substanz eluiert wird. Zur Berechnung des Kovatsindexes werden die Nettoretentionszeiten ( $t_N$ ) der Substanz benötigt. Der Kovatsindex berechnet sich aus

$$I = 100 \cdot C + 100 \cdot \frac{\log(t_N)x - \log(t_N)c}{\log(t_N)c + 1 - \log(t_N)c} \quad (3.1)$$

I	Kovats Index
C	Kohlenstoffzahl des Alkans <i>vor</i> der Probensubstanz x
$\log(t_N)x$	Logarithmus der $t_N$ der Probensubstanz x
$\log(t_N)c+1$	Logarithmus der $t_N$ des Alkans nach dem Probenpeak
$\log(t_N)c$	Logarithmus der $t_N$ des Alkans vor dem Probenpeak

Quantifizierung mittels Internem Standard [129]

### 1. Berechnung des Methodenfaktors

$$f(\text{Methode}) = \frac{A(\text{St}) \cdot m(\text{Ko})}{A(\text{Ko}) \cdot m(\text{St})} \quad (3.2)$$

A (St)	Peakfläche des Standards
A (Ko)	Peakfläche der Komponente
m (St)	Masse des Standards
m (Ko)	Masse der Komponente

### 2. Berechnung des Massenanteils des Probenkomponente

$$w(\text{Ko}) = \frac{f(\text{Methode}) \cdot A(\text{Ko}) \cdot m(\text{St}) \cdot 100}{A(\text{St}) \cdot m(\text{Probe})} \quad (3.3)$$

w (Ko)	Massenanteil der Probenkomponente
A (St)	Peakfläche des Standards
A (Ko)	Peakfläche der Komponente
m (St)	Masse des Standards
m (Probe)	Masse der Probe

## 3.2 Peroxidzahl

Die Peroxidzahl (POZ) ist ein Mass für den peroxidisch gebundenen Sauerstoff. Sie bezeichnet die erfassbare Menge an aktivem Sauerstoff, die in 1 kg Probe enthalten ist, und wird in 1/8 mmol/kg angegeben. Durch Multiplikation der POZ mit der Äquivalentmasse der Sauerstoffes (=8) erhält man die mg aktiven Sauerstoff je kg Probe [128].

### 3.2.1 Geräte

Titroprocessor 672	Metrohm, Herisau
Dosimat E 655 mit Magnetprüher E 649	Metrohm, Herisau
Titriergesäß EA 6.1415.220	Metrohm, Herisau
Bezugselektrode Ag/AgCl/3M KCl 6.0726.100	Metrohm, Herisau
Messelektrode Platinstab EA 202	Metrohm, Herisau

### 3.2.2 Methode

Bestimmung der Peroxidzahl:

In einen 250ml Erlenmeyerkolbe mit Schliffstopfen werden ca. 1 g Substanz eingewogen und in 30ml einer Mischung aus 2 Volumenteil Chloroform und 3 Volumenteil Essigsäure (98 %) unter Umschütteln gelöst. Die Lösung wird nach Zugabe von 0,5ml gesättigter Kaliumchlorid-Lösung genau 1 min lang geschüttelt, dann mit 30 ml dest. Wasser versetzt und mit Natriumthiosulfatlösung [0,01 mol/l] titriert. Der Endpunkt wird elektrochemisch (potentiometrisch) bestimmt. Unter gleichen Bedingungen wird ein Blindversuch durchgeführt. Hierfür dürfen höchstens 0,1 ml Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )-lösung [0,01 mol/l] verbraucht werden. Die Peroxidzahl berechnet man nach

$$POZ = \frac{(a - b) \cdot N}{E} \cdot 1000 \quad (3.4)$$

POZ	Peroxidzahl
a	Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Masslsg. im Hauptversuch [ml]
b	Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Masslsg. im Blindversuch [ml]
N	Titer der verwendeten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Masslsg. [mol/l]
E	Einwaage [g]

### 3.2.3 Chemikalien

Chloroform p.A.	Merck, Darmstadt
Essigsäure (Eisessig)100%	Merck, Darmstadt
Kaliumiodid reinst	Merck, Darmstadt



### 3.3 Pflanzenschutzmittel

#### 3.3.1 Versuchsaufbau

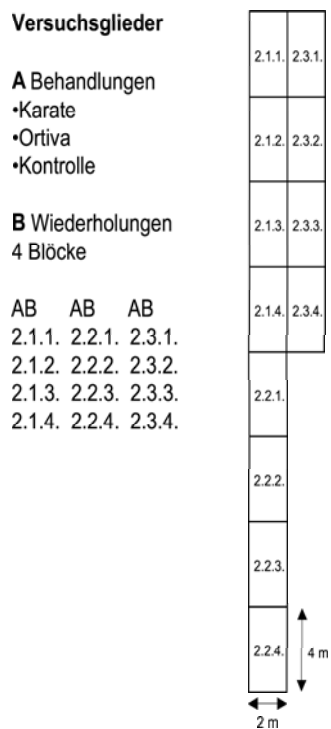


Abbildung 3.1: Versuchsaufbau Melisse



Abbildung 3.2: Versuchsaufbau Pfefferminze

Für den Feldversuch wurden sowohl von der Melisse als auch von der Pfefferminze jeweils 3 Versuchsglieder (VG) festgelegt: VG 1 wurde mit dem Insektizid Karate mit Zeon® Technologie behandelt, VG 2 mit dem Fungizid Ortiva, VG 3 blieb unbehandelt. Von jedem VG wurden 4 Wiederholungen angelegt um die Ergebnisse statistisch verrechnen zu können.

### 3.3.2 Wasserdampfdestillation

Jede Wiederholung wurde separat geerntet und die Kräuter in einer Schneidemaschine zerkleinert. Sofort danach wurden die ungetrockneten, frischen Kräuter in der Apparatur nach U.Bomme, Freising [59][60] wasserdampfdestilliert, die Destillationsdauer pro Wiederholung betrug 30 min. Danach wurde jede Wiederholung einzeln in Gläschen abgefüllt und mit Argon überschichtet.

### 3.3.3 Chemikalien/Untersuchungsmaterial

#### Pestizide

Insektizid: Karate mit Zeon® Technologie

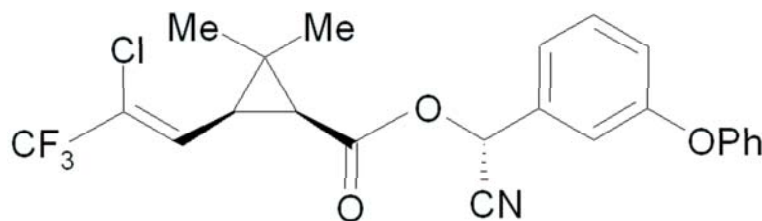


Abbildung 3.3: Karate mit Zeon® Technologie

Zulassungsinhaber: Syngenta Agro GmbH, D - Maintal

Chemische Charakterisierung: 100g/l Lambda Cyhalothrin (alpha-Cyano-3-phenoxybenzyl-3-(2-chlor-3,3,3-trifluorprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanocarboxylat) als Mikrokapseln in wässriger Lösung. Der in Karate mit Zeon® Technologie enthaltene Wirkstoff  $\lambda$ -Cyhalothrin gehört zu den synthetischen Pyrethroiden. Es entwickelt eine starke Fraß- und Kontaktwirkung, die nach der Anwendung sehr schnell einsetzt. Der Wirkstoff wird nicht systemisch in die Pflanze verlagert.

Aufwandmenge laut Hersteller[156]:

Spritzbrühe 600l/ha

Spritzmittel 0,075l/ha

Spritzdatum Melisse: 19.06.03

Spritzdatum Pfefferminze: 8.07.03 und 21.07.03

Fungizid: Ortiva

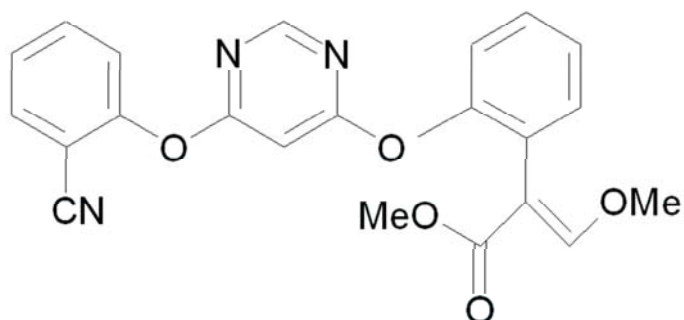


Abbildung 3.4: Ortiva

Zulassungsinhaber: Syngenta Agro GmbH, D - Maintal

Chemische Charakterisierung: 250g/l Azoxystrobin als wässriges Suspensionskonzentrat

Ortiva enthält den Wirkstoff Azoxystrobin, der zur chemischen Gruppe der  $\beta$ -Methoxyacrylate (Strobilinderivate) gehört. Azoxystrobin hat in Pflanzen systemische und translaminare Eigenschaften: es hemmt den Elektronentransport in der Mitochondrienatmung der Schadpilze.

Aufwandmenge laut Hersteller [157]:

Spritzbrühe 600l/ha

Spritzmittel 0,5l/ha

Spritzdatum Melisse: 19.06.03

Spritzdatum Pfefferminze: 8.07.03 und 21.07.03

### Pflanzenmaterial

Melisse	melissa officinalis Mo27 (Citronellal Typ), Georg Effner
Pfefferminze	mentha piperita MP29, Georg Effner
Versuchsort	84329 Wurmansquick.
Pflanzzeitpunkt Melisse	April 2003
Pflanzzeitpunkt Pfefferminze	Mai 2003

### 3.3.4 Analytik

Die einzelnen Ölproben wurden mit dem internen Standard (Pfefferminze-Tetradecan, Melisse-Hexadecan) in Messkolben eingewogen, mit Dichlormethan 1:100 verdünnt und gaschromatographisch untersucht. Es wurde von jeder Probe eine 4-fach Bestimmung durchgeführt. Die Berechnung des Massenanteils erfolgt nach 3.1.7.

## 3.4 Methyleugenol

### 3.4.1 Versuchsaufbau

Die einzelnen Ölproben wurden mit dem internen Standard eingewogen, verdünnt und analysiert. Flächen- und Massenprozent wurden ausgewertet. Es wurde jeweils eine 7-fach Bestimmung durchgeführt.

### 3.4.2 Analytik

Die einzelnen Ölproben wurden mit dem internem Standard (Tetradecan, bzw. Hexadecan) in Messkolben eingewogen, mit Dichlormethan 1:100 verdünnt und gaschromatographisch untersucht. Es wurde von jeder Probe eine 7-fach Bestimmung durchgeführt. Die Berechnung des Massenanteils erfolgt nach 3.1.7.

### 3.4.3 Nachweisgrenze - Bestimmungsgrenze

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wird der kritische Schwellenwert des Detektors bestimmt. Dazu werden Lösungen von Methyleugenol chromatographiert, die eine steigende Konzentration aufweisen. Trägt man die Signalmenge gegen die Masse an Substanz auf, ergibt sich eine Gerade mit der Gleichung:

$$\text{Signalmenge} = m \cdot \text{Stoffmenge} + b \quad (3.5)$$

Die Glieder  $m$  und  $b$  werden mittels linearer Regression berechnet [155]. Den sogenannten Peakschwellenwert erhält man, indem man noch grössere Verdünnungen chromatographiert. Die Verdünnung, bei der man den Methyleugenolpeak gerade noch einwandfrei erkennen kann ist der Peakschwellenwert. Die Nachweisgrenze berechnet man nach:

$$NWG = \frac{PSW - b}{m} \quad (3.6)$$

Die Bestimmungsgrenze berechnet man nach:

$$BG = NWG \cdot 3 \quad (3.7)$$

### 3.4.4 Untersuchungsmaterial Methyleugenol

Tabelle 3.2: Untersuchungsmaterial Methyleugenol

Etherisches Öl	Herkunft
Ackerminze ( <i>mentha arvensis</i> )	Nepal
Agarwood, Oud ( <i>aquilaria agallocha</i> )	Kambodscha
Anis, Samen ( <i>pimpinella anisum</i> )	Spanien
Basilikum ( <i>ocimum basilicum</i> )	Ägypten
Bayöl ( <i>pimenta racemosa</i> )	Karibik
Begamotte ( <i>citrus bergamia</i> )	Italien
Bitterorange ( <i>citrus aurantium ssp amara</i> )	Italien
Cajeput ( <i>melaleuca leucadendra cajeputi</i> )	Indonesien
Calophyllum ( <i>calophyllum inophyllum</i> )	Madagaskar
Cassia ( <i>cinnamomum cassia</i> )	China
Champaca absolute ( <i>michelia champaca</i> )	Indien
Cistrose ( <i>cistus ladaniferus</i> )	Iran
Dill, Samen ( <i>anethum graveolens</i> )	Frankreich

Douglasie ( <i>pseudotsuga menziesii</i> )	Herzegowina
Eucalyptus ( <i>eukalyptus citriodora</i> )	Brasilien
Eucalyptus ( <i>eukalyptus globulus</i> )	Australien
Fenchel süß ( <i>foeniculum vulgare dulce</i> )	Spanien
Fichte ( <i>abies sibirica</i> )	Sibirien
Grapefruit ( <i>citrus paradisi</i> )	Israel
Grapefruit extra ( <i>citrus paradisi</i> )	USA
Himalaya-Zeder ( <i>cedrus deodara</i> )	Indien
Immortelle ( <i>helichrysum italicum</i> )	Frankreich
Ingwer ( <i>zingiber officinalis</i> )	Indien
Jasmin grandiflorum ( <i>jasminum grandiflorum</i> )	Indien
Jasmin sambac ( <i>jasminum sambac</i> )	Indien
Kamille blau ( <i>matricaria chamomilla</i> )	Deutschland
Kamille römisch ( <i>anthesis nobilis</i> )	England
Kampher ( <i>cinnamomum camphora</i> )	China
Kardamom ( <i>elettaria cardamomum</i> )	Indien
Kiefernnael ( <i>pinus silvestris</i> )	Sibirien
Koriander, Samen ( <i>coriandrum sativum</i> )	Russland
Kreuzkümmel ( <i>cuminum cyminum</i> )	Indien
Latschenkiefer ( <i>pinus mugo</i> )	Sibirien
Lavandin ( <i>lavandula hybrida</i> )	Frankreich
Lavendel extra ( <i>lavandula officinalis</i> )	Frankreich
Lemongrass ( <i>cymbopogon flexuosus</i> )	Bhutan
Lorbeerblätter ( <i>laurus nobilis</i> )	Slowenien
Majoran ( <i>origanum majorana</i> )	Ägypten
Mandarine rot ( <i>citrus reticulata</i> )	Italien
Mandarine grün ( <i>citrus reticulata</i> )	Italien
Melissa ( <i>melissa officinalis</i> )	Deutschland
Muskatellersalbei ( <i>salvia sclarea</i> )	Frankreich
Muskatnuss ( <i>myristica fragrans</i> )	Indien
Myrrhe ( <i>commiphora molmol</i> )	Somalia
Myrte ( <i>myrtus communis</i> )	Tunesien
Nelke, Knospe ( <i>syz. ar. eug. caryphyllata</i> )	Indien
Neroli ( <i>citrus aurantium ssp. amara</i> )	Italien
Niaouli ( <i>melaleuca viridiflora</i> )	Madagaskar
Orange, süß ( <i>citrus sinensis</i> )	Italien
Palmarosa ( <i>cymbopogon martinii</i> )	Indien
Patchouli ( <i>pogostemon cablin</i> )	Indonesien

Penny Royal, Poleiminze ( <i>mentha pulegium</i> )	Marokko
Petit Grain ( <i>citrus aurantium</i> ssp. <i>amara</i> )	Paraguay
Pfeffer, schwarz ( <i>piper nigrum</i> )	Indien
Pfefferminze ( <i>mentha piperita</i> )	Frankreich)
Ravensara ( <i>ravensara aromatica</i> )	Madagaskar
Riesentanne ( <i>abies grandis</i> )	Herzegowina)
Rose, Destillat ( <i>rosa damascena</i> )	Bulgarien
Rose traditionell ( <i>rosa damascena</i> )	Bulgarien
Rose Extrakt ( <i>rosa damascena</i> )	Bulgarien
Rosengeranie ( <i>pelargonium graveolens</i> )	China
Rosenholz ( <i>aniba rosaeodora</i> )	Brasilien
Rosmarin ( <i>rosmarinus officinalis</i> )	Marokko
Salbei ( <i>salvia officinalis</i> )	Dalmatien
Sandelholz ( <i>santalum album</i> )	Indien
Spearmint ( <i>mentha spicata</i> )	USA
Teebaum ( <i>melaleuca alternifolia</i> )	Australien
Teebaum Wildwuchs ( <i>melaleuca alternifolia</i> )	Australien)
Thymian, rot ( <i>thymus vulgaris</i> c.t. <i>thymol</i> )	Spanien
Tuberose ( <i>polianthes tuberosa</i> )	Indien
Vetiver ( <i>vetiveria zizanioides</i> )	Indonesien
Wacholderbeere ( <i>juniperus communis</i> )	Kroatien
Weihrauch ( <i>boswellia sacra</i> )	Arabien
Weisstanne ( <i>abies alba</i> )	Herzegowina
Ylang-Ylang extra ( <i>cananga odorata</i> )	Madagaskar
Ysop ( <i>hyssopus officinalis</i> )	Slowenien
Zeder ( <i>cedrus atlantica</i> )	Marokko
Zimt ( <i>cinnamomum verum</i> )	SriLanka
Zitrone ( <i>citrus limonum</i> )	Spanien
Zypresse ( <i>cupressus sempervirens</i> )	Spanien

## 3.5 Lagerung

### 3.5.1 Versuchsaufbau

Standorte: Kühlschrank, Fenster, Labor  
 Zugaben: Argon, dest. Wasser (1ml)  
 Gefässe:  
 Braunglas (BG),  
 Weissglass (WG),  
 mit Tropfverschluss, V= 50ml Rosa Heinz GmbH, Farenzhausen  
 Plastik (PE) mit Drehverschluss, V= 50ml Merck, Darmstadt

#### Versuchsglieder

Fenster: BG, BG + Wasser, WG, WG + Wasser, WG + Argon  
 Labor: BG, BG + Wasser, WG, WG + Wasser, WG + Argon, Plastik  
 Kühlschrank: BG, WG  
 Ölvolumen: ca. 30ml, ca. 15ml (Plastikflasche)  
 Probennahme: Tag 0, 10, 20, 40, 80, 160.  
 Belüftung: jeweils an Tag der Probennahme  
 (nicht bei den mit Argon beschichteten)  
 Schütteln: jeweils am Tag der Probennahme nach der Belüftung für 1min  
 (nicht bei den mit Argon beschichteten)

### 3.5.2 Untersuchungsmaterial Lagerung

Für die Lagerungsversuche wurden gebräuchliche Öle unterschiedlicher Gruppen verwendet. Latschenkieferöl als Nadelöl, Zitronenöl als Zitrusöl und Pfefferminnzöl als Kräuteröl. Teebaum- und Lavendelöl wurden verwendet, weil diese in der Therapie am häufigsten Anwendung finden.

Tabelle 3.3: Untersuchungsmaterial Lagerung

Etherisches Öl	Herkunft
Latschenkiefer (pinus mugo)	Sibirien
Teebaum (melaleuca alternifolia)	Australien
Zitrone (citrus limonum)	Italien
Lavendel (lavandula officinalis)	Frankreich
Pfefferminze (mentha piperita)	Frankreich



### 3.5.3 Analytik

Die Öle wurden vor der Probennahme ca. 60min bei  $-18^{\circ}\text{C}$  gelagert. Die Peroxidzahl wurde nach 3.2 bestimmt. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die Standardabweichung der Methode wurde separat bestimmt.

Die einzelnen Ölproben wurden mit dem internem Standard (Tetradecan, bzw. Hexadecan) in Messkolben eingewogen, mit Dichlormethan 1:100 verdünnt und gaschromatographisch untersucht. Es wurde von jeder Probe eine 4-fach Bestimmung durchgeführt. Die Berechnung des Massenanteils erfolgt nach 3.1.7.

## 3.6 Sorten- und Erntevergleich

### 3.6.1 Versuchsaufbau

Versuchsort:	84329 Wurmansquick.
Pflanzzeitpunkt Melissen:	April 2003
Pflanzzeitpunkt Pfefferminze:	Mai 2003

Probennahme:

Mo33	Mai, Juni, August, September 2003 und Juni, September 2004
Mo27	Mai, Juni, Juli 2003 und Juli 2004
MP29	August 2003 und August 2004

### 3.6.2 Untersuchungsmaterial

Pflanzenmateriel wie unter 3.3.3. Zusätzlich die Melissensorte Mo33 (Citral-Typ).

### 3.6.3 Wasserdampfdestillation

Siehe unter 3.3.2.

### 3.6.4 Analytik

Siehe unter 3.3.4.

## 3.7 Belüftung

### 3.7.1 Versuchsaufbau

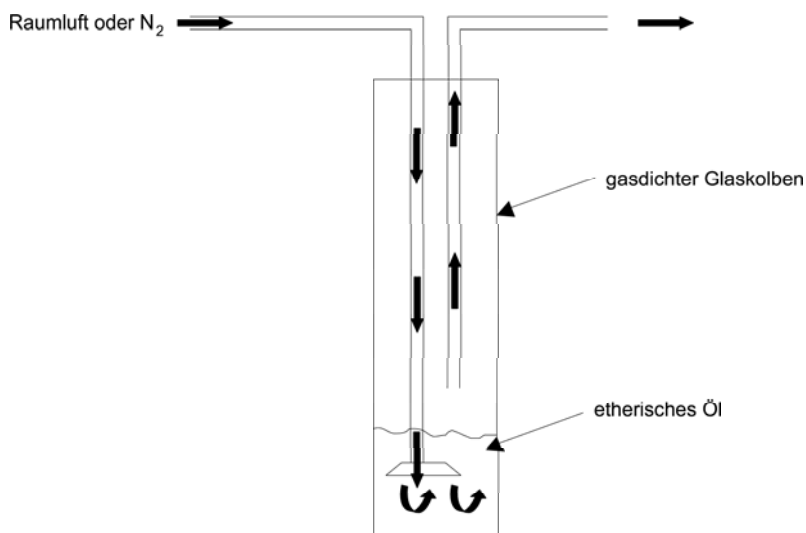


Abbildung 3.5: Versuchsaufbau Belüftung

Es wurden jeweils 30ml etherisches Öl in die Apparatur eingefüllt und mit Raumluft belüftet. Die Peroxidzahl wurde jeweils zu Versuchsbeginn und nach bestimmten Zeitabständen gemessen.

### 3.7.2 Untersuchungsmaterial

Tabelle 3.4: Untersuchungsmaterial Belüftung

Etherisches Öl	Herkunft
Latschenkiefer (pinus mugo)	Sibirien
Teebaum (melaleuca alternifolia)	Australien
Zitrone (citrus limonum)	Italien
Pfefferminze (mentha piperita)	Frankreich
Lavendel (lavandula officinalis)	Frankreich

### 3.7.3 Analytik

Siehe unter 3.3.4. Die Peroxidzahl wurde nach 3.2 bestimmt. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt.

## 3.8 Peroxidzerstörung

### 3.8.1 Versuchsaufbau

Für diesen Versuch werden Öle mit einer hohen Peroxidzahl benötigt. Von den vorhandenen Ölen sind dies Niaouli-, Teebaum- und Zypressenöl. In 10ml Schnappdeckelgläschen wurden je 5 ml Niaouli-, Teebaum- und Zypressenöl gefüllt. In je ein Niaouli-, Teebaum- und Zypressenöl-gläschen wurden ca 1 g Cu-Pulver und 2g Messingspäne gefüllt. Je ein Gläschen blieb als Vergleichsprobe unbehandelt. Zum Versuchsstart und nach 24 Stunden wurde die Peroxidzahl gemessen.

### 3.8.2 Untersuchungsmaterial

Tabelle 3.5: Untersuchungsmaterial Peroxidzerstörung

Etherisches Öl	Herkunft
Niaouli (pinus mugo)	Sibirien
Teebaum (melaleuca alternifolia)	Australien
Zypresse (citrus limonum)	Italien

Cu-Pulver  
Messingspäne

### 3.8.3 Analytik

Die Peroxidzahl wurde nach 3.2 bestimmt. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Das Teebaumöl wurde mit dem internen Standard (Hexadecan) in Messkolben eingewogen, mit Dichlormethan 1:100 verdünnt und gaschromatographisch untersucht. Die Berechnung des Massenanteils erfolgte nach 3.1.7. Der Versuch wurde an zwei verschiedenen Tagen als Doppelbestimmung durchgeführt.

## 3.9 Statistik

### 3.9.1 Allgemeine statistische Methoden

#### Standardabweichung

[129]

$$s = \sqrt{\frac{\sum(\chi_i - \chi)^2}{N - 1}} \quad (3.8)$$

s	Standardabweichung
$\chi_i$	Einzelwert
$\chi$	Mittelwert
N	Anzahl der Messungen

#### Variationskoeffizient

$$V(\%) = \frac{s \cdot 100}{\chi} \quad (3.9)$$

s	Standardabweichung
V	Variationskoeffizient (%)
$\chi$	Mittelwert

#### Streubereich der Einzelmessungen

$$S = \chi \pm t \cdot s \quad (3.10)$$

S	Streubereich der Einzelmessungen
$\chi$	Mittelwert
t	Student-t-Faktor (N,P)
s	Standardabweichung

#### Vertrauensbereich des Mittelwertes

$$VB = \chi \pm \frac{s \cdot t}{\sqrt{N}} \quad (3.11)$$

VB	Vertrauensbereich des Mittelwertes
$\bar{x}$	Mittelwert
t	Student-t-Faktor (N,P)
s	Standardabweichung
N	Anzahl der Messungen

### 3.9.2 SAS/SPSS

Die aus der Quantifizierung erhaltenen Werte wurden varianzanalytisch berechnet und mittels Tukey Test auf Signifikanzen überprüft. Die in den Ergebnistabellen angegebenen Buchstaben entsprechen signifikanten Unterschieden mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%. Werte die mit gleichen Buchstaben versehen sind unterscheiden sich nicht signifikant.

# Kapitel 4

## Ergebnisse

### 4.1 Gaschromatographie

#### 4.1.1 Kovats Indices (KI)

Latschenkiefer

Tabelle 4.1: Kovats Indices Latschenkieferöl

Substanz	KI polare Säule	KI unpolare Säule
$\alpha$ -Pinen	1020	941
Camphen	1050	952
$\beta$ -Pinen	1100	985
Myrcen	1175	992
$\delta$ -3-Caren	1154	1013
$\rho$ -Cymen	1270	1031
Limonen	1194	1036
Bornylacetat	1585	1289
$\beta$ -Caryophyllen	1595	1428
$\alpha$ -Humulen	1680	1452
$\alpha$ -Terpineol	1701	1199
Borneol	1679	1179
Germacren D	1726	1485

Teebaum

Tabelle 4.2: Kovats Indices Teebaumöl

Substanz	KI polare Säule	KI unpolare Säule
$\alpha$ -Pinen	1021	941
$\beta$ -Pinen	1100	985
Myrcen	1163	992
$\alpha$ -Phellandren	1168	1010
$\alpha$ -Terpinen	1177	1022
Limonen	1193	1036
1,8 Cineol	1200	1040
$\gamma$ -Terpinen	1243	1065
$\rho$ -Cymen	1268	1031
Terpinolen	1279	1089
Terpinen-4-ol	1597	1187
b $\beta$ -Caryophyllen	1686	1428
$\alpha$ -Terpineol	1694	1199

Melisse

Tabelle 4.3: Kovats Indices Melissenöl

Substanz	KI polare Säule	KI unpolare Säule
6-Methyl-5-hepten-2-on	1339	974
Linalool	1550	1098
Citronellal	1478	1153
Citronellol	1767	1228
Nerol	1795	1228
Neral	1671	1240
Geraniol	1845	1255
Geranial	1721	1270
Geranylacetat	1753	1383
$\beta$ -Caryophyllen	1580	1428
$\alpha$ -Humulen	1648	1454
Germacren D	1690	1485
Caryophyllenoxid	1948	1581

Zitronen

Tabelle 4.4: Kovats Indices Zitronenöl

Substanz	KI polare Säule	KI unpolare Säule
$\alpha$ -Pinen	1020	941
$\beta$ -Pinen	1212	985
Sabinen	1228	980
Myrcen	1278	992
Limonen	1300	1036
$\gamma$ -Terpinen	1363	1065
$\rho$ -Cymen	1383	1031
Terpinolen	1390	1089
Neral	1779	1240
Nerylacetat	1827	1361
Geranial	1834	1270
Geranylacetat	1857	1383
$\beta$ -Caryophyllen	1700	1428

Lavendel

Tabelle 4.5: Kovats Indices Lavendelöl

Substanz	KI polare Säule	KI unpolare Säule
$\alpha$ -Pinen	1011	941
Camphen	1053	952
$\beta$ -Pinen	1093	985
Myrcen	1169	992
1,8 Cineol	1200	1040
Linalool	1546	1101
Campher	1500	1156
Borneol	1700	1179
$\alpha$ -Terpineol	1692	1199
Geraniol	1846	1255
Nerylacetat	1724	1361
Geranylacetat	1749	1383
$\beta$ -Caryophyllen	1588	1428
Linalylacetat	1555	1253
Terpinen-4-ol	1600	1187



Pfefferminze

Tabelle 4.6: Kovats Indices Pfefferminzöl

Substanz	KI polare Säule	KI unpolare Säule
$\alpha$ -Pinen	1021	941
$\beta$ -Pinen	1100	985
Sabinen	1119	980
Myrcen	1167	992
Limonen	1193	1036
1,8 Cineol	11198	1040
$\gamma$ -Terpinen	1236	1065
Menthon	1449	1144
Menthofuran	1474	1150
Isomenthon	1476	1154
Linalool	1551	1101
Menthylacetat	1554	1292
$\beta$ -Caryophyllen	1577	1428
Neomenthol	1590	1163
Pulegon	1627	983
Menthol	1634	1170
Germacren D	1686	1485

**4.2 Peroxidzahl**

Standardabweichung s	0,006
Variationskoeffizient [%]	2,55
Vertrauensbereich des Mittelwertes	+/-0,006

Dies gilt für alle folgenden Ergebnisse der Peroxidzahl- Bestimmung.

## 4.3 Pflanzenschutzmittel

Klimadaten während des Feldversuches siehe unter 7.1.

### 4.3.1 Melisse

Erntetermin: 8.07.03

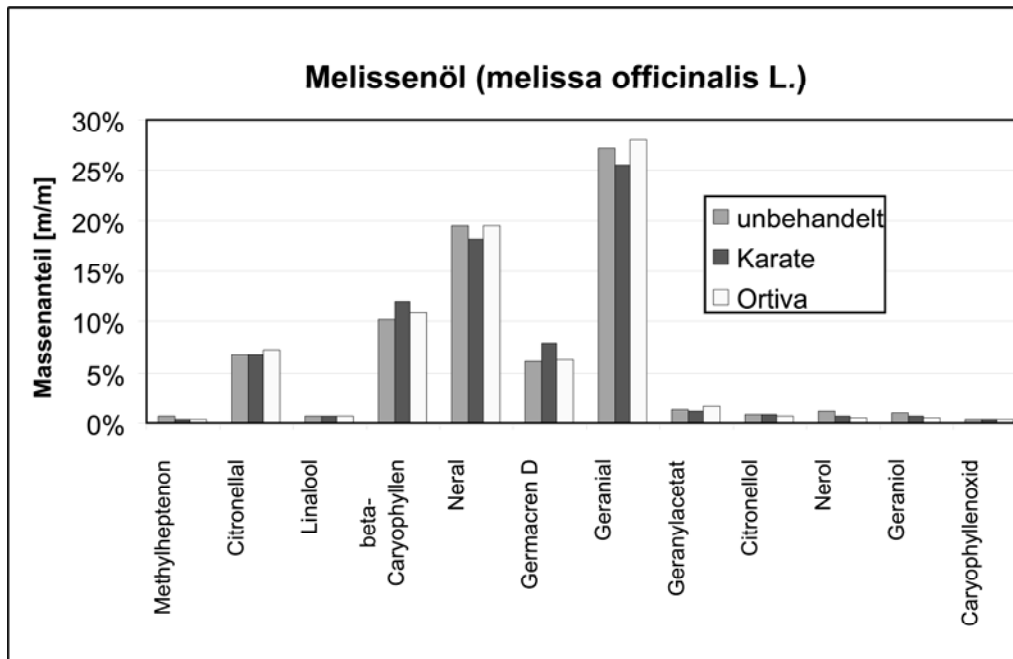


Abbildung 4.1: Zusammensetzung [% m/m] von Melissenöl

Tabelle 4.7: Ergebnisse der statistischen Verrechnung der Zusammensetzung des Melissenöls

Substanz	Varianzanalyse/ Irrtumswahrscheinlichkeit F-Wert (soll < 5)	unbehandelt		Fungizid		Insektizid		Variationskoeffizient (soll < 20)
Methylheptenon	1,56	0,58	<b>A</b>	0,41	<b>B</b>	0,41	<b>B</b>	32,47
Citronellal	20,17	6,77	<b>A</b>	7,22	<b>A</b>	6,73	<b>A</b>	10,52
Linalool	25,43	0,73	<b>A</b>	0,65	<b>A</b>	0,68	<b>A</b>	15,34
<b>b</b> Caryophyllen	0,59	10,27	<b>A</b>	10,82	<b>BA</b>	12,03	<b>A</b>	11,53
Neral	0,07	17,3	<b>BA</b>	18,00	<b>A</b>	16,43	<b>B</b>	5,2
Geranial	0,07	29,16	<b>BA</b>	30,36	<b>A</b>	27,73	<b>B</b>	5,2
Germacren D	< 0,01	6,08	<b>B</b>	6,25	<b>B</b>	7,92	<b>A</b>	13,41
Geranylacetat	< 0,01	1,26	<b>B</b>	1,57	<b>A</b>	1,19	<b>B</b>	13,93
Citronellol	0,06	0,83	<b>A</b>	0,68	<b>B</b>	0,76	<b>A</b>	11,44
Nerol	< 0,01	1,09	<b>A</b>	0,50	<b>C</b>	0,66	<b>B</b>	17,08
Geraniol	< 0,01	0,95	<b>A</b>	0,49	<b>C</b>	0,7	<b>B</b>	18,98
Caryophyllenoxid	62,01	0,31	<b>A</b>	0,29	<b>A</b>	0,33	<b>A</b>	28,7

Nach der statistischen Verrechnung der Daten wird deutlich, dass es in der Zusammensetzung der jeweiligen Öle signifikante Unterschiede gibt. Die mit dem Fungizid Ortiva behandelte Melisse ergab ein Öl, dessen Zusammensetzung sich in den Substanzen Geranylacetat (25% Zunahme im Vergleich zum Öl aus der unbehandelten Pflanze), Citronellol (18% Abnahme), Nerol (54% Abnahme) und Geraniol (48% Abnahme) von dem Öl, welches aus der unbehandelten Pflanze gewonnen wurde, signifikant unterscheidet.

Die mit dem Insektizid Karate mit Zeon® Technologie behandelte Melisse ergab ein Öl, dessen Zusammensetzung sich in den Substanzen Germacren D (30% Zunahme im Vergleich zum Öl aus der unbehandelten Pflanze), Nerol (39% Abnahme) und Geraniol (26% Abnahme) von dem Öl, welches aus der unbehandelten Pflanze gewonnen wurde, signifikant unterscheidet.

### 4.3.2 Pfefferminze

Erntetermin Pfefferminze: 6.08.03

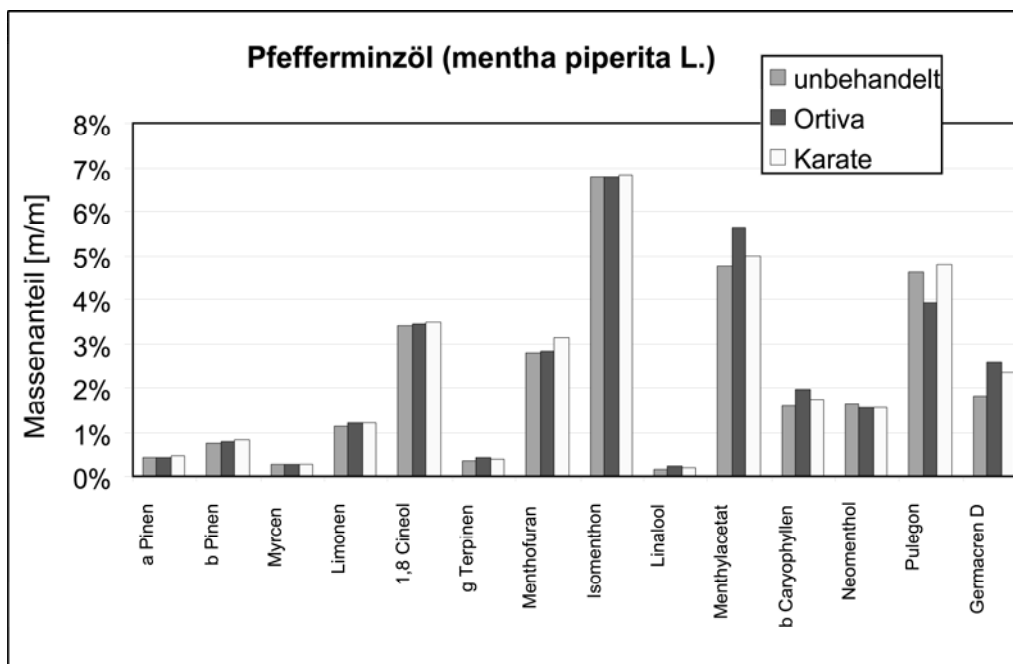


Abbildung 4.2: Zusammensetzung [% m/m] von Pfefferminzöl Teil 1

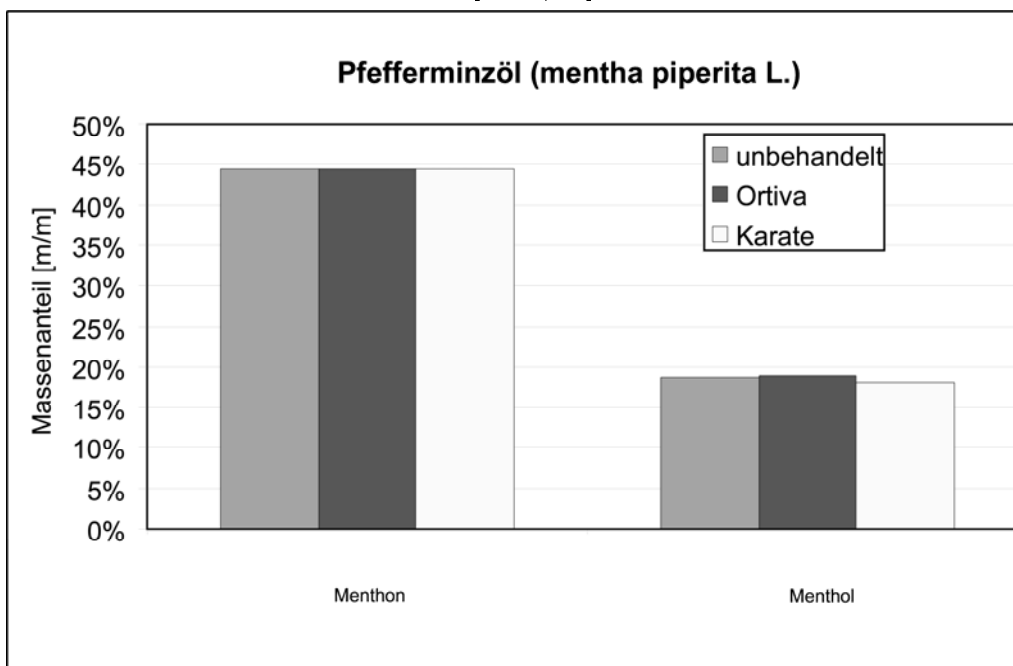


Abbildung 4.3: Zusammensetzung [% m/m] von Pfefferminzöl Teil 2

Tabelle 4.8: Ergebnisse der statistischen Verrechnung der Zusammensetzung des Pfefferminzöls

Substanz	Varianzanalyse/ Irrtumswahrscheinlichkeit F-Wert (soll < 5)	unbehandelt		Fungizid		Insektizid		Variationskoeffizient (soll < 20)
a Pinen	0,01	0,4	B	0,45	A	0,41	B	6,16
b Pinen	< 0,01	0,76	B	0,84	A	0,79	B	5,05
Myrcen	2,4	0,26	B	0,27	A	0,27	BA	5,95
Limonen	20,3	1,15	A	1,21	A	1,19	A	6,71
1,8 Cineol	65,3	3,4	A	3,46	A	3,43	A	4,3
g Terpinen	0,06	0,36	B	0,38	A	0,4	A	6,84
Menthon	37,87	44,53	A	44,41	A	44,39	A	578,62
Menthofuran	0,23	2,78	B	3,15	A	2,83	B	8,77
Isomenthon	89,28	6,81	A	6,82	A	6,79	A	2,39
Linalool	17,76	0,14	A	0,20	A	0,21	A	53,19
Menthylacetat	< 0,01	4,76	B	4,97	B	5,61	A	6,62
b Caryophyllen	< 0,01	1,57	C	1,74	B	1,96	A	9,31
Neomenthol	11,15	1,61	A	1,54	A	1,56	A	5,5
Pulegon	< 0,01	4,62	A	4,80	A	3,92	B	7,41
Menthol	7,32	18,64	A	18,16	A	18,84	A	3,89
Germacren D	0,01	1,8	B	2,34	A	2,55	A	17,41

Nach der statistischen Verrechnung wurden signifikante Unterschiede in den Zusammensetzungen der jeweiligen Öle deutlich. Die mit dem Fungizid Ortiva behandelte Pfefferminze ergab ein Öl, dessen Zusammensetzung sich in den Substanzen  $\alpha$ -Pinen (13% Zunahme im Vergleich zum Öl aus der unbehandelten Pflanze),  $\beta$ -Pinen (11% Zunahme), Myrcen (4% Zunahme),  $\gamma$ -Terpinen (6% Zunahme), Menthofuran (13% Zunahme),  $\beta$ -Caryophyllen (11% Zunahme) und Germacren D (30% Zunahme) von dem Öl, welches aus der unbehandelten Pflanze gewonnen wurde, signifikant unterscheidet.

Die mit dem Insektizid Karate mit Zeon® Technologie behandelte Pfefferminze ergab ein Öl dessen Zusammensetzung sich in den Substanzen  $\gamma$ -Terpinen (11% Zunahme), Menthylacetat (18% Zunahme),  $\beta$ -Caryophyllen (25% Zunahme), Pulegon (15% Abnahme) und Germacren D (30% Zunahme) von dem Öl, welches aus der unbehandelten Pflanze gewonnen wurde, signifikant unterscheidet.

Es konnten weder im Melissen- noch im Pfefferminzöl Rückstände der Pflanzenschutzmittel nachgewiesen werden.

## 4.4 Methyleugenol

### 4.4.1 Bestimmungsgrenze Methyleugenol

Unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) von 0,03mg/ml kann Methyleugenol im System GC FID nicht mehr nachgewiesen werden.

### 4.4.2 Methyleugenolgehalte

Tabelle 4.9: Methyleugenolgehalte in Massen-% und Flächen-%

Etherisches Öl	Massen- % Standardabweichung s	Flächen- % Standardabw. s
Ackerminze	< BG	< BG
Agarwood	< BG	< BG
Anis	1,31 ± 0,03	1,19 ± 0,03
Basilikum	1,13 ± 0,01	1,56 ± 0,04
Bayöl	< BG	< BG
Cajeput	< BG	< BG
Calmus	8 ± 0,03	10,71 ± 0,15
Calophyllum Inophyllum	< BG	< BG
Cardamom	< BG	< BG
Cassia	0,3 ± 0,08	0,75 ± 0,08
Champaca absolute	< BG	< BG
Cistrose	1,07 ± 0,01	1,71 ± 0,04
Dill (Samen)	< BG	< BG
Estragon	0,64 ± 0,03	0,49 ± 0,03
Eukalyptus citriodora	< BG	< BG
Eukalyptus globulus	< BG	< BG
Fenchel süß	0,77 ± 0,01	0,79 ± 0,05
Fichte	< BG	< BG
Himalaya Zeder	1,73 ± 0,01	1,96 ± 0,06
Immortelle	< BG	< BG
Ingwer	< BG	< BG
Jasmin grandiflorum	< BG	< BG
Jasmin sambac	< BG	< BG
Kamille blau	< BG	< BG
Kamille römisch	< BG	< BG
Kampher	< BG	< BG

Kiefernadel	< BG	< BG
Koriander	< BG	< BG
Kreuzkümmel	< BG	< BG
Latschenkiefer	< BG	< BG
Lavendel extra	< BG	< BG
Lemongrass	0,28 ± 0,01	0,57 ± 0,03
Lorbeer	4,01 ± 0,04	3,43 ± 0,07
Majoran	< BG	< BG
Muskatellersalbei	< BG	< BG
Muskatnuss	0,22 ± 0,01	0,21 ± 0,03
Myrrhe	1,5 ± 0,03	1,9 ± 0,04
Myrte	0,73 ± 0,01	0,61 ± 0,01
Nelkenknospe	< BG	< BG
Niaouli	0,89 ± 0,01	0,66 ± 0,03
Palmarosa	< BG	< BG
Patchouli	< BG	< BG
Penny Royal	< BG	< BG
Petit Grain	< BG	< BG
Pfeffer	0,25 ± 0,02	0,2 ± 0,02
Pfefferminze	< BG	< BG
Ravensara	< BG	< BG
Riesentanne	< BG	< BG
Rose (Damascena)	1,92 ± 0,01	2,42 ± 0,06
Rose (traditionell)	1,42 ± 0,01	1,7 ± 0,02
Rose, Extrakt	0,47 ± 0,01	0,65 ± 0,03
Rosengeranie	0,91 ± 0,02	1,27 ± 0,03
Rosenholz	< BG	< BG
Rosmarin	0,45 ± 0,07	0 ± 0
Salbei	0,36 ± 0,04	0,23 ± 0,02
Sandedlholz	< BG	< BG
Teebaum	< BG	< BG
Thymian, rot	< BG	< BG
Tuberose	0,62 ± 0,04	0,8 ± 0,02
Vetiver	2,03 ± 0,06	2,96 ± 0,04
Wacholderbeere	< BG	< BG
Weihrauch	0,29 ± 0,02	0,28 ± 0,01
Weisstanne	0,86 ± 0,04	1,23 ± 0,06
Ylang Ylang	< BG	< BG

Ysop	< BG	< BG
Zeder	< BG	< BG
Zimt, Rinde	0,83 ± 0,02	1,26 ± 0,03
Zypresse	< BG	< BG

## 4.5 Lagerung

Temperaturen während der Versuche:

Labor 20-22°C

Kühlschrank 6-7°C

Fenster je nach Sonneneinstrahlung 22-42°C

### 4.5.1 Latschenkiefer (*pinus mugo* L.)

- Peroxidzahlen

Tabelle 4.10: Peroxidzahlen Latschenkieferöl

Versuchsansatz	POZ Start	POZ 10	POZ 20	POZ 40	POZ 80	POZ 160
Fenster WG	0	0	3	3	0	0
Fenster BG	0	0	1	1	4	0
Labor WG	0	0	3	3	3	0
Labor BG	0	0	4	4	4	0
Kühlschrank WG	0	0	0	0	13	5
Kühlschrank BG	0	0	0	0	21	8
Fenster+Argon WG	0	0	0	0	0	0
Labor+Argon WG	0	0	0	0	0	0
Fenster+Wasser WG	0	0	0	0	4	3
Fenster+Wasser BG	0	0	18	11	11	5
Labor+Wasser WG	0	0	17	10	11	5
Labor+Wasser BG	0	0	17	17	17	6
Plastik	0	-	-	-	-	137



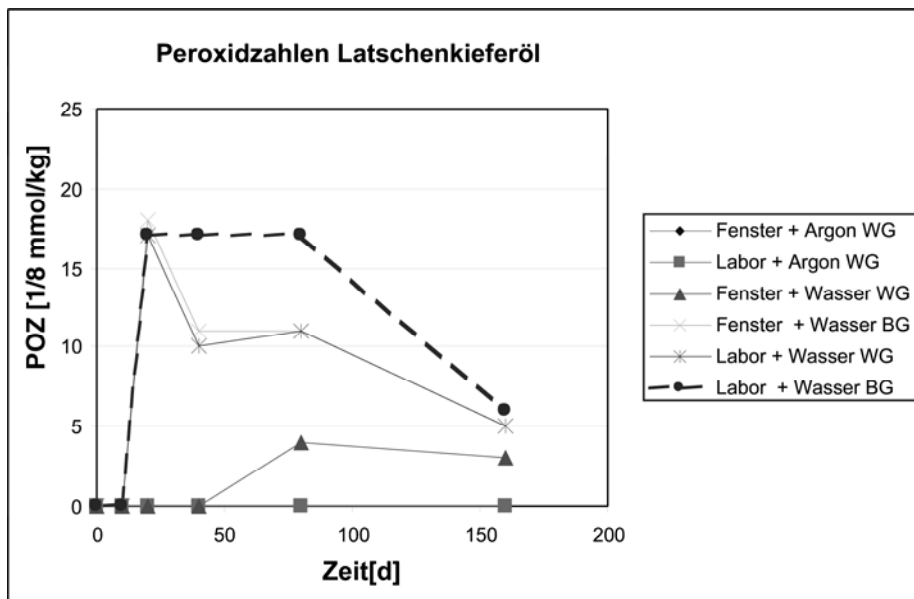


Abbildung 4.4: Peroxidzahlen Latschenkieferöl Teil 1

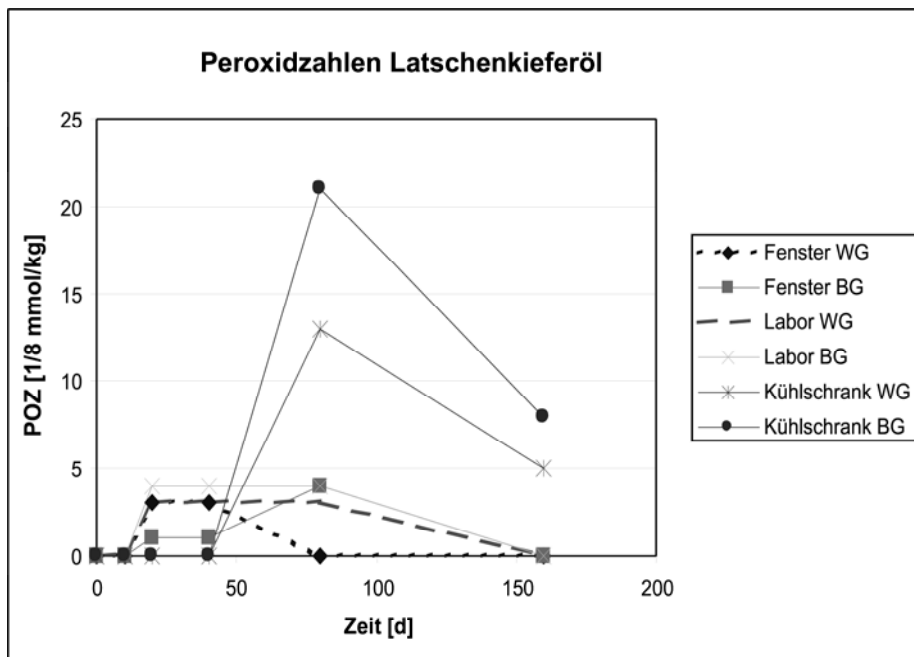


Abbildung 4.5: Peroxidzahlen Latschenkieferöl Teil 2

Aus Tabelle 4.10 und den Abbildungen 4.4 und 4.5 wird deutlich, dass die Peroxid-Zahl bei allen Versuchsansätzen - ausser den beiden mit Argon Zugabe - bis zu einem Maximum ansteigt und danach wieder absinkt. Auffällig ist, daß sich die Peroxidzahl bei den Proben mit Argon-Überschichtung auch nach 160 Tagen nicht verändert. Die am Fenster und im Labor ohne Zugaben in Weiss- bzw Braungläschen gelagerten Öle zeigen keine nennenswerte Veränderung der Peroxidzahl. Der höchste Wert liegt hier bei 4. Die beiden im Kühlschrank gelagerten Proben weisen am Tag 80 ein Maximum auf, wobei die POZ bei dem im BG gelagerten Öl mit 21 höher ist als die im WG mit 13. Während im Versuchsansatz Fenster + Wasser WG keine grossen Veränderungen auftraten, zeigte sich bei Fenster + Wasser BG, Labor + Wasser WG und Labor + Wasser BG bereits nach 20 Tagen ein Maximum von 18 bzw. 17. Während die POZ bei Labor + Wasser BG erst nach 80 Tagen wieder sank, geschah dies bei Labor + Wasser WG und Fenster Wasser BG bereits nach 40 Tagen. Bei dem im Plastikfläschchen gelagerte Öl wurde nach 160 Tagen eine POZ von 137 gemessen. Hier konnte man schon nicht mehr von einem Öl sprechen, da der Inhalt komplett weichgummiartig zäh war und nur mit einem Spatel aus der Flasche geschabt werden konnte. Zusammenfassend ist zu sagen, daß sich in dem im Kühlschrank und im Plastikgefäß gelagerten Öl mehr Peroxid bildete als im Labor und am Fenster.

Der Wasserzusatz wirkt sich vor allem bei dem im Braunglas gelagerten Öl auf die Peroxidbildung aus. Sie geschieht sowohl schneller als auch stärker.

- GC

Tabelle 4.11: Zusammensetzung Latschenkieferöl zu Versuchsbeginn

Substanz	Tag 0[%m/m]
$\alpha$ -Pinen	39,88
Camphen	2,32
$\beta$ -Pinen	9,77
$\delta$ -3-Caren	4,11
Myrcen	1,59
Limonen	12,51
p Cymen	0,55
Bornylacetat	0,76
$\beta$ -Caryophyllen	0,48
$\alpha$ -Terpineol	0,53
GermacrenD	0,58

Tabelle 4.12 zeigt die Veränderungen der beim Latschenkieferöl untersuchten Inhaltsstoffe ausgedrückt als Prozent Unterschied zwischen Tag 0 und Tag 160. Bei  $\alpha$ -Pinen, Camphen,  $\beta$ -Pinen,  $\delta$ -3-Caren und Limonen treten keine nennenswerten Veränderungen auf. Der Myrcengehalt ändert sich lediglich beim Versuchsansatz Fenster Wasser WG um mehr als 4%.

Auffällig ist hingegen die Veränderung des p-Cymen Gehaltes bei allen Ölen (ausser denen mit Argon Zugabe). Von 13% bei Kühltisch BG bis 25% bei Fenster + Wasser BG nimmt der p-Cymengehalt ab. Bei Bornylacetat,  $\beta$ -Caryophyllen und  $\alpha$ -Terpineol sind Zunahmen von bis zu 42% zu beobachten. Bei Germacren D lässt sich kein Trend erkennen. Es gibt Zunahmen um bis zu 17%, aber auch Abnahmen um bis zu 8%.

Bei der Zusammensetzung des in der Plastikflasche gelagerten Öles ist eine Abnahme aller Inhaltsstoffe um fast 100% zu beobachten.

Tabelle 4.12: Änderung der Inhaltsstoffe bei Latschenkieferöl ausgedrückt als Prozent Unterschied zwischen Tag 0 und Tag 160

	Fenster WG	Fenster BG	Labor WG	Labor BG	Kühlschrank WG	Kühlschrank BG	Fenster +Ar WG	Labor +Ar WG	Fenster +Wasser WG	Fenster +Wasser BG	Labor +Wasser WG	Labor +Wasser BG	Plastik
$\alpha$ -Pinen	2%	1%	1%	0%	0%	1%	1%	0%	-1%	1%	0%	1%	-91%
Camphen	2%	0%	0%	0%	-1%	0%	0%	-1%	-1%	1%	0%	0%	-82%
$\beta$ -Pinen	3%	1%	2%	1%	1%	0%	1%	1%	-1%	1%	1%	1%	-90%
$\delta$ -3-Caren	1%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	-2%	-1%	0%	0%	-100%
Myrcen	-4%	-2%	0%	-2%	1%	1%	-2%	2%	-8%	-3%	0%	-1%	-100%
Limonen	4%	2%	3%	1%	2%	2%	2%	2%	0%	1%	2%	3%	-100%
p-Cymen	-20%	-21%	-18%	-19%	-15%	-7%	0%	-1%	-18%	-25%	-18%	-22%	-100%
Bornylacetat	16%	11%	12%	9%	8%	0%	3%	0%	3%	6%	8%	12%	-100%
$\beta$ -Caryophyllen	8%	3%	7%	6%	3%	2%	4%	17%	6%	14%	8%	13%	-100%
$\alpha$ -Terpineol	6%	22%	37%	34%	25%	2%	17%	39%	11%	42%	12%	21%	-100%
GermacrenD	0%	-1%	-8%	0%	3%	3%	9%	5%	2%	6%	4%	17%	-100%

### 4.5.2 Teebaum (melaleuca alternifolia L.)

- Peroxidzahlen

Tabelle 4.13: Peroxidzahlen Teebaumöl

Versuchsansatz	POZ Start	POZ 10	POZ 20	POZ 40	POZ 80	POZ 160
Fenster WG	8	12	12	19	25	20
Fenster BG	8	18	18	21	28	20
Labor WG	8	19	23	34	42	30
Labor BG	8	19	22	34	60	33
Kühlschrank WG	8	22	26	44	86	60
Kühlschrank BG	8	26	36	41	87	65
Fenster+Argon WG	8	8	8	8	8	8
Labor+Argon WG	8	8	8	8	8	8
Fenster+Wasser WG	8	10	18	15	18	14
Fenster+Wasser BG	8	15	24	29	27	21
Labor+Wasser WG	8	18	21	27	35	32
Labor+Wasser BG	8	17	26	31	32	30
Plastik	8	-	-	-	-	45

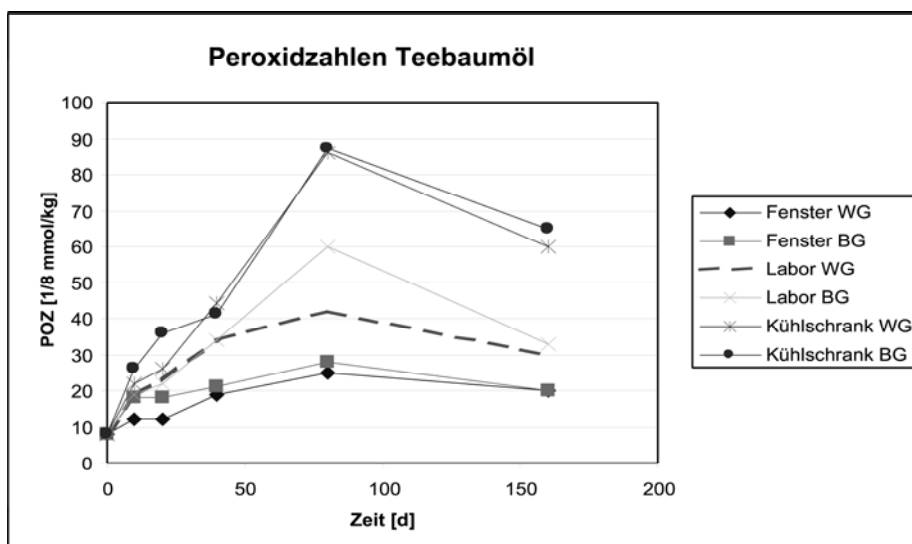


Abbildung 4.6: Peroxidzahlen Teebaumöl Teil 1

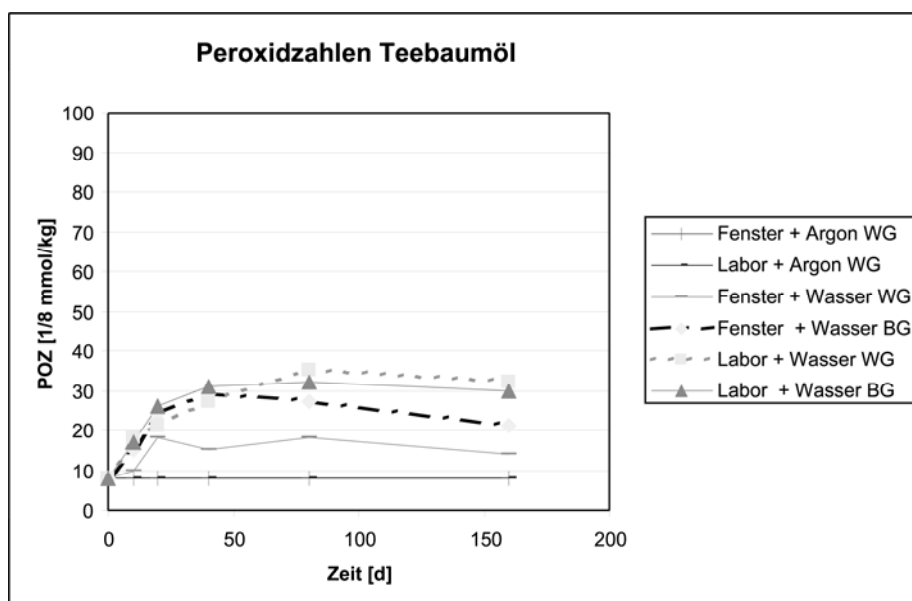


Abbildung 4.7: Peroxidzahlen Teebaumöl Teil 2

Aus Tabelle 4.13 und den Abbildungen 4.6 und 4.7 wird deutlich, dass die Peroxid-Zahl bei allen Versuchsansätzen - ausser den beiden mit Argon Zugabe - nach ca. 80 Tagen bis zu einem Maximum ansteigt und danach wieder absinkt. Auffällig ist, dass sich die Peroxidzahl bei den Proben Argon-Überschichtung auch nach 160 Tagen nicht verändert.

Die höchsten Peroxidzahlen mit 86 bzw 87 werden in dem im Kühlschrank gelagerten Öl erreicht. Danach folgen die im Labor gelagerten Öle mit Peroxidzahlen von 42 (WG) und 60 (BG). Die am Fenster und die mit Wasser gelagerten Öle erreichen Peroxidzahlen von maximal 35.

Bei dem im Plastikfläschchen gelagerten Öl wurde nach 160 Tagen eine POZ von 45 gemessen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß sich in dem im Kühlschrank gelagerten Öl mehr Peroxid bildete als in dem im Labor oder im Plastikfläschchen gelagerten. Und in dem im Labor gelagerten Öl bildete sich wiederum mehr Peroxid als in dem am Fenster gelagerten Öl.

Die Zugabe von Wasser beschleunigte die Peroxidbildung bei dem am Fenster gelagerten Öl. Sie beeinflusste jedoch nicht die Menge an Peroxid. Auf die Peroxidbildung des im Labor gelagerten Öles hatte der Wasserzusatz keinen Einfluss.

- GC

Tabelle 4.14: Zusammensetzung Teebaumöl zu Versuchsbeginn

Substanz	Tag 0[%m/m]
$\alpha$ -Pinen	2,48
$\beta$ -Pinen	0,73
Myrcen	0,4
$\alpha$ -Phellandren	1,4
$\alpha$ -Terpinen	10,63
Limonen	1,04
1,8 Cineol	4,07
$\gamma$ -Terpinen	21,45
p-Cymen	2,3
Terpinolen	3,59
Terpinen-4-ol	45,66
$\beta$ -Caryophyllen	0,21
$\alpha$ -Terpineol	3,2

Tabelle 4.15 zeigt die Veränderungen der beim Teebaumöl untersuchten Inhaltsstoffe ausgedrückt als Prozent Unterschied zwischen Tag 0 und Tag 160. Der Gehalt an  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Limonen, 1,8-Cineol und Terpinen-4-ol ändert sich nicht in nennenswertem Umfang. Der Gehalt an Myrcen,  $\alpha$ -Phellandren,  $\alpha$ -Terpinen  $\gamma$ -Terpinen und Terpinolen nimmt ab bzw. bleibt gleich. Der  $\beta$ -Caryophyllengehalt nimmt um bis zu 17% zu (Labor+Wasser BG) ausser bei dem Versuchsansatz Fenster+Wasser WG, wo er um 5% abnimmt. Der Gehalt an p-Cymen steigt bei allen Versuchsansätzen. Bei Fenster+Wasser BG z.B um 166%  
Bei der Zusammensetzung des in der Plastikflasche gelagerten Öles bleibt ebenfalls der Gehalt an  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen unverändert. Der Gehalt an 1,8-Cineol, p-Cymen, Terpinen-4-ol,  $\beta$ -Caryophyllen und  $\alpha$ -Terpineol nimmt zu. Im Gegensatz hierzu nehmen die Gehalte an Myrcen,  $\alpha$ -Phellandren,  $\alpha$ -Terpinen, Limonen,  $\gamma$ -Terpinen, und Terpinolen deutlich ab.

Tabelle 4.15: Änderung der Inhaltsstoffe bei Teebaumöl ausgedrückt als Prozent Unterschied zwischen Tag 0 und Tag 160

	Fenster WG	Fenster BG	Labor WG	Labor BG	Kühlschrank WG	Kühlschrank BG	Fenster +Ar WG	Labor +Ar WG	Fenster +Wasser WG	Fenster +Wasser BG	Labor +Wasser WG	Labor +Wasser BG	Plastik
$\alpha$ -Pinen	2%	1%	1%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
$\beta$ -Pinen	3%	2%	1%	1%	1%	2%	0%	0%	0%	0%	0%	4%	3%
Myrcen	-20%	-19%	-10%	-10%	-7%	-6%	-10%	2%	-28%	-25%	-8%	-8%	-65%
$\alpha$ -Phellandren	-35%	-9%	-6%	-7%	0%	0%	-26%	-1%	-30%	-7%	-4%	-4%	-55%
$\alpha$ -Terpinen	-12%	-19%	-10%	-10%	-10%	-10%	-6%	1%	-25%	-29%	-10%	-9%	-69%
Limonen	2%	2%	1%	0%	1%	2%	0%	2%	0%	0%	0%	10%	-48%
1,8-Cineol	7%	7%	4%	4%	5%	5%	4%	5%	5%	3%	5%	5%	34%
$\gamma$ -Terpinen	-2%	-7%	-4%	-4%	-3%	-4%	0%	2%	-9%	-13%	-4%	-3%	-58%
p-Cymen	68%	129%	70%	63%	68%	68%	20%	9%	129%	166%	61%	56%	109%
Terpinolen	-1%	-5%	-3%	-3%	-2%	-2%	0%	2%	-7%	-11%	-3%	-4%	-57%
Terpinen4ol	4%	5%	1%	0%	4%	3%	0%	4%	3%	-1%	1%	2%	35%
$\beta$ -Caryophyllen	5%	15%	2%	2%	0%	4%	0%	11%	-5%	15%	6%	17%	5%
$\alpha$ -Terpineol	5%	8%	6%	4%	6%	16%	-1%	2%	7%	5%	5%	3%	61%



### 4.5.3 Zitrone (*citrus limonum* L.)

- Peroxidzahlen

Tabelle 4.16: Peroxidzahlen Zitronenöl

Versuchsansatz	POZ Start	POZ 10	POZ 20	POZ 40	POZ 80	POZ 160
Fenster WG	8	8	9	27	39	15
Fenster BG	8	10	11	26	47	18
Labor WG	8	12	14	23	32	14
Labor BG	8	15	18	32	65	19
Kühlschrank WG	8	8	8	8	23	20
Kühlschrank BG	8	8	8	8	22	20
Fenster+Argon WG	8	8	8	8	8	8
Labor+Argon WG	8	8	8	8	8	8
Fenster+Wasser WG	8	8	8	11	17	11
Fenster+Wasser BG	8	9	8	14	23	16
Labor+Wasser WG	8	8	8	14	22	19
Labor+Wasser BG	8	8	8	20	25	15
Plastik	8	-	-	-	-	151

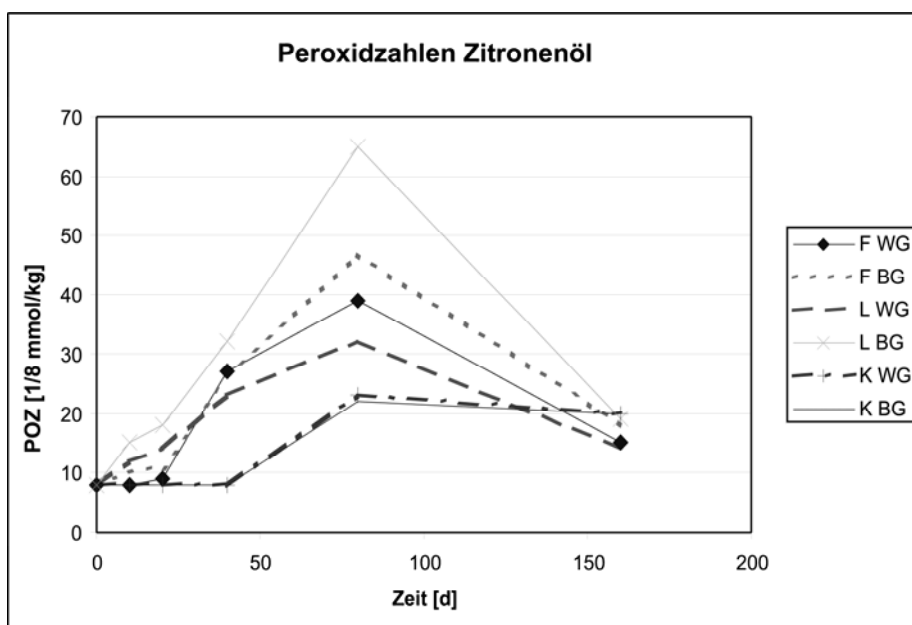


Abbildung 4.8: Peroxidzahlen Zitronenöl Teil 1

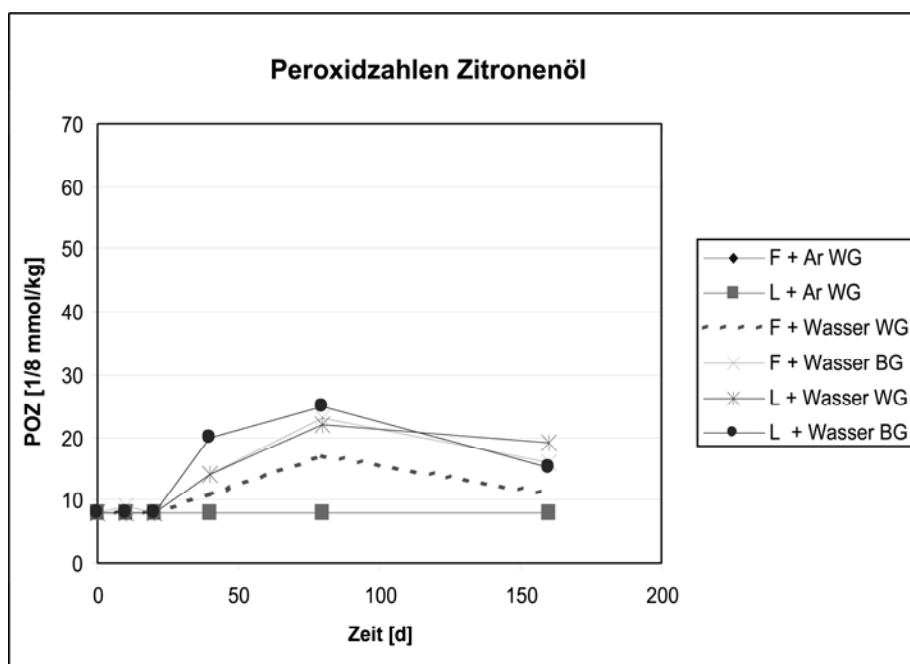


Abbildung 4.9: Peroxidzahlen Zitronenöl Teil 2

Aus Tabelle 4.16 und den Abbildungen 4.8 und 4.9 wird deutlich, dass die Peroxid-Zahl bei allen Versuchsansätzen - ausser den beiden mit Argon Zugabe - nach ca. 80 Tagen bis zu einem Maximum ansteigt und danach wieder absinkt. Auffällig ist, dass sich die Peroxidzahl bei den Proben mit Argon-Überschichtung auch nach 160 Tagen nicht verändert.

Die höchsten Peroxidzahlen mit 65 bzw 47 werden im Labor und am Fenster im Braunglas gelagerten Öl erreicht. Danach folgen die am Fenster und im Labor gelagerten Öle mit Peroxidzahlen von 39 und 32. Die im Kühlschrank und die mit Wasser gelagerten Öle erreichen Peroxidzahlen von maximal 25.

Bei dem im Plastikfläschchen gelagerten Öl wurde nach 160 Tagen eine POZ von 151 gemessen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß sich in dem im Plastikgefäß und im Labor gelagerten Öl mehr Peroxid bildete als in dem am Fenster und im Kühlschrank gelagerten Öl.

Der Wasserzusatz verlangsamte die Peroxidbildung.

- GC

Tabelle 4.17: Zusammensetzung Zitronenöl zu Versuchsbeginn

Substanz	Tag 0[%m/m]
$\alpha$ -Pinen	1,99
$\beta$ -Pinen	12,89
Myrcen	1,45
Limonen	62,63
$\gamma$ -Terpinen	9,03
p Cymen	0,24
Terpinolen	0,42
$\beta$ -Caryophyllen	0,2
Neral	0,98
Nerylacetat	1,37
Geranial	1,6
Geranylacetat	0,3

Tabelle 4.18 zeigt die Veränderungen der beim Zitronenöl untersuchten Inhaltsstoffe ausgedrückt als Prozent Unterschied zwischen Tag 0 und Tag 160. Der Gehalt an  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Limonen und Geranylacetat ändert sich nicht in nennenswertem Umfang. Der Gehalt an Myrcen nimmt bis zu 11% (Fenster WG) ab und der  $\gamma$ -Terpinen-Gehalt um bis zu 8% (Fenster WG). Auch der Terpinolen-Gehalt nimmt bei allen Versuchsansätzen um bis zu 35% (Fenster BG) ab. Der Gehalt an p Cymen steigt hingegen bei allen Versuchsansätzen um bis zu 356% (Fenster WG).

Der  $\beta$ -Caryophyllen-Gehalt nimmt bei den am Fenster gelagerten Versuchsansätzen um bis zu 17% ab, bei den restlichen Proben steigt er um bis zu 25% (Kühlschrank WG). Der Gehalt an Neral und Nerylacetat steigt bei allen Ansätzen. Der Geranial-Gehalt sinkt bei den am Fenster gelagerten Proben.

Bei der Zusammensetzung des in der Plastikflasche gelagerten Öles bleibt der Gehalt an  $\alpha$ -Pinen unverändert. Der Gehalt an  $\beta$ -Pinen, p-Cymen,  $\beta$ -Caryophyllen, Neral, Geranial, Nerylacetat und Geranylacetat nimmt zu. Im Gegensatz hierzu nehmen die Gehalte an Myrcen, Limonen,  $\gamma$ -Terpinen, und Terpinolen deutlich ab.

Tabelle 4.18: Änderung der Inhaltsstoffe bei Zitronenöl ausgedrückt als Prozent Unterschied zwischen Tag 0 und Tag 160

	Fenster WG	Fenster BG	Labor WG	Labor BG	Kühlschrank WG	Kühlschrank BG	Fenster +Ar WG	Labor +Ar WG	Fenster +Wasser WG	Fenster +Wasser BG	Labor +Wasser WG	Labor +Wasser BG	Plastik
$\alpha$ -Pinen	1%	1%	0%	0%	0%	0%	1%	1%	1%	1%	0%	-1%	1%
$\beta$ -Pinen	1%	1%	0%	1%	1%	0%	0%	1%	1%	1%	1%	0%	16%
Myrcen	-11%	-4%	-2%	-1%	1%	0%	-8%	-1%	-6%	-3%	0%	-1%	-89%
Limonen	1%	1%	1%	2%	2%	2%	1%	2%	2%	2%	2%	1%	-85%
$\gamma$ -Terpinen	-8%	-6%	-5%	-7%	-2%	-2%	-1%	1%	-3%	-5%	-2%	-7%	-98%
p-Cymen	321%	264%	231%	356%	134%	125%	59%	38%	162%	272%	183%	216%	662%
Terpinolen	-30%	-35%	-18%	-20%	-6%	-1%	-2%	0%	-19%	-34%	-13%	-21%	-35%
$\beta$ -Caryophyllen	-17%	-17%	18%	18%	25%	32%	3%	0%	-2%	-2%	-4%	1%	37%
Neral	37%	1%	18%	13%	0%	2%	36%	6%	43%	2%	-1%	-2%	74%
Nerylacetat	3%	0%	8%	17%	1%	5%	1%	4%	14%	11%	19%	7%	419%
Geranial	-36%	-2%	3%	6%	2%	3%	-25%	5%	-28%	0%	3%	1%	67%
Geranylacetat	-2%	-2%	7%	2%	4%	2%	3%	0%	3%	3%	1%	1%	438%

#### 4.5.4 Lavendel (*lavandula officinalis* L.)

- Peroxidzahlen

Tabelle 4.19: Peroxidzahlen Lavendelöl

Versuchsansatz	POZ Start	POZ 10	POZ 20	POZ 40	POZ 80	POZ 160
Fenster WG	3	16	26	28	31	30
Fenster BG	3	12	20	24	25	24
Labor WG	3	6	14	25	38	35
Labor BG	3	6	9	25	34	31
Kühlschrank WG	3	3	3	3	5	17
Kühlschrank BG	3	3	3	3	5	15
Fenster+Argon WG	3	3	3	3	3	3
Labor+Argon WG	3	3	3	3	3	3
Fenster+Wasser WG	3	9	23	23	23	18
Fenster+Wasser BG	3	11	21	24	26	23
Labor+Wasser WG	3	6	14	18	24	20
Labor+Wasser BG	3	5	11	20	29	24
Plastik	3	-	-	-	-	38

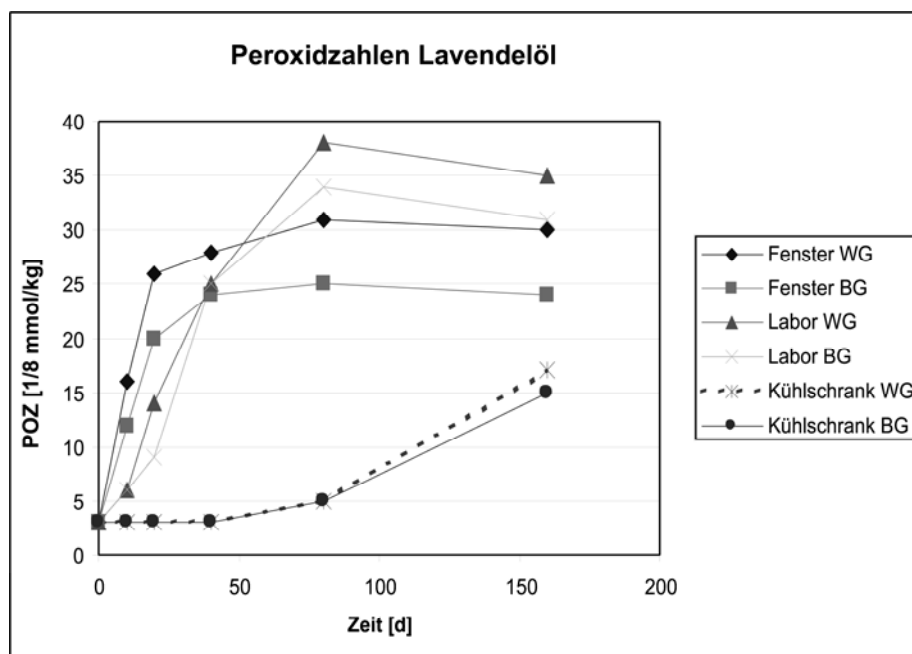


Abbildung 4.10: Peroxidzahlen Lavendelöl Teil 1

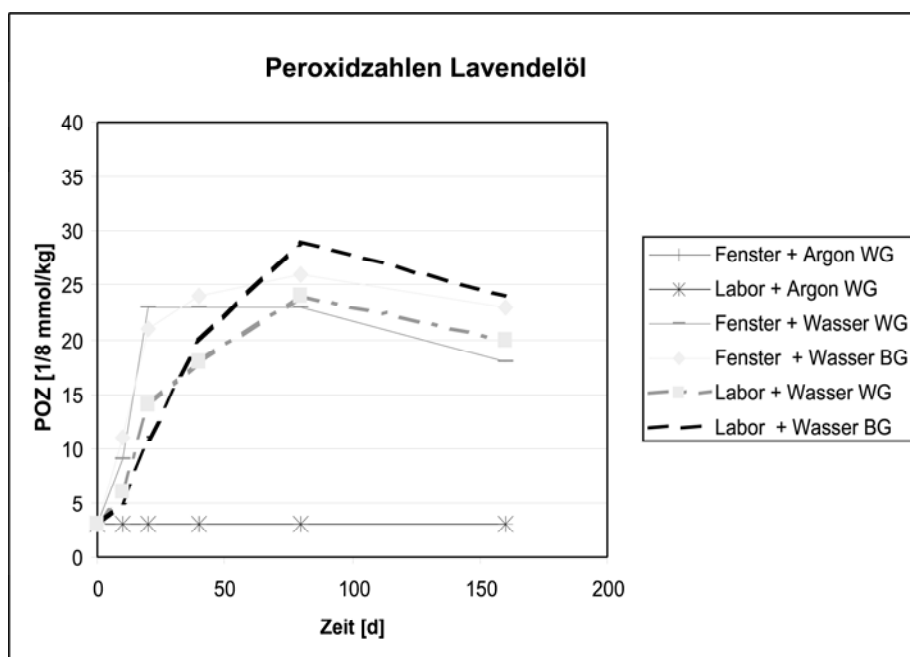


Abbildung 4.11: Peroxidzahlen Lavendelöl Teil 2

Aus Tabelle 4.19 und den Abbildungen 4.10 und 4.11 wird deutlich, dass die Peroxid-Zahl bei allen Versuchsansätzen - ausser den beiden mit Argon Zugabe - nach ca. 80 Tagen bis zu einem Maximum ansteigt und danach wieder absinkt. Auffällig ist, dass sich die Peroxidzahl bei den Proben mit Argon-Überschichtung auch nach 160 Tagen nicht verändert.

Die höchsten Peroxidzahlen mit 38 bzw 34 werden in dem im Labor gelagerten Öl erreicht.

Bei dem im Plastikfläschchen gelagerten Öl wurde nach 160 Tagen eine POZ von 38 gemessen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß sich in dem im Labor gelagerten Öl mehr Peroxid bildete als in dem am Fenster und hier wiederum mehr als in dem im Kühlschrank gelagerten Öl.

Der Wasserzusatz verlangsamte bzw. verminderte die Peroxidbildung.

- GC

Tabelle 4.20: Zusammensetzung Lavendelöl zu Versuchsbeginn

Substanz	Tag 0[%m/m]
$\alpha$ -Pinen	0,24
Camphen	0,16
$\beta$ -Pinen	0,21
Myrcen	0,43
1,8 Cineol	3,63
Campher	5,09
Linalool	25,78
Linalylacetat	42,68
$\beta$ -Caryophyllen	2,51
Terpinen-4-ol	1,78
$\alpha$ -Terpineol	1,19
Borneol	3,47
Nerylacetat	0,36
Geranylacetat	0,9
Geraniol	0,45

Tabelle 4.21 zeigt die Veränderungen der beim Lavendelöl untersuchten Inhaltsstoffe ausgedrückt als Prozent Unterschied zwischen Tag 0 und Tag 160. Der Gehalt an  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Campher, Linalool, Linalylacetat,  $\beta$ -Caryophyllen und Terpinen-4-ol, ändert sich nicht in nennenswertem Umfang. Der Camphen-Gehalt nimmt bis zu 7% ab oder bleibt unverändert. Der Gehalt an Myrcen nimmt bis zu 40% (Fenster WG), der Borneol-Gehalt um bis zu 12% (Fenster+Wasser WG) und der Geranylacetat-Gehalt nimmt um bis zu 9% (Labor+Wasser WG) ab. Im Gegensatz dazu nehmen die Gehalte an 1,8- Cineol,  $\alpha$ -Terpineol, Nerylacetat und Geraniol zu. Bei der Zusammensetzung des in der Plastikflasche gelagerten Öles bleiben die Gehalte an Linalylacetat,  $\beta$ -Caryophyllen, Borneol und Geranylacetat unverändert. Die Gehalte an 1,8 Cineol, Campher, Linalool, Terpinen-4-ol,  $\alpha$ -Terpineol, Nerylacetat und Geraniol nehmen zu. Im Gegensatz hierzu nehmen die Gehalte an  $\alpha$ -Pinen, Camphen,  $\beta$ -Pinen und Myrcen deutlich ab.

Tabelle 4.21: Änderung der Inhaltsstoffe bei Lavendelöl ausgedrückt als Prozent Unterschied zwischen Tag 0 und Tag 160

	Fenster WG	Fenster BG	Labor WG	Labor BG	Kühlschrank WG	Kühlschrank BG	Fenster +Ar WG	Labor +Ar WG	Fenster +Wasser WG	Labor +Wasser WG	Fenster +Wasser BG	Labor +Wasser BG	Plastik
$\alpha$ -Pinen	4%	0%	0%	4%	-1%	0%	4%	4%	0%	-1%	0%	0%	-6%
Camphen	-6%	-6%	-6%	0%	-3%	-4%	0%	0%	-6%	-7%	-6%	-6%	-10%
$\beta$ -Pinen	0%	0%	0%	0%	3%	1%	5%	5%	-5%	-1%	-5%	-5%	-7%
Myrcen	-40%	-26%	-23%	-19%	-11%	-13%	-16%	-12%	-37%	-15%	-23%	-21%	-45%
1,8-Cineol	5%	2%	4%	7%	4%	7%	12%	9%	3%	2%	2%	4%	5%
Campher	-1%	-3%	-1%	1%	-1%	0%	2%	3%	-4%	-3%	-3%	-3%	4%
Linool	0%	-2%	0%	1%	1%	3%	6%	4%	-2%	-4%	-2%	1%	5%
Linalylacetat	-3%	-4%	-2%	-2%	0%	0%	-1%	2%	-5%	-7%	-6%	-3%	2%
$\beta$ -Caryophyllen	-1%	-2%	-2%	0%	1%	3%	5%	4%	0%	-4%	-1%	3%	0%
Terpinen4ol	1%	1%	1%	2%	5%	3%	2%	6%	-3%	-4%	-1%	1%	6%
$\alpha$ -Terpineol	5%	4%	5%	6%	7%	11%	13%	9%	6%	1%	4%	9%	9%
Borneol	-10%	-7%	-6%	-5%	-1%	-2%	-4%	1%	-12%	-8%	-10%	-7%	-1%
Nerylacetat	0%	3%	0%	3%	9%	9%	6%	14%	0%	2%	0%	3%	5%
Geranylacetat	-3%	-4%	-6%	-6%	1%	-1%	-7%	-1%	-7%	-9%	-6%	-4%	-2%
Geraniol	9%	9%	9%	9%	10%	13%	9%	9%	9%	-3%	9%	13%	16%



### 4.5.5 Pfefferminze (*mentha piperita* L.)

- Peroxidzahlen

Tabelle 4.22: Peroxidzahlen Pfefferminzöl

Versuchsansatz	POZ Start	POZ 10	POZ 20	POZ 40	POZ 80	POZ 160
Fenster WG	2	2	2	2	2	2
Fenster BG	2	2	2	2	2	2
Labor WG	2	2	2	2	2	2
Labor BG	2	2	2	2	2	2
Kühlschrank WG	2	2	2	2	2	2
Kühlschrank BG	2	2	2	2	2	2
Fenster+Argon WG	2	2	2	2	2	2
Labor+Argon WG	2	2	2	2	2	2
Fenster+Wasser WG	2	2	2	2	2	2
Fenster+Wasser BG	2	2	2	2	2	2
Labor+Wasser WG	2	2	2	2	2	2
Labor+Wasser BG	2	2	2	2	2	2
Plastik	2	-	-	-	-	2

Aus Tabelle 4.22 wird deutlich, dass sich die Peroxidzahl während der 160 Tage in keinem der Versuchsansätze verändert.

- GC

Tabelle 4.23: Zusammensetzung Pfefferminzöl zu Versuchsbeginn

Substanz	Tag 0[%m/m]
$\alpha$ -Pinen	0,65
$\beta$ -Pinen	1,25
Limonen	1,56
1,8 Cineol	6,17
$\gamma$ -Terpinen	0,16
Menthon	14,68
Menthofuran	3,48
Isomenthon	3,03
Linalool	0,61
Menthylacetat	4,99
$\beta$ -Caryophyllen	1,07
Neomenthol	3,78
Pulegon	3,51
Menthol	47,01
GermacrenD	1,04

Tabelle 4.24 zeigt die Veränderungen der beim Pfefferminzöl untersuchten Inhaltsstoffe ausgedrückt als Prozent Unterschied zwischen Tag 0 und Tag 160. Der Gehalt an  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Limonen, 1,8 Cineol, Menthon, Isomenthon, Linalool, Menthylacetat,  $\beta$ -Caryophyllen, Neomenthol, Pulegon und Menthol ändert sich nicht in nennenswertem Umfang. Der  $\gamma$ -Terpinen-Gehalt steigt um bis zu 86% (Labor+Wasser WG). Der Gehalt an GermacrenD nimmt um bis zu 48% (Fenster WG) ab und der Gehalt an Menthofuran um bis zu 22% (Fenster BG).

Bei der Zusammensetzung des in der Plastikflasche gelagerten Öles bleiben die Gehalte an  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und Pulegon unverändert. Die Gehalte an 1,8 Cineol, Menthon, Isomenthon, Linalool, Menthylacetat, Neomenthol und Menthol nehmen zu. Im Gegensatz hierzu nehmen die Gehalte an Limonen,  $\gamma$ -Terpinen, Menthofuran,  $\beta$ -Caryophyllen und GermacrenD deutlich ab.

Tabelle 4.24: Änderung der Inhaltsstoffe bei Pfefferminzöl ausgedrückt als Prozent Unterschied zwischen Tag 0 und Tag 160

	Fenster WG	Fenster BG	Labor WG	Labor BG	Kühlschrank WG	Kühlschrank BG	Fenster +Ar WG	Labor +Ar WG	Fenster +Wasser WG	Fenster +Wasser BG	Labor +Wasser WG	Labor +Wasser BG	Plastik
$\alpha$ -Pinen	-1%	-3%	-2%	-6%	-1%	-3%	-2%	0%	0%	-1%	0%	-3%	-1%
$\beta$ -Pinen	-3%	-6%	-2%	-7%	-2%	-4%	-4%	-1%	0%	-3%	-1%	-2%	-4%
Limonen	-2%	-4%	-2%	-6%	-2%	-4%	-3%	-1%	0%	-2%	0%	-3%	-28%
1,8 Cineol	-1%	-4%	-2%	-7%	-3%	-5%	-4%	-2%	0%	-2%	-1%	-3%	10%
$\gamma$ -Terpinen	18%	6%	31%	19%	34%	31%	75%	81%	75%	60%	86%	75%	-100%
Menthon	0%	-4%	-2%	-4%	0%	-3%	-4%	-1%	4%	1%	1%	-2%	9%
Menthofuran	-18%	-22%	-14%	-18%	-9%	-12%	-6%	-3%	-11%	-17%	-8%	-16%	-67%
Isomenthon	-2%	-4%	-2%	-4%	-1%	-4%	-4%	-2%	4%	1%	1%	-2%	13%
Linalool	-2%	-3%	-3%	-5%	-1%	-5%	-3%	-5%	3%	0%	-1%	-3%	17%
Menthylacetat	1%	-3%	-2%	-2%	1%	-2%	-3%	-1%	7%	2%	2%	-2%	19%
$\beta$ -Caryophyllen	-2%	-6%	-5%	-2%	-1%	-4%	0%	4%	6%	-1%	0%	-3%	-8%
Neomenthol	-2%	-4%	-3%	-5%	-1%	-3%	-5%	-2%	4%	0%	1%	-2%	17%
Pulegon	0%	-5%	-2%	2%	1%	-2%	-1%	0%	9%	0%	7%	3%	4%
Menthol	0%	-3%	-1%	-3%	0%	-2%	-3%	-1%	6%	2%	2%	-1%	20%
GermacrenD	-48%	-40%	-30%	-33%	-20%	-24%	-27%	-5%	-39%	-34%	-20%	-30%	-20%

## 4.6 Sorten- und Erntevergleich

### 4.6.1 Klima

Klimadaten während des Feldversuches siehe unter 7.1.

### 4.6.2 Melisse

#### Melisse Mo33

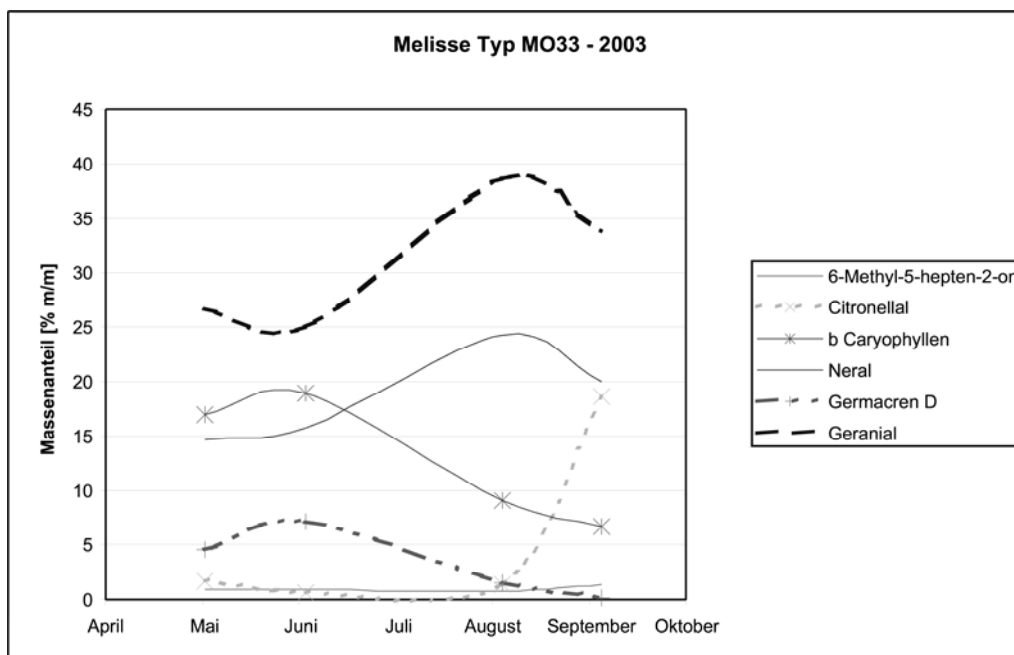


Abbildung 4.12: Sortenvergleich Mo33

Abbildung 4.12 zeigt den Verlauf der Inhaltsstoffe der Melissensorte 33 während einer Anbauperiode (2003). Der Germacren D- Gehalt sinkt nach einer Zunahme um 50% von Mai bis Juni zum Ende des Jahres auf fast 0. Der Gehalt an  $\beta$ -Caryophyllen sinkt ebenfalls nach einem Anstieg um 12% von Mai bis Juni zum Ende des Jahres um 61% des Ausgangswertes. Der Gehalt an Citronellal sinkt zunächst von Mai bis Juni um 66% des Ausgangswertes um dann bis September um das 11-fache des Ausgangswertes anzusteigen.

Der Gehalt an Neral steigt anfangs um 64% des Ausgangswertes um gegen Ende des Jahres auf einen Gehalt von 35% des Ausgangswertes zu sinken. Des Geranial-Gehalt sinkt vom Mai bis Juni um 7%, um dann von Juni bis August um 45% des Ausgangswertes anzusteigen. Zwischen August und September sinkt er jedoch wieder auf 26% des Ausgangswertes. Der Gehalt an Methylheptenon steigt von Mai bis September um 64%.

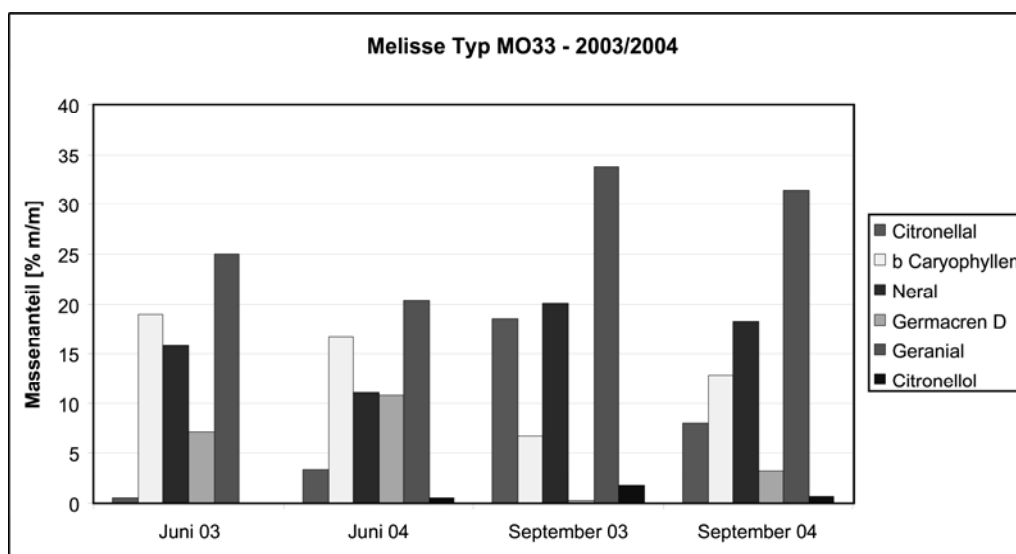


Abbildung 4.13: Erntevergleich Mo33-03/04

Abbildung 4.13 zeigt die Unterschiede in der Zusammensetzung der Melissensorte 33 in 2 verschiedenen Anbaujahren. Im Juni enthält die 2003er Ernte 11% mehr  $\beta$ -Caryophyllen, 30% mehr Neral und 20% mehr Geranial als die 2004er Ernte. Sie enthält jedoch 500% weniger Citronellal und 50% weniger GermacrenD. Im September enthält die 2003er Ernte 60% mehr Citronellal, 8% mehr Neral und 7% mehr Geranial als die 2004er Ernte. Sie enthält jedoch 92% weniger  $\beta$ -Caryophyllen und 1000% weniger Germacren D.

## Melisse Mo27

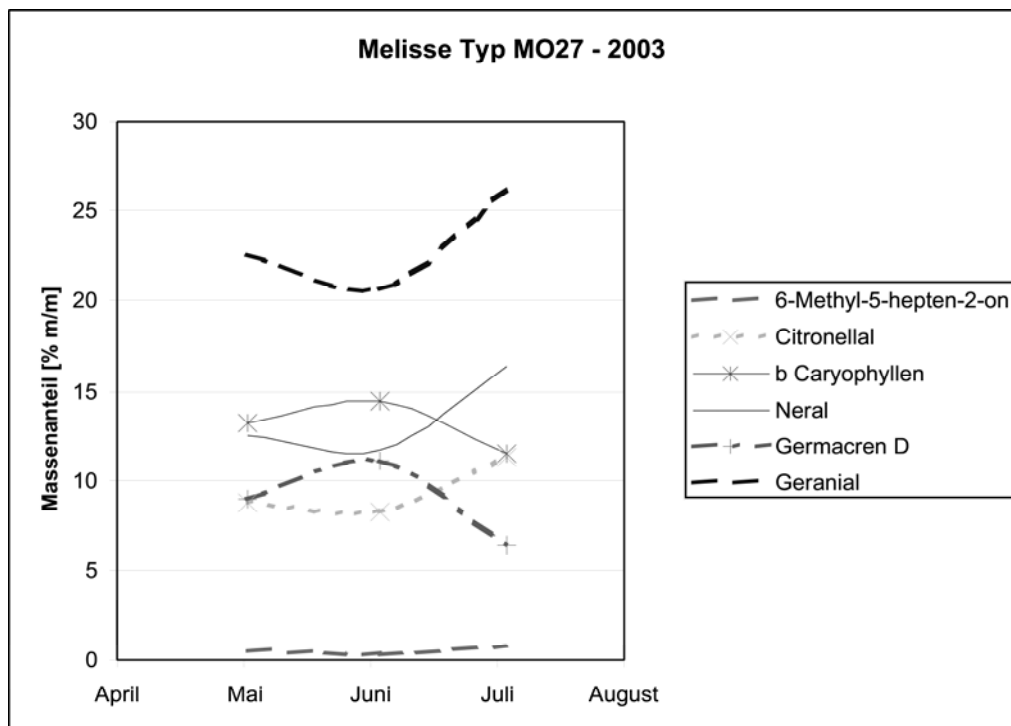


Abbildung 4.14: Sortenvergleich Mo27

Abbildung 4.14 zeigt den Verlauf der Inhaltsstoffe der Melissensorte 27 während der Monate Mai, Juni und Juli. Der Germacren D- Gehalt sinkt, nach einer Zunahme um 23% von Mai bis Juni, ab dem Monat Juli um 29%. Der Gehalt an  $\beta$ -Caryophyllen sinkt, ebenfalls nach einem Anstieg um 10% von Mai bis Juni, ab Juli um 13% des Ausgangswertes. Der Gehalt an Citronellal sinkt zunächst von Mai bis Juni um 6% des Ausgangswertes um dann bis Juli um 29% des Ausgangswertes anzusteigen. Der Gehalt an Neral sinkt anfangs um 7% des Ausgangswertes, um ab Juli auf einen Gehalt von 31% des Ausgangswertes anzusteigen. Des Geranial-Gehalt sinkt vom Mai bis Juni um 9%, um dann von Juni bis Juli um 16% des Ausgangswertes anzusteigen. Der Gehalt an Methylheptenon steigt von Mai bis September um 83%.

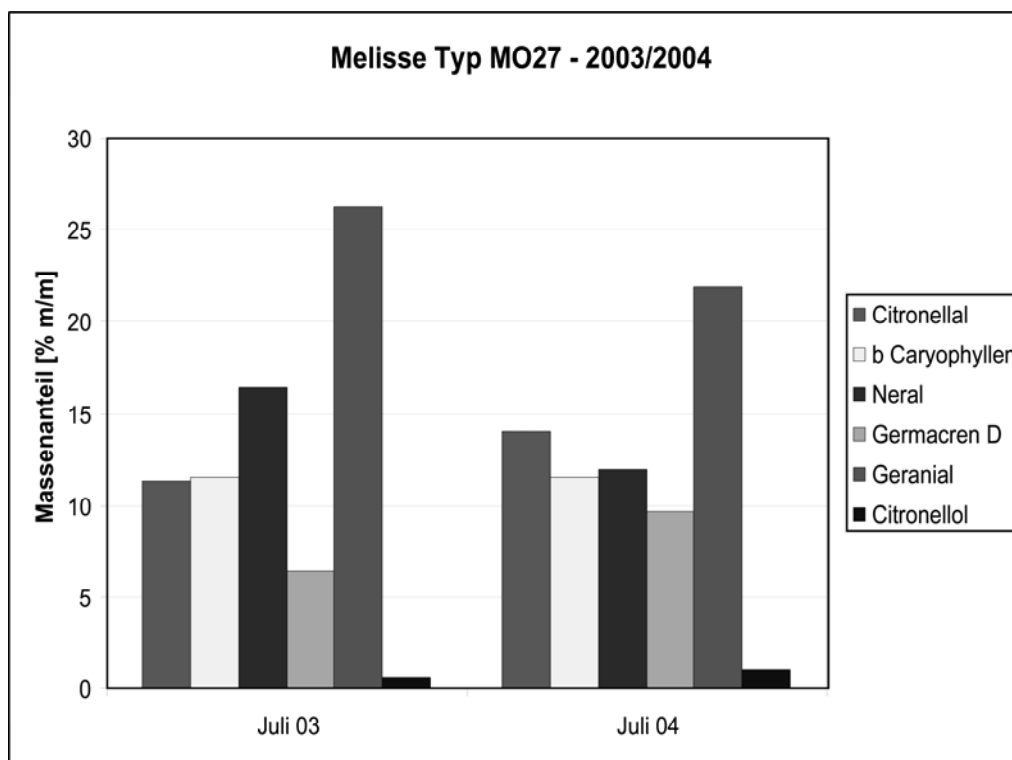


Abbildung 4.15: Erntevergleich Mo27-03/04

Abbildung 4.15 zeigt die Unterschiede in der Zusammensetzung der Melissensorte 27 in 2 verschiedenen Anbaujahren. Im Juli enthält die 2003er Ernte 27% mehr Neral und 17% mehr Geranial als die 2004er Ernte. Sie enthält jedoch 24% weniger Citronellal und 50% weniger GermacrenD. Der Gehalt an  $\beta$ -Caryophyllen ändert sich nicht.

### 4.6.3 Pfefferminze

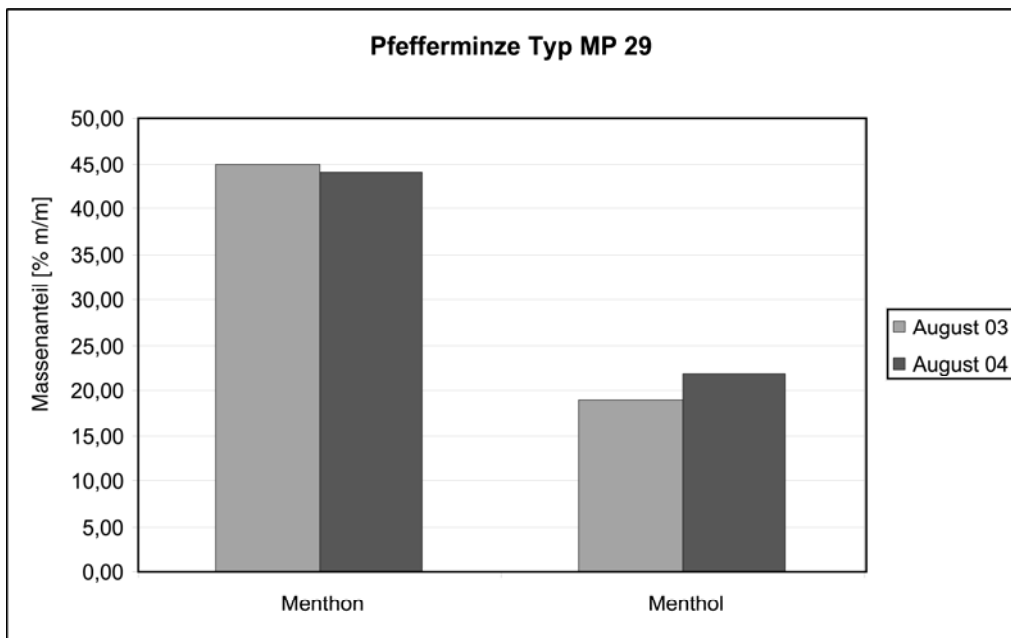


Abbildung 4.16: Erntevergleich Mp 29 A

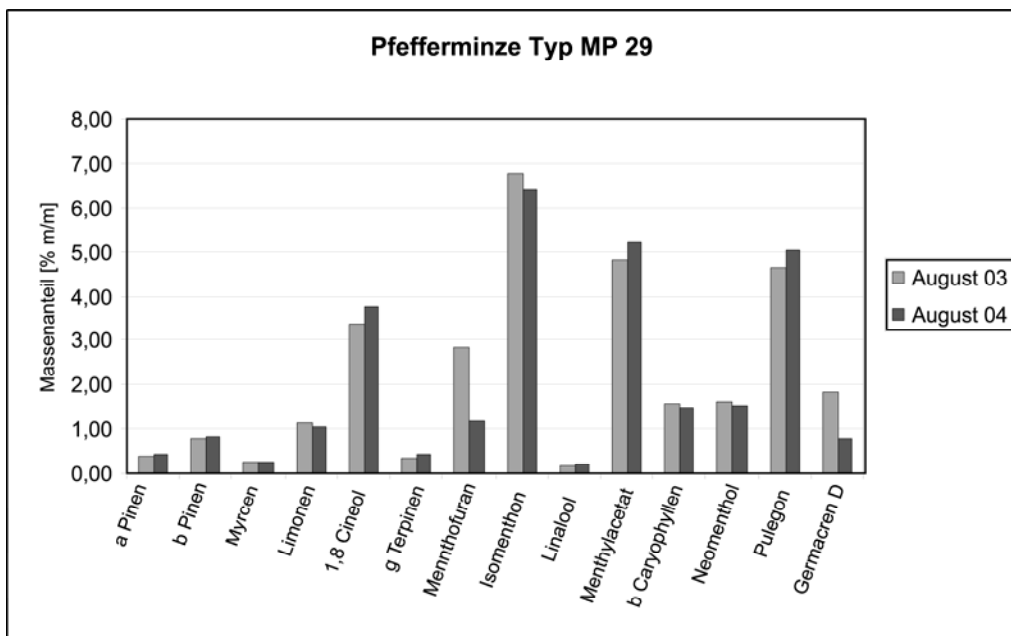


Abbildung 4.17: Erntevergleich Mp 29 B



Die Abbildungen 4.16 und 4.17 zeigen die Unterschiede in der Zusammensetzung der Pfefferminzsorte 29 in 2 verschiedenen Anbaujahren. Das im August 2003 gewonnene Pfefferminzöl enthält 6% mehr  $\alpha$ -Pinen, 7% mehr  $\beta$ -Pinen, 12% mehr 1,8 Cineol, 24% mehr  $\gamma$ -Terpinen, 17% mehr Linalool, 8% mehr Menthylacetat, 9% mehr Pulegon, 17% mehr Menthol als das im August 2004 gewonnene Pfefferminzöl. Es enthält jedoch 8% weniger Limonen, 2% weniger Menthon, 58% weniger Menthofuran, 6% weniger Isomenthon, 8% weniger  $\beta$ -Caryopyllen, 5% weniger Neomenthol und 56% weniger Germacren D als das 2004er Öl.

## 4.7 Belüftung

Tabelle 4.25: Peroxidzahlen Belüftung

Etherisches Öl	POZ Start	POZ 3h	POZ 6h
Latschenkiefer ( <i>pinus mugo</i> )	0	1	2
Teebaum ( <i>melaleuca alternifolia</i> )	5	10	24
Zitrone ( <i>citrus limonum</i> )	4	8	40
Pfefferminze ( <i>mentha piperita</i> )	0	1	5
Lavendel ( <i>lavandula officinalis</i> )	6	16	22

Aus Tabelle 4.25 kann man erkennen, dass sich die Peroxidzahl bei Latschenkiefer- und Pfefferminzöl nach 6h Belüftung mit Raumluft nicht nennenswert ändert. Im Gegensatz dazu steigt die Peroxidzahl bei Teebaumöl nach 3h Belüftung auf 10 und nach weiteren 3h auf 24. Beim Zitronenöl steigt die Peroxidzahl ebenfalls schon nach 3h Belüftung auf einen Wert von 8 und nach 6 h Belüftung auf 40. Die Peroxidzahl von Lavendelöl stieg nach 3 stündiger Belüftung auf einen Wert von 16 und nach 6h auf 22.

## 4.8 Peroxidzerstörung

- POZ

Tabelle 4.26: Ergebnisse Peroxidzerstörung Tag 1

Ether. Öl	POZ 0h	POZ 24h (+ Cu Pulver)	POZ 24h (+ Messing)	POZ 24h (ohne Zusatz)
Niaouli	28	23	21	28
Teebaum	72	2	2	72
Zypresse	25	16	14	25

Tabelle 4.27: Ergebnisse Peroxidzerstörung Tag 2

Ether. Öl	POZ 0h	POZ 24h (+ Cu Pulver)	POZ 24h (+ Messing)	POZ 24h (ohne Zusatz)
Niaouli	28	22	21	29
Teebaum	72	2	3	72
Zypresse	26	14	13	26

Aus den Tabellen 4.26 und 4.27 kann man erkennen, dass die Peroxidzahl bei allen Ölen, denen Cu-Pulver oder Messingspäne zugegeben wurde sinkt. Am deutlichsten beim Teebaumöl von einer Peroxidzahl von 72 auf eine POZ von 2.

- GC (Teebaumöl)  
Die Ergebnisse sind Mittelwerte der Doppelbestimmung an 2 verschiedenen Tagen.

Tabelle 4.28: Peroxidzersetzung Teebaum GC

Substanz	POZ 72 Zusammensetzung. [%m/m]	POZ 2 Zusammensetzung. [%m/m]	Änderung [%]
$\alpha$ -Pinen	1,79	2,38	33
$\beta$ -Pinen	0,6	0,71	18
Myrcen	0,26	0,14	- 46
$\alpha$ -Phellandren	0,98	0,99	1
$\alpha$ -Terpinen	7,01	7,22	3
Limonen	0,96	0,93	- 3
1,8-Cineol	3,85	4,16	8
$\gamma$ -Terpinen	17,69	17,01	- 4
p-Cymen	5,54	5,45	- 2
Terpinolen	3,12	2,99	- 4
Terpinen-4-ol	47,71	48,5	2
$\beta$ -Caryophyllen	0,13	0,13	- 1
$\alpha$ -Terpineol	3,46	3,49	1

Tabelle 4.28 zeigt, die Unterschiede in der Zusammensetzung von Teebaumöl der POZ 72 und von Teebaumöl dessen POZ mittels Cu-Pulver oder Messingspänen auf eine POZ von 2 gesenkt wurde. Bei den Gehalten an  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Myrcen und 1,8-Cineol zeigt sich eine signifikante Änderung. So nimmt der Gehalt an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen -bei einer Peroxidzahl-Änderung von 72 auf 2 innerhalb von 24h um bis zu 33% zu, der Gehalt an Myrcen verringert sich dagegen um 46%.

# Kapitel 5

## Diskussion

### 5.1 Zusammensetzung und Gewinnung etherischer Öle

Bei etherischen Ölen handelt es sich um komplexe Gemische lipophiler Stoffe, die aus den verschiedenen Pflanzenteilen zum grössten Teil durch Wasserdampfdestillation, manchmal aber auch durch Auspressen (bzw. Anritzen) oder Extraktion des relevanten Pflanzenteils (z.B. Schale bei Zitronen- oder Orangenöl), neuerdings auch durch Extraktion mit überkritischem  $\text{CO}_2$ , gewonnen werden.

Es gibt weit über tausend unterschiedliche Kohlen-Wasser-stoff-Verbindungen, aus denen sich die etherischen Öle zusammensetzen. Dabei handelt es sich vor allem um Terpenverbindungen, Phenylpropane, Poly-ketid-Derivate, Paraffinkohlenwasserstoffe, deren Alkohole und Ketone, Fett-säuren sowie einige N und S haltige Verbindungen (z.B. Anthranilsäuremethylester, Menthen-8-thiol). Die am häufigsten vorkommenden Terpene unterscheidet man in Mono( $\text{C}_{10}$ )- Sesqui( $\text{C}_{15}$ )- und Diterpene( $\text{C}_{20}$ ). Sie erscheinen als aliphatische cyclische, meist ungesättigte Kohlenwasserstoffe, als Terpen-alkohole, -aldehyde, -ketone, -säuren, -ester und -ether.

Im Gegensatz zu fetten Ölen sind die etherischen Öle leicht flüchtig und zeichnen sich durch einen aromatischen, häufig charakteristischen Duft aus. In der Aromatherapie werden sie aufgrund ihrer fungiziden, bakteriziden und viruziden Wirkung verwendet.

Die Bedeutung der Öle für die Pflanze liegt zum einen in der Bereitstellung von oxidierbaren Produkten in Form von Monoterpenen zum Beispiel für Coenzyme der Atmung oder für die Erhaltung der Funktionsfähigkeit von Enzymsystemen im Ruhezustand.

Zum anderen helfen sie beim Anlocken von Insekten für die Bestäubung und wirken als Fraßschutz, als Hemmstoffe bei der Samenkeimung und wegen ihrer fungiziden, bakteriziden und viruziden Eigenschaften als Schutz vor Krankheiten [69].

## 5.2 Einzelölportraits

- **Melissenöl (*melissa officinalis*)**

Synonym: Zitronenmelisse

Familie: Labiatae

Wird durch Destillation des blühenden Krauts gewonnen. Heimisch in Nord- und Südeuropa, in Mittelasien und in den USA. Der Hauptteil des Öls stammt aus Italien, ein Teil auch aus Frankreich. Es ist ein sehr teures Öl, da der Gehalt in den Blättern und Blüten sehr gering ist (ca. 0,05%). Melisse hat einen sehr starken zitronen-ähnlichen Duft, der aber mit erfrischender Süße verbunden ist. Ein Großteil des im Handel befindlichen Öls ist mit Citronella und Lemongrass verfälscht. In Südeuropa heißt die Pflanze Herzensfreude. Man nennt sie dort auch Lebenselixier. In der Klostermedizin wurde Melisse als Allheilmittel angesehen. Im Karmelitergeist (*Spiritus melissae compositus*) wurde schon im 17. Jahrhundert die Melisse in die allgemeine Medizin eingeführt. Hier wird der Melissenauszug zusammen mit Gewürznelken, Muskat und Alkohol angesetzt. Nicht zu vergessen ist der „Klosterfrau-Melissengeist®“, der auch heute noch für alle möglichen Beschwerden, nicht nur wegen seines Alkoholgehaltes eingesetzt wird.

Die Melisse gehört zu unseren ältesten Heilpflanzen und wurde besonders von Paracelsus (Theophrastus Bombastus von Hohenheim) geschätzt. Er bereitete eine Mischung aus Melisse und Kaliumcarbonat, die als „*Primum ens melissae*“ bezeichnet wurde. In alten Zeiten wurde die Melisse zur Behandlung von Melancholie und zur Kräftigung des Gehirns und der Nerven eingesetzt. Sehr frühzeitig wurde ihre Herzwirksamkeit und der Einfluss der Melisse auf das Nervensystem erkannt.

Die Pflanze ist inzwischen zu einem ganz üblichen Bewohner vieler Hausgärten geworden.

Sie wird gerne als Würzkraut, vor allen Dingen bei Süßspeisen (Speiseeis etc.) verwendet. Der lateinische Name leitet sich vom griechischen Wort für Biene ab. Tatsächlich wird die Pflanze von Bienen umschwärmt. Allerdings gibt es auch noch eine andere Bedeutung hierfür. Man setzte das zerquetschte Kraut bei Bienenstichen als Linderungs-

mittel ein. Wem das etherische Öl zu teuer ist, kann die extrem gute Wirkung bei allen Herpesarten auch mit dem Kraut erfahren. Das frische Kraut wird zerquetscht und auf die Herpesstelle aufgelegt, möglichst noch bevor die Bläschen erscheinen. Ein aus der Mode gekommenes Heilmittel ist das Melissenwasser. Dies ist das Nebenprodukt bei der Wasserdampf-Destillation. Es enthält die wasserlöslichen Bestandteile, hier vor allen Dingen Citral und Citronellal. Beide Aldehyde sind starke Viruzide und so besonders heilsam bei allen Grippe-Erkrankungen und besonders bei Herpes.

- **Pfefferminzöl allgemein (mentha piperita)**

Familie: Labiatae

Aus Blättern und Blüten der Pfefferminze wird das Öl durch Wasserdampf-Destillation gewonnen. Es handelt sich um eine Gruppe von Minzensorten, deren allgemeiner Name *mentha piperita* lautet. *Mentha arvensis* ist die Feld- oder Ackerminze, *mentha arvensis* var. *piper.* entspricht der japanischen Pfefferminze, *mentha crispa* ist die Krauseminze.

Eine besondere Form, die in England gezogen wird und einen starken Pfefferminzgeschmack mit süßem Untergrund hat, stellt *mentha piperita dulcimitcham* dar. Weitere Minzen sind Katzenminze, Bergminze, Wasserminze und als eigenständige Pflanze *mentha pulegium*, die Poleiminze (Englisch: pennyroyal) mit einem Öl, das vor allem zur Linderung von Frauenleiden eingesetzt wird. Unter all den genannten Variationen ist das wirksamste Öl das von *mentha arvensis* var. *piper.* Die Pfefferminzarten gedeihen weltweit. Lieferländer sind Ägypten, Italien, die ehemaligen Staaten von Jugoslawien und Amerika.

Die Pfefferminze ist uns allen als Tee bekannt. Sie wird in der Nahrungsmittelindustrie in grossem Maße eingesetzt. Erinnerung sei hier an Kaugummi und die vielfältigen Pfefferminz-Pastillen und Bonbons. Pfefferminze ist nicht nur ein altes Würzkraut, sondern auch ein sehr altes Heilkraut. Ihre zellerneuernde Wirkung wird zunehmend auch von der westlichen Medizin akzeptiert. Dies bedeutet, daß Wunden wesentlich schneller mit Hilfe von Pfefferminzöl zusammenheilen. Narbenbildung unterbleibt dabei meist.

In der Literatur war die Diskrepanz zwischen dem stark kühlenden Effekt und der dennoch vorhandenen Durchblutungssteigerung immer interessant. Wie aus der Liste der Wirkungen und Anwendungen zu sehen, ist auch die Pfefferminze in der Nähe von Allheilmitteln einzuordnen.

Berichte zum Einsatz dieser Pflanze und des dazugehörigen Öls sind in vielen alten Kulturen- wie in Ägypten, China und bei den nordamerikanischen Indianern- zu finden.

In der Tat gehört Pfefferminzöl zu den wichtigsten therapeutisch genutzten Essenzen. Bei Pfefferminzöl hat sich die interne Einnahme vor allem bei Magen- und Darm- sowie Leber- und Gallenbeschwerden besonders bewährt.

- **Zitronenöl (citrus limonum)**

Familie: Rutaceae

Dieses Öl wird durch Kaltpressung aus den Fruchtschalen von citrus limonum gewonnen. Die Hauptmenge des Zitronenöls kommt aus Italien, ein Teil auch aus Argentinien, Kalifornien, Florida und Zypern.

Das Öl ist in der Parfümindustrie, in der Kosmetikindustrie, in der Pharmazie und bei der Lebensmittelherstellung weit verbreitet. Aufgrund seines hohen Gehalts an ungesättigten Verbindungen jedoch nicht lange haltbar (gilt für alle Citrusöle).

In den USA hat man Tests mit Sekretärinnen durchgeführt. Unter der Wirkung von Zitronenöl waren 50% weniger Schreibfehler festzustellen.

- **Teebaumöl (melaleuca alternifolia)**

Familie: Myrtaceae

Gewonnen durch Wasserdampf-Destillation aus Blättern und Zweigen von melaleuca alternifolia, einer baumartigen Pflanze, die nur in Australien beheimatet ist. Der Geruch ist scharf, campherähnlich und stechend. Die meisten Patienten empfinden ihn am Anfang nicht als angenehm. Man gewöhnt sich allerdings relativ schnell daran und viele finden ihn schliesslich sogar balsamisch und ausgleichend. Auf jeden Fall riecht dieses Öl medizinisch. Der Duft kann wesentlich verbessert werden durch Zusatz von geringen Mengen Rosenöl und Lavendel.

Dieses Öl wird noch wenig in unserer Gegend angewendet. In Australien haben es die Aborigines schon seit Hunderten von Jahren für vielfältigste Beschwerden eingesetzt. Bei den Eingeborenen geniesst Teebaumöl einen ähnlichen Ruf als Allheilmittel wie hier in Europa Lavendelöl und Rosenöl.

Auch die westliche Medizin hat inzwischen die Bedeutung von Teebaumöl erkannt. Die eindrucksvollen antiviralen, antibakteriellen und fungiziden Fähigkeiten dieses Öls haben es im zweiten Weltkrieg so wertvoll gemacht, dass es im Notfallgepäck jedes australischen Soldaten zu finden war.

- **Lavendelöl (*lavandula officinalis*)**

**Synonym *lavandula angustifolia*, *lavandula vera***

Familie: Labiatae

Gewonnen durch Wasserdampf-Destillation aus den Blüten von *lavandula officinalis*. Lavendelöl wurde früher hauptsächlich aus Frankreich geliefert. Inzwischen kommt die Hauptmenge aus Bulgarien, Tasmanien und dem ehemaligen Jugoslawien. Aus Frankreich stammt besonders hochwertiges Öl nur aus den dortigen Hochalpen von wildwachsendem Lavendel. Die Produktion in England wurde wieder wesentlich ausgebaut. Insgesamt beträgt die Weltproduktion über 1000 Tonnen pro Jahr.

Man sollte es nicht verwechseln mit Lavandin (750-900 Tonnen pro Jahr) aus *lavandula fragrans delphinensis*. Diese Öle haben einen wesentlich niedrigeren Estergehalt und enthalten Kampfer. Ähnliches gilt für sog. Speik-Lavendel, hergestellt aus *lavandula spica* (*lavandula latifolia*). Dieses Öl enthält auch eine bestimmte Menge Kampfer und wird als Insektenbekämpfungsmittel und in der Tiermedizin eingesetzt. In geringer Menge findet auch Schopf-Lavendelöl aus dem französischen Lavendel *lavandula stochas* Anwendung.

Der Name der Pflanze leitet sich vom lateinischen *lavare*=waschen ab. Lavendel wurde sowohl bei der Wäsche von Kleidung eingesetzt, um das Wasser zu aromatisieren. Wichtiger ist seine Bedeutung beim Auswaschen von Wunden.

Lavendel ist seit langen Zeiten ein bewährtes Volksheilmittel. Früher verwendete man das Kraut um den Magen zu trösten. Das Öl wurde sowohl als belebendes, als auch beruhigendes Öl verwendet. Lavendelöl wird in der Aromatherapie im allgemeinen als das vielseitigste Öl betrachtet. Ganz prinzipiell ist es „das Mittel“ bei Verbrühungen und Verbrennungen aller Art. Diese Beobachtung führte René Gattefossé 1935 zur Wiederentdeckung der Aromatherapie. Auch schmerzende Wunden und juckende Mückenstiche können damit sehr schnell gelindert werden. Schnaubelt berichtet von einer interessanten Wirkung des Lavendelöls als normalisierende Substanz auf die Blutzucker-Bereitstellung der Leber. Ein oder zwei Tropfen 15 Minuten vor dem Essen eingenommen, sollen den Appetit spürbar reduzieren [169].

Lavendel ist neben Rosenöl das Therapeutikum mit den vielfältigsten Anwendungsmöglichkeiten. Die „alten Ärzte“, wie Culpeper (a.D 1640), haben es mit gewissem Recht als ein Allheilmittel betrachtet. Wenn man die Anwendungsgebiete und die Wirkungen mustert, wird man diesen Glauben nachvollziehen können.



Heute ist Lavendelöl das in der Krankenhaus-Aromatherapie am häufigsten eingesetzte Öl. Es wirkt beruhigend, wird deshalb als sanftes Schlafmittel und auch zur Angst-Behandlung eingesetzt. Ausserdem wirkt es stark desinfizierend, auch in der Raumluft (Hospitalismus). Bei Betrachtung seiner Wirkungsmöglichkeiten ist es erstaunlich preiswert und vor allem nahezu nebenwirkungsfrei. Neben Rosenöl und Sandelholzöl ist es das einzige Öl, das man problemlos unverdünnt auf jeder Haut anwenden kann. Für die Hausapotheke ist dieses Öl unverzichtbar. Es sollte in keinem Haushalt fehlen, auch wenn man auf andere Öle verzichten möchte.

- **Latschenkieferöl (pinus mugo)**

Synonym: Bergkiefer

Familie: Pinaceae

Durch Wasserdampf-Destillation aus Zweigspitzen der in Hoch- und Mittelgebirgen verbreiteten Latsche oder Bergkiefer (*p. montana*, *pinus mugo* var. *pumilio*). Latschenkieferöl hat einen balsamisch-aromatischen Geruch mit einem charakteristischen Nachgeruch nach Moschuskörneröl und Labdanum. Winteröle riechen rauher als Sommeröle. Die Latschenkiefer ist ein wichtiges Heilmittel der Gebirgsregionen in Mitteleuropa. Wegen seiner niedrigen verkrüppelten Form verspricht man sich Heilwirkung bei Rheuma, Glieder-Schmerzen und vor allem bei Rücken-Schmerzen. Das Öl wird, ähnlich wie das der Zirbelkiefer, gerne in Mischungen mit fetten Ölen zur Pflege von unlackierten Holzmöbeln eingesetzt. Bekannter ist es als Bestandteil von Sauna- und Badeölen. Vor allem bei maskulinen Mischungen in der Parfümerie findet es weite Verbreitung. Weiter findet Latschenkieferöl Verwendung in Badepräparaten, Hautölen, Luftreinigern, Seifen, in Rheumamitteln und Expektorantien.

### 5.3 Biozide-Pestizide-Pflanzenschutzmittel

Unter dem Begriff Biozide versteht man Stoffe, die die Pflanzen während des Wachstums und ihrer Existenz vor Krankheiten und tierischem Schädlingsbefall schützen, die Konkurrenz von anderen Pflanzen um Licht und Nährstoffe unterbinden und die eingebrachten Erntemengen vor Ertragsverlusten schützen sollen. Üblicherweise nennt man solche Stoffe Pestizide, was exakt übersetzt Schädlingsvernichtungsmittel heisst. In Deutschland wird meist das Wort Pflanzenschutzmittel (PSM) verwendet - obwohl eigentlich Nutzpflanzen-Schutzmittel gemeint ist [165]. Dieser Begriff wird auch im folgenden verwendet.

Der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln ist weit verbreitet. Auch beim Anbau von Heil- und Gewürzpflanzen wird nicht immer darauf verzichtet. Die behandelte Pflanze mag nach ihrem Einsatz unversehrter aussehen als manche Ökopflanze, doch bleibt die Frage, in wie weit Pestizide in die Pflanze eindringen und den Stoffwechsel beeinflussen. Nach Franz [158] können Umweltchemikalien wie Insektizide, Fungizide oder Herbizide in der Pflanze auf molekularbiologischer Ebene eingreifen und so etwa Enzyme verändern, welche zur Bildung einer bestimmten Substanz notwendig wären.

Wie differenziert die Auswirkungen von Pestizidspritzungen auf die Bildung und Zusammensetzung von Substanzen aus dem Bereich des Sekundärstoffwechsels sein können zeigen Schuphan, Engst und Seider, Härting und Engst am Beispiel der Carotinoidsynthese bei Möhren. Neben einer verstärkten Akkumulation von Aldrin, Lindan und Parathion im etherischen Öl der Möhrenwurzel, stellten sie beträchtliche Veränderungen im Carotinoidgehalt fest [163].

Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel werden je nach Wirkung in systemisch (syst.= Verteilung in der Pflanze)- und als Kontaktmittel wirkende PSM unterteilt. Ihr Einsatz wird in Deutschland durch das Pflanzenschutzgesetz [160] geregelt. Hier kann man die für den Anbau zugelassenen Pflanzenschutzmittel nachlesen.

Das im Versuch verwendete, gemäss §9 Pflanzenschutzgesetz zugelassene Insektizid Karate mit Zeon® Technologie, wird laut Hersteller nach dem Ausbringen nicht systemisch in die Pflanze verlagert, es wirkt vielmehr auf der Pflanzenoberfläche und dabei findet kein Transport innerhalb der Pflanze statt[156]. Im Gegensatz dazu besitzt das verwendete Fungizid Ortiva systemische und translaminare (= durchdringt das Blatt) Eigenschaften.

In der Literatur finden sich zahlreiche Versuche die ebenfalls den Einfluss von Pflanzenschutzmitteln auf die Zusammensetzung des etherischen Öles einer Pflanze erforschen. So zum Beispiel

- Pfefferminze (*mentha piperita* L., *mentha arvensis* L.) :
  - **Herbizid** Terbacil (syst.): kein Unterschied im Gehalt der Komponenten Menthol, Menthylacetat, Menthon, Menthofuran, 1,8-Cineol und Limonen zwischen dem Öl aus mit PSM behandelte und nicht behandelte Pflanze [115].
  - **Fungizide** Tilt 250 EC (syst.), Bayfidan 250 EC (syst.), Folicur plus (syst.), Sumi 8 12.5 VP (kontakt), und Baycor 300 EC (syst.): kein signifikanter Unterschied im Gehalt der Komponenten  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Sabinen, Myrcen, Limonen, 1,8-Cineol, Menthol, Menthylacetat, Menthon, Menthofuran, Isomenthol, Neomenthol, Neoisomenthol, Pulegon,  $\beta$ -Caryophyllen zwischen dem Öl aus mit PSM behandelte und nicht behandelte Pflanze [41].
  - **Insektizide** Parathion, Lindan, DDT, Bromophos und Diazinon: Rückstände an PSM nachweisbar. Keine quantitative Veränderungen der Bestandteile Menthol, Menthon und Menthofuran durch die Einwirkung der Pestizidapplikationen [168].
- Salbei (*salvia officinalis* L.):
  - **Herbizid** Afalon 50WP® (syst., Wirkstoff Linuron): kein Unterschied im Gehalt der Komponenten  $\alpha$ -Pinen, Camphen,  $\beta$ -Pinen, Limonen, 1,8-Cineol, p-Cymen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujon, Campher, Linalylacetat, Bornylacetat, Borneol,  $\beta$ -Caryophyllen zwischen dem Öl aus mit PSM behandelte und nicht behandelte Pflanze [113].

- Melisse (*melissa officinalis* L.):
  - **Herbizid** Basagran® (kontakt, Wirkstoff Bentazon): kein Unterschied im Gehalt der Komponenten Citronellal, Caryopyllen, Neral, Geranial, Geranylacetat zwischen dem Öl aus behandelter und nicht behandelter Pflanze [91].
  - **Herbizide** Bromacil, Lenacil (syst.): kein Unterschied im Gehalt der Komponenten Citronellal, Neral, Geranial,  $\beta$ -Caryophyllen und Caryophyllenoxid zwischen dem Öl aus mit PSM behandelter und nicht behandelter Pflanze [17].
  - **Fungizid** Ridomil 72 WP (syst.): kein Unterschied im Gehalt der Komponenten Citronellal, Neral, Geranial,  $\beta$ -Caryophyllen und Caryophyllenoxid zwischen dem Öl aus behandelter und nicht behandelter Pflanze [15].

Sie alle kommen zu dem Schluss, dass die Behandlung von Pflanzen mit Fungiziden, Herbiziden und/oder Insektiziden die Zusammensetzung des aus ihnen gewonnenen etherischen Öles nicht beeinflusst.

Im Gegensatz dazu berichtet Schilcher von Versuchen mit Kamillenpflanzen (*Matricaria chamomilla* L.) die mit dem Herbizid Atrazin (syst.) behandelt wurden und bei dem aus ihnen gewonnenen etherischen Öles sich die Zusammensetzung des „unbehandelten“ Öles von der des „mit Atrazin behandelten“ unterschied: Applikationen hoher Mengen Atrazin unmittelbar vor und während der Blütenbildung üben einen Einfluss auf die Biosynthese des etherischen Öles aus. Die Gehalte der Inhaltsstoffe Farnesen, (-)- $\alpha$ -Bisabolol (Abnahme um bis zu 68%), Bisabololoxid A und B, Chamazulen (Abnahme um bis zu 71%) und En-In-Dicycloether des Öls ohne Behandlung unterscheiden sich von denen des Öls das mit Atrazin behandelt wurde.

Außerdem wird der Nukleinsäuregehalt beeinflusst (nimmt ab) wenn entsprechend hohe Mengen an Atrazin angewendet werden. Da anzunehmen ist, daß so auch die Synthese der Enzyme beeinflusst und verändert wird, könnte das ein Grund für die veränderte Zusammensetzung des etherischen Öls der Kamille sein [106].

Auch Reichling [163] stellte fest, dass es aufgrund von Herbizidspritzungen zu signifikanten quantitativen Unterschieden bei einzelnen Inhaltsstoffen des etherischen Öles von *Matricaria Chamomilla* L. gegenüber des aus den Kontrollpflanzen gewonnenen Öles kommt. Er schließt daraus, dass die u.a. verwendeten Herbizide Legurame, Tramat und Kerb W50 (alle systemisch) den Sekundärstoffwechsel der Pflanze beeinflussen können.

Die Ergebnisse des im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Feldversuches (siehe unter Abschnitt 4.3) bestätigen diese Beobachtungen: es zeigte sich, dass sich sowohl bei der Melisse als auch bei der Pfefferminze die quantitative Zusammensetzung des gewonnenen Öles im Vergleich *unbehandelt*  $\Leftrightarrow$  *Fungizid* und *unbehandelt*  $\Leftrightarrow$  *Insektizid* signifikant ändert. Es ist also sicher, dass die Biosynthese des etherischen Öles sowohl in der Melissen- als auch in der Pfefferminzpflanze beeinflusst wird. Und zwar nicht nur durch das systemisch wirkende Fungizid, sondern auch durch das als Kontaktmittel wirkende Insektizid.

Wenn man bedenkt, dass in diesem Versuch, der nach den in Deutschland geltenden rechtlichen Vorgaben durchgeführt wurde (die Pflanzenschutzmittel waren zu diesem Zweck zugelassen, es wurden die vorgeschriebenen Mengen verwendet und die Wartezeiten eingehalten) bei beiden Pflanzen signifikante Änderungen der Ölzusammensetzung nachzuweisen waren, ist bei unsachgemäßer Verwendung von noch deutlicheren bzw. weitreichenderen Änderungen der Zusammensetzung auszugehen.

Eine weitere mögliche Erklärung ist folgende: der Pflanze wird die Notwendigkeit des Kampfes gegen Pilze oder Fraßfeinde durch das von außen zugeführte Pflanzenschutzmittel genommen. Dadurch produziert sie weniger fungizide, bzw. insektizide Substanzen und die Ölzusammensetzung ändert sich [161]. Daß diese Veränderungen für den Verbraucher nicht ohne Konsequenzen bleiben zeigte Lis-Balchin [116]. Es gibt einen direkten Zusammenhang zwischen der Bioaktivität und der chemischen Zusammensetzung von etherischen Ölen. Mit zwei Kollegen untersuchte Lis-Balchin die biologische Aktivität von 105 kommerziellen etherischen Ölen gegen 25 verschiedene Bakterien-Arten. Die Ergebnisse zeigten, dass jede signifikante Veränderung der Zusammensetzung von etherischen Ölen deren biologische Aktivitäten beeinflusst. Der Einsatz eines aus mit Pflanzenschutzmitteln behandelten Pflanzen gewonnenen Öls z.B. in der Therapie oder der Kosmetik kann somit höchst unerwünschte Folgen haben.

Friedrich und Büter konnten in Pfefferminzpflanzen, die mit den Insektiziden Diazinon, Lindan, Bromophos, Parathion und DDT behandelt wurden, einen Trend zur Anreicherung der Wirkstoffe während der Wasserdampfdestillation feststellen. Sie konnten sie PSM dann auch im etherischen Öl nachweisen [168].

Die Reihenfolge der Anreicherung der Wirkstoffe im Öl hängt nach Friedrich und Blüter bei gleichen Destillationsbedingungen vom Molekulargewicht und Dampfdruck des jeweiligen Wirkstoffes ab.

Tabelle 5.1: Reihenfolge der Anreicherung der einzelnen Wirkstoffe im etherischen Öl [168]

Substanz	Dampfdruck bei 20°C [mm Hg]	Molekulargewicht [g/mol]
1. Diazinon	$8,40 \times 10^{-5}$	304,35
2. Lindan	$0,94 \times 10^{-5}$	290,85
3. Bromophos	$1,30 \times 10^{-4}$	366,00
4. Parathion	$0,57 \times 10^{-5}$	291,27
5. DDT	$1,9 \times 10^{-7}$	354,51

Demnach reichert sich eine Substanz während der Wasserdampfdestillation umso mehr im etherischen Öl an, je höher ihr Dampfdruck und je niedriger ihr Molekulargewicht (MG) ist.

Diazinon besitzt einen hohen Dampfdruck und niedriges Molekulargewicht. Lindan gleicht relativ tiefen Dampfdruck mit niedrigem MG aus. Bromophos besitzt von den aufgeführten Wirkstoffen den höchsten Dampfdruck, aber auch ein hohes MG. Parathion hat zwar ein ähnliches MG wie Lindan, aber niedrigeren Dampfdruck. DDT muss mit niedrigstem Dampfdruck und recht hohem MG am Schluß dieser Reihenfolge stehen.

Die hier verwendeten PSM Karate (Wirkstoff:  $\lambda$ -Cyhalothrin) und Ortiva (Wirkstoff: Azoxystrobin) weisen im Vergleich zu den im Versuch von Friedrich verwendeten PSM schon bei 25°C relativ niedrige Dampfdrücke und um mehr als 100g/mol höhere Molekulargewichte auf.

Daher ist es sehr unwahrscheinlich, dass sie bei einer Destillation ins Destillat übergehen.

Substanz	Dampfdruck bei 25°C [mm Hg]	Molekulargewicht [g/mol]
$\lambda$ -Cyhalothrin	$4,35 \times 10^{-10}$	449,90
Azoxystrobin	$1,67 \times 10^{-13}$	403,4

Ein weiterer Einfluss-Faktor auf die Anreicherung des PSM im Öl ist die Dauer der Destillation. Bei Friedrich betrug sie 1 Stunde, während im Versuch der vorliegenden Arbeit lediglich 30 Minuten destilliert wurde.

Dies alles bestätigt die Ergebnisse der hier durchgeführten Rückstandsuntersuchungen, wobei keine PSM-Rückstände in den Ölen nachgewiesen werden konnten.

## 5.4 Methyleugenol

Methyleugenol - ein Phenylpropanderivat - ist in Europa seit Anfang 2001 in die Diskussion geraten, als der BgVV (jetzt BfR) eine gesundheitliche Bewertung von Duftölen, die Safrol, Methyleugenol oder Estragol enthalten veröffentlichte [131]. Demnach ist u.a. Methyleugenol als angeblich gentoxisches Kanzerogen anzusehen. Um die Exposition der Verbraucher mit dieser Substanz möglichst niedrig zu halten, wurden Grenzwerte vorgeschlagen die mittlerweile in die Kosmetik-Verordnung aufgenommen wurden.

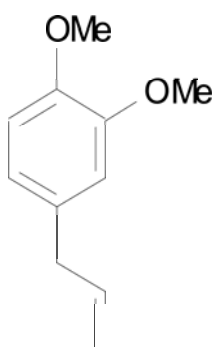


Abbildung 5.1: Methyleugenol (CAS-Nr. 93-15-2)

Die Höchstmenge für Methyleugenol in Kosmetika beträgt gemäss Anlage 1 Teil A zu §1 Kosmetik-Verordnung 0,01% in Parfum, 0,004% in Eau de Toilette, 0,002% in parfümierter Creme, 0,001% in abwaschbaren Mitteln, 0,0002% in sonstigen Mitteln, die auf der Haut verbleiben und Erzeugnissen zur Mundpflege [159].

Die Konsequenz dieser rechtlichen Vorgaben für Firmen, die etherische Öle - insbesondere Rosenöl - verarbeiten, ist fatal. Entweder müssen Rezepturen geändert werden, oder es wird versucht, methyleugenolfreies Rosenöl herzustellen. Wer dies aufgrund mangelnder technischer oder finanzieller Möglichkeiten nicht vermag, dem bleibt nur die Kapitulation.

So beträgt der NOEL-Wert (NOEL= no observable effect level) von Methyleugenol 1-10mg/kg Körpergewicht und Tag. Die IFRA (International Fragrance Association) nimmt den niedrigsten Grenzwert von 1mg/kg Körpergewicht und Tag an und benutzt zusätzlich einen Sicherheitsfaktor von 1000. Damit ergibt sich eine zulässige Methyleugenoldosis von 1µg/kg Körpergewicht und Tag.

Allen Berechnungen und Sicherheitsabschätzungen liegt die orale Aufnahme von Methyleugenol zugrunde. Um die orale Aufnahme auf die Aufnahme von Methyleugenol über die Haut zu übertragen, bestimmte die IFRA eine



Hautübertragungsrate von 40%, ohne die zugrundeliegende Methode anzugeben oder zu erklären. Es handelt sich wohl um errechnete Werte, die nicht durch Versuche verifiziert wurden.

Somit beträgt der NOEL  $2,5\mu\text{g}$  Methyleugenol/kg Körpergewicht und Tag oder eine tägliche Dosis von  $150\mu\text{g}$  Methyleugenol/Tag für eine 60kg schwere Person [87].

Wie schwierig es ist, diese Anforderungen in der Praxis einzuhalten soll an einem Beispiel verdeutlicht werden:

1ml Rosenöl entspricht ca. 25 Tropfen = 0,86g (Dichte Rosenöl (Rosa Damascena) ca. 0,86g/ml).

Ein Tropfen entspricht also ca. 34mg Rosenöl. Davon sind 1,92% Methyleugenol = 0,634mg.

Der IFRA-NOEL Wert wäre also bei der Verwendung von nur einem Tropfen Rosenöl als Parfum schon um das 4-fache überschritten!

Die Vorgaben der Kosmetik-Verordnung sind ähnlich schwer einzuhalten:

Eine Mischung mit 100ml Jojobaöl ( $m = 86\text{g}$ ) und 25 Tropfen Rosenöl ( $m = 0,86\text{g}$ ) enthält 0,02g Methyleugenol (1,92% von 0,86g = 0,02g).

Der prozentuale Methyleugenolgehalt in der Mischung ist 0,02% ( $100/86 \cdot 0,02$ ).

Die hergestellte Mischung dürfte als Körperöl nicht in Verkehr gebracht werden, da die zulässige Höchstmenge überschritten wird.

Um eine nach KosmetikV. zulässige Creme (oder andere auf der Haut verbleibende Kosmetika) herzustellen, dürften lediglich 0,25 Tropfen Rosenöl in 100ml Jojobaöl (= 0,0002%) verwendet werden!

Abschließend bleibt zu sagen, dass die IFRA selbst sagt, die Berechnungsgrundlagen für die NOEL Werte entstammen Langzeit-Studien, die an Tieren durchgeführt wurden. Es gibt also keinen Beweis dafür, dass einzelne (selbst hohe) Dosen von Methyleugenol oder wöchentliche kleine Dosen in komplexen natürlichen Ölen über mehrere Wochen über die Haut - wie in der Aromatherapie üblich - irgendwelche gesundheitsgefährdenden Effekte für den Menschen haben [87]. Alle Vorgaben- ob von der IFRA oder dem BfR sind als vorsorgliche Maßnahmen zum Schutz des Verbrauchers zu sehen. Sie müssen also eingehalten werden.

## 5.5 Lagerungsversuche

Bereits 1969 stellte der Dermatologe Woeber die Frage, ob bei etherischen Ölen, in mehr oder minder grossem Maße, Peroxide oder Verharzungsprodukte, die durch längere Lagerung entstanden, eine Rolle in Bezug auf die Sensibilisierung spielen [134].

Für die Lagerungsversuche der vorliegenden Arbeit wurde die Peroxidbildung und die damit einhergehende Veränderung der Zusammensetzung während 160 Tagen untersucht. Dieser Zeitraum wurde als durchschnittliche Lagerdauer eines Öles beim Verbraucher angenommen. Zur Anwendung kamen je ein Kräuter-, ein Zitrus- und ein Nadelöl. Aufgrund ihrer großen Beliebtheit bei den Anwendern erschien es sinnvoll, Teebaum- und Lavendelöl ebenfalls zu untersuchen. Die Diskussion der Ergebnisse wird -soweit möglich- in die Unterpunkte Peroxide und Zusammensetzung der Öle aufgeteilt.

- **Peroxide**

Zur Peroxidbildung in etherischen Ölen kommt es durch Alterungsprozesse (z.B. Autoxidation), die durch Licht, Luft und/oder Schwermetalle ausgelöst werden können [57] siehe Abbildung 5.2 und 5.3. Beim Autoxidationsprozess entstehen zahlreiche Folge- und Zerfallsprodukte, namentlich peroxidische Verbindungen, Aldehyde, Säuren sowie andere flüchtige Stoffe [152] siehe Abbildung 5.5 und 5.6.

Die wichtigsten Produkte der Autoxidation sind die Peroxide, die in Form von Hydroperoxiden, cyclischen Peroxiden und Epi-Peroxiden auftreten können und die nach weiterem Zerfall in Radikale als Starter von Polymerisationsreaktionen fungieren. Der in diesen Verbindungen enthaltene aktive Sauerstoff ist, im Gegensatz zu den bei stärker fortgeschrittener Oxidation gebildeten Aldehyd-Peroxiden, Keto-Peroxiden und Dialkylperoxiden verhältnismässig leicht nachzuweisen.

Bei der analytischen Bestimmung von Peroxiden und der Auswertung der erhaltenen Resultate darf nicht übersehen werden, dass Peroxide kein bleibender Bestandteil autoxidierter Substanzen sind, sondern bei erhöhter Temperatur und unter Einwirkung von Adsorbentien leicht in nicht peroxidische Verbindungen übergehen können [39].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Peroxidzahl nach Wheeler bestimmt und alle Aussagen über den Peroxidgehalt von etherischen Ölen beziehen sich auf die mit dieser Methode (Titration des aus Kaliumiodid freigesetzten Iods mit Thiosulfat) erfassbaren Peroxide.

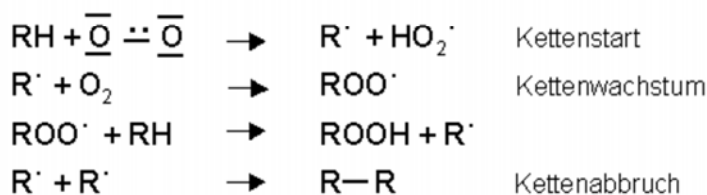


Abbildung 5.2: Mechanismus der Autoxidation [139]

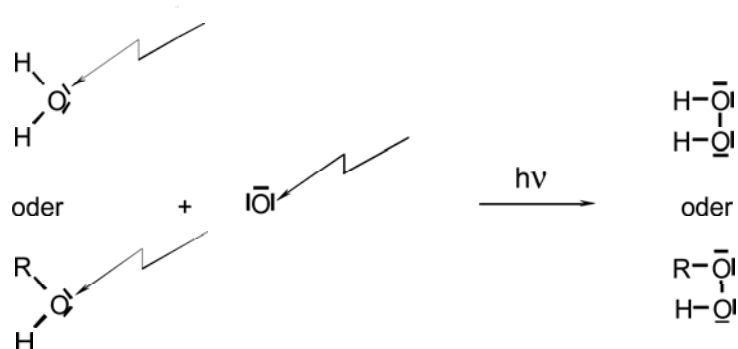


Abbildung 5.3: Peroxid-Bildung [49]

Die Ergebnisse der Peroxidzahlmessung während der Versuchsdauer waren teilweise wie zu erwarten: hohe Peroxidzahlen in den Plastikfläschchen und keine Veränderung der POZ in den Gläsern, die mit Argon überschichtet waren. Überraschend waren die teilweise hohen Peroxidzahlen in den im Braungläschen gelagerten Ölen und bei den im Kühlschrank gelagerten Ölen, sowie daß sich die POZ beim Pfefferminzöl auch nach 160 Tagen nicht veränderte. Ein Ansteigen der POZ bis zu einem Maximum und erst danach ein Absinken war bei allen Ölen zu beobachten.

Die hohen Peroxidzahlen bei den im Kühlschrank gelagerten Ölen können mit der besseren Löslichkeit des Sauerstoffes im Öl erklärt werden (Gesetz von Henry: Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten steigt mit sinkender Temperatur). Auch die hohen POZ in den Plastikfläschchen sind durch die größere Verfügbarkeit von Sauerstoff erklärbar (15 ml Öl im 50 ml Plastikgefäß statt 30 ml wie bei den Glasgefäßen). Ausserdem entsteht durch die Diffusion von kleineren Molekülen nach außen ein Unterdruck im Plastikgefäß durch den Sauerstoff hineingezogen wird.

Die charakteristische Kurve mit dem Maximum nach ca. 80 Tagen entstand u.a. durch den begrenzten Sauerstoffgehalt in den Gläschen. Nach dem Maximum können keine neuen Peroxide mehr gebildet werden, es finden Zerfalls- und Umlagerungsreaktionen statt.

Gründe für die Abnahme der Peroxidzahl nach einer gewissen Zeit sind also auf der einen Seite der fehlende Sauerstoff und andererseits Zerfalls- und Umlagerungsreaktionen der reaktiven Peroxide zu stabilen Produkten die durch die Bestimmung der POZ nicht mehr erfasst werden.

Einen ähnlichen Kurvenverlauf erhält man, wenn man die sogenannte Oxidationsbereitschaft von fetten Ölen und Fetten bestimmt (siehe Abb. 5.4).

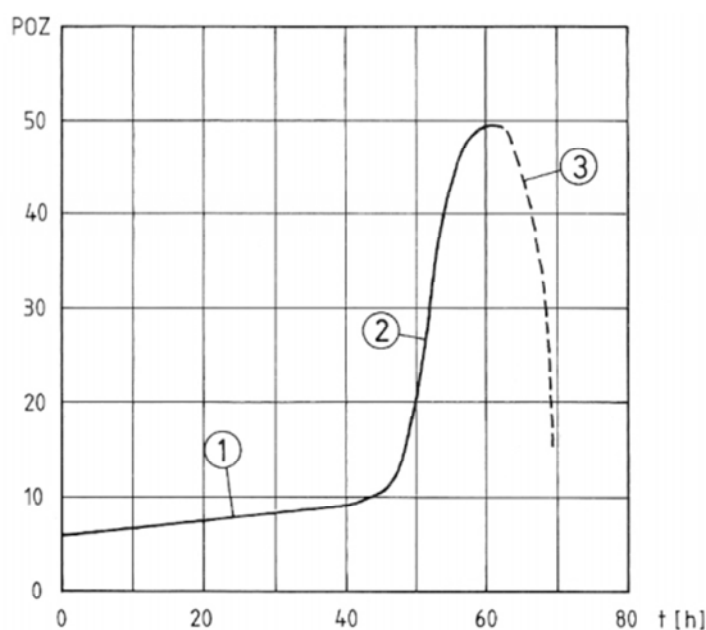


Abbildung 5.4: Zeitlicher Verlauf der Peroxidzahl bei Temperierung von fetten Ölen. 1 Induktionsperiode, 2 ausser Hydroperoxiden entstehen auch Peroxide anderer Struktur, 3 beginnende Polymerisierungsreaktionen, Zerfall der Peroxide [128]

Hierzu werden mehrere Proben eines Fettes/Öles 48h bei 60°C in Bechergläsern temperiert und nach bestimmten Zeitabständen die Peroxidzahl bestimmt.

Mit Hilfe der Kurve in Abb. 5.4 kann man Aussagen über die Haltbarkeit bzw. Lagerfähigkeit eines fetten Öles oder Fettes machen. Hier wurde eine beschleunigte künstliche Alterung unter definierten (T, Zeit) Bedingungen provoziert. Je länger nun die Induktionsperiode (1) eines Öls ist, desto stabiler, das heisst haltbarer, ist es.

Überträgt man diese Aussage direkt auf etherische Öle kann man aus den Abbildungen 4.4 bis 4.11 und Tabelle 4.22 ableiten, dass das in diesem Versuch verwendete Pfefferminzöl die beste Haltbarkeit besitzt. Daß Pfefferminzöl relativ stabil gegenüber Oxidationen und damit der Peroxidbildung ist, zeigen auch die Ergebnisse der Belüftungsversuche, bei denen sich die POZ des verwendeten Pfefferminzöles nur um 5 Einheiten ändert (POZ Änderung bei Zitronenöl 36, bei Lavendelöl 16 und bei Teebaumöl 19 Einheiten).

Der Grund für die Haltbarkeit des hier verwendeten Pfefferminzöles ist der hohe (ca. 85%) Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Menthol, Menthon, 1,8-Cineol usw. Sie oxidieren nicht zu Peroxiden sondern zu Aldehyden, Ketonen und Säuren. Denselben Effekt haben Linalool usw. im Lavendelöl (ca. 75%). Im Gegensatz dazu gelten Öle mit einem hohen Gehalt an ungesättigten Verbindungen als sehr oxidationsanfällig [148], [170].

Betrachtet man die Peroxidbildung in den im Plastikfläschchen gelagerten Ölen, nimmt die Haltbarkeit von Lavendelöl über Teebaumöl zu Latschenkieferöl bis Zitronenöl ab.

Anders gesagt: das hier verwendetet Zitronenöl hat die größte antioxidative Wirkung! Eine hohe Peroxidzahl ist ärgerlich und unangenehm wenn nicht sogar schädlich für den Anwender. Die allergische Reaktion auf gealtertes Teebaumöl wird zum Beispiel auf dessen Peroxidgehalt zurückgeführt [70].

Die Messung der Peroxidzahl in etherischen Ölen sollte deshalb Standard bei Qualitätskontrollen werden (bei fetten Ölen ist sie es längst), damit der Verbraucher nicht mehr mit oxidierten Ölen belastet wird.

Andererseits zeigt eine hohe Peroxidzahl aber auch die positive antioxidative Wirkung eines etherischen Öles. Dies bestätigt Grassmann, die etherische Öle aufgrund ihrer leichten Oxidierbarkeit als Radikalfänger und gute Antioxidantien bezeichnet [57].

**– Latschenkieferöl**

Wie bereits unter 4.5.1 beschrieben wurde in den verschiedenen Versuchsansätzen jeweils unterschiedlich schnell und unterschiedlich viel Peroxid gebildet. Beim Latschenkieferöl war auffällig, daß das in der Plastikflasche gelagerte Öl nach 160 Tagen in einen hochmolekularen Zustand übergegangen war. Es handelte sich um eine feste, durch Polymerisation entstandene Masse, die eine im Vergleich zu den anderen Versuchsansätzen sehr hohe Peroxidzahl aufwies.

Da Latschenkieferöl aufgrund seines hohen Gehaltes an Pinen und Limonen anfällig für die Autoxidation ist, war dieses Ergebnis nicht überraschend.

Interessant ist aber die Tatsache, daß allein das im Plastikfläschchen gelagerte Öl eine so starke Reaktion zeigt. Ein Grund dafür ist sicherlich der höhere Sauerstoffgehalt, da sich im Plastikfläschchen nur ca. 15ml Öl und damit ein im Vergleich zu den anderen Fläschchen größeres Luftvolumen befanden.

Bei den Fläschchen in denen Latschenkieferöl mit Wasser gelagert wurde wird die Peroxidbildung durch das zugegebene Wasser begünstigt. Nach Grassmann könnte sich hier außerdem Wasserstoffperoxid gebildet haben [57]. Das Öl wies hier bereits nach nur 10 Tagen eine um bis zu 17 Einheiten höhere Peroxidzahl auf. Eine Erklärung hierfür liefert der Mechanismus 5.3, der zeigt wie durch Lichteinstrahlung aus Wasser Radikale gebildet werden können, die die Autoxidation beschleunigen. Zusammenfassend kann man sagen, dass bei dem verwendeten Latschenkieferöl in den im Kühlschrank gelagerten Proben mehr Peroxid gebildet wurde als bei den im Labor oder am Fenster gelagerten Proben.

**– Teebaumöl**

Auch in den verschiedenen Teebaumöl-Versuchsansätzen wurde wie unter 4.5.2 beschrieben unterschiedlich viel Peroxid gebildet. Die stärkste Reaktion zeigte sich bei den im Kühlschrank und im Labor gelagerten Proben. Der Zusatz von Wasser hatte keine nennenswerte Wirkung auf die Peroxidbildung. Interessant beim Teebaumöl ist, dass in dem im Braunglas gelagerten Öl die Peroxidzahl jeweils höher ist als die des im Weissglas gelagerten Öls. Ein Grund hierfür könnte z.B die Lichtempfindlichkeit der jeweils gebildeten Peroxide sein.

**– Zitronenöl**

Bei den Proben von gelagertem Zitronenöl entwickelte sich wie bereits unter 4.5.3 beschrieben die höchste Peroxidzahl in der im Labor im Braunglas gelagerten Probe. Allgemein war hier die Peroxidentwicklung in dem im Braunglas gelagerten Öl grösser als in dem im Weissglas gelagerten. Das Maximum mit einer Peroxidzahl von 151 wurde in dem im Plastikfläschchen gelagerten Öl erreicht. Grund hierfür ist wie beim Latschenkieferöl der im Vergleich zu den anderen Versuchsansätzen höhere Sauerstoffgehalt. Der Zusatz von Wasser hemmt beim Zitronenöl die Peroxidbildung. Die POZ steigt im Laufe der Lagerung langsamer an und es wird nicht so viel Peroxid gebildet wie in den vergleichbaren Proben ohne Wasser. Interessant ist auch, dass sich die POZ in dem im Kühlschrank gelagerten Öl (wie beim Latschenkieferöl) erst nach 80 Tagen verändert. Im Gegensatz zum Teebaumöl wo bereits nach 10 Tagen ein Ansteigen beobachtet werden konnte.

**– Lavendelöl**

Beim Lavendelöl entwickelte sich wie bereits unter 4.5.4 beschrieben die POZ in den im Labor gelagerten Gläschen am stärksten. Im Gegensatz zum Teebaumöl konnte bei dem im Kühlschrank gelagerten Öl erst nach 80 Tagen ein Ansteigen der POZ gemessen werden. Bei allen im Weissglas gelagerten Lavendelölproben konnte ein schnelleres Ansteigen des POZ beobachtet werden. Der zugrundeliegende Mechanismus ist hier also mehr von der Lichtstrahlung abhängig als z.B beim Teebaumöl. Der Wasserzusatz wirkte hier -wie beim Zitronenöl- eher hemmend auf die Peroxidbildung: es wurde langsamer und weniger Peroxid gebildet als bei den vergleichbaren Proben ohne Wasser.

**– Pfefferminzöl**

Die Peroxidzahl des verwendeten Pfefferminzöles veränderte sich während der 160 Tage andauernden Lagerung nicht. Selbst das im Plastikfläschchen gelagerte Öl zeigte nach 160 Tagen keine Veränderung der POZ. Aufgrund des hohen Gehaltes an alkoholischen Verbindungen wie Menthol die unter oxidativen Bedingungen zu Aldehyden, Ketonen und Säuren reagieren, bilden sich hier keine mit der Methode nach Wheeler nachweisbaren Peroxide [148].

### Schlussfolgerung

Man kann also nur eine einzige allgemeingültigen Aussage über die Auswirkungen von längerem Lagern auf die Peroxidzahl etherischer Öle machen. Eine Überschichtung mit Inertgas, wie in diesem Versuch Argon, verhindert bei allen getesteten Ölen die Peroxidbildung. Die Einflüsse von Lagerort und Lagertemperatur oder der Zusatz von Wasser wirken sich jedoch bei jedem der verwendeten Öle unterschiedlich stark aus.

### Belüftung

Die Überlegung wie es in Proben von frisch geliefertem Lavendelöl bereits zu hohen Peroxidzahlen kommen kann, führte zu der Annahme, dass der Belüftungsvorgang dabei eine Rolle spielen muss. So wird rohes, das heisst frisch destilliertes Lavendelöl belüftet, um sogenannte kratzige Bestandteile auszutreiben.

Die Ergebnisse des Belüftungsversuches bestätigen die Ergebnisse des Lagerversuches. Teebaum- und Zitronenöl zeigen sich am anfälligsten für die Oxidation. Allgemein sind Nadel- und Zitrusöle aufgrund ihres hohen Gehaltes an ungesättigten Verbindungen sehr oxidationsanfällig [148].

Dass die Neigung zur Autoxidation von der Zusammensetzung des jeweiligen Öls abhängt beschreibt auch Gildemeister. Demnach sind Öle mit einem hohen Gehalt an Terpenen oder Terpenoiden wie Pinen oder Limonen stärker autoxidationsgefährdet als Öle mit einem hohen Gehalt an Phenolen und Phenoletbern und wie Thymol und Eugenol [170].

### Peroxid-Zerstörung

Nachdem deutlich wurde, dass die Peroxidzahl in allen Ölen nach einer gewissen Zeit wieder absinkt, war interessant, ob eine forcierte Zerstörung der Peroxide möglich ist. Nach Römpps Chemie Lexikon ist eine Entfernung der Peroxide z.B. mit Fe(II)-Salzen, Hydrogensulfit-Lsg., Natriummetall, Triphenylphosphin oder durch Adsorption als Aluminiumoxid möglich [76].

Am Beispiel von Teebaum- Niaouli- und Zypressenöl sieht man, dass sich die Peroxidzahl mit Hilfe von Kupferpulver oder Messing (Kupfer-Zink Legierung) senken lässt.

Bei Teebaumöl konnte die Peroxidzahl metallkatalysiert von 72 auf 2 gesenkt werden. Die Zusammensetzung des Teebaumöls veränderte sich dabei vor allem im Bereich der Monoterpene.



Um auf diese Methode zurückzugreifen und oxidierte Öle wieder benutzbar zu machen müssen jedoch weitere Versuche gemacht werden. So muss einerseits getestet werden, ob das verwendete Metall ins Öl übergeht, andererseits inwieweit die Veränderung in der Zusammensetzung des Öls dessen Wirksamkeit beeinflussen. Außerdem ist interessant, ob die Änderung in der Zusammensetzung auf andere Öle übertragbar ist.

### • Zusammensetzung der Öle

Parallel zur Peroxidzahl-Messung war interessant, inwieweit sich die Zusammensetzung der Hauptkomponenten der Öle während der Lagerung verändert. Die Beobachtungen von Reichling und Hausen, die Teebaumöl 9 Monate lang lagerten, konnten teilweise bestätigt werden [70]. Veränderungen zeigten sich wie bei Hausen vor allem im Bereich der Monoterpene. Der Gehalt an p-Cymen nahm zu, während die Gehalte an  $\alpha$ -Terpinen,  $\gamma$ -Terpinen und Terpinolen abnahmen. Beim Zitronen- und beim Teebaumöl konnte eine Zunahme des p-Cymengehaltes mit steigender Peroxidzahl beobachtet werden. Eine Erklärung hierfür liefert Brophy, der einen möglichen Abbauweg des Terpinen-4-ols beschreibt (siehe Abb. 5.5).

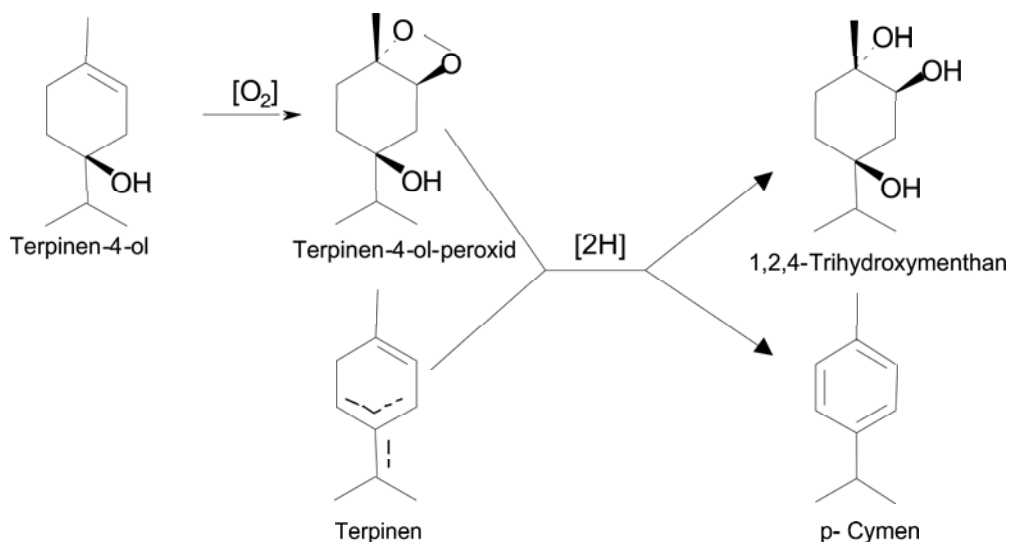


Abbildung 5.5: Mögliche Wege des Terpinen-4-ol Abbaus nach Brophy et. al. [98]

Die Darstellung der Reaktionen ist chemisch nicht einwandfrei. So sollte bei der Reaktion von Terpinen-4-ol zu Terpinen Wasser abgespalten werden. Außerdem kann man von Terpinen-4-ol-peroxid nicht allein durch [H] Abstraktion zu p-Cymen gelangen. Ganz prinzipiell wird der Abbau nach Brophy für alle cyclischen alkoholischen Verbindungen und für alle cyclischen ungesättigten Verbindungen vorgeschlagen, bei denen an der Doppelbindung ein Peroxid entstehen kann. Auch Hausen beschreibt einen Mechanismus, der die Bildung von p-Cymen und Ascaridol -einem Endoperoxid- in Teebaumöl erklärt [77].

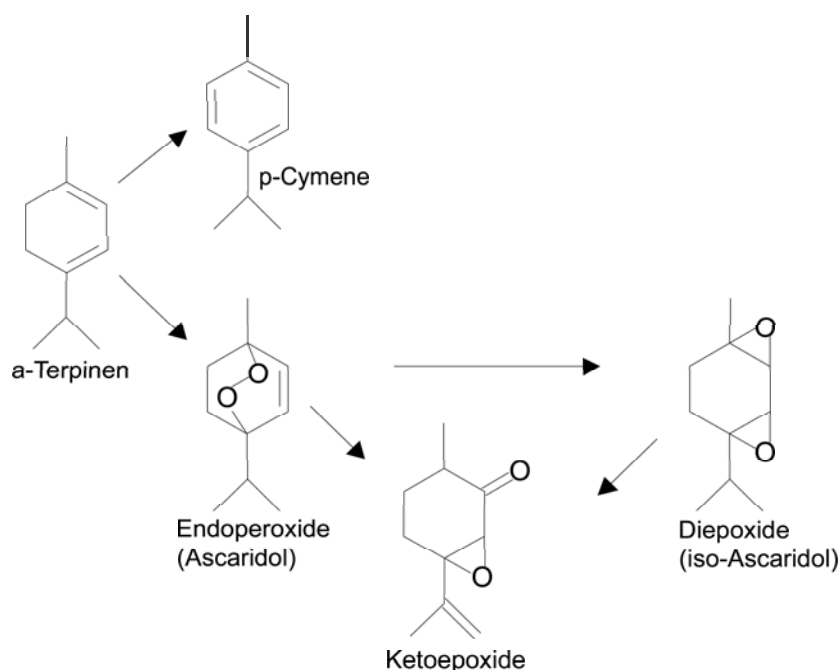
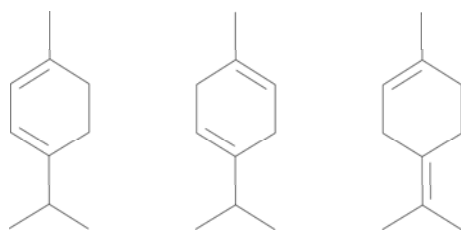


Abbildung 5.6: Photooxidation von  $\alpha$ -Terpinen nach Hausen et. al. [77]

Vermutlich durch Lichteinwirkung und oxidative H-Abspaltung entsteht entweder sofort ein aromatischer Ring (p-Cymen), oder durch Licht- und Sauerstoffeinwirkung das Endoperoxid (Ascaridol). Im Folgenden entstehen das Ketoepoxid und das Diepoxid (iso-Ascaridol). Der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus ist nicht ersichtlich und chemisch in dieser Form nicht korrekt.

Die Abnahme der Gehalte der Monoterpene  $\alpha$ -Terpinen,  $\gamma$ -Terpinen und Terpinolen bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Lagerungsversuchen, kann man mit obigem Mechanismus erklären.

Da jedoch in dem hier durchgeführten Versuch z.B. beim Teebaumöl der Gehalt an  $\alpha$ -Terpineol um bis zu 16% zunimmt (Kühlschrank BG), muss es sich bei den oben aufgeführten Reaktionen um Gleichgewichtsreaktionen handeln.



$\alpha$ -Terpinen     $\gamma$ -Terpinen    Terpinolen

Abbildung 5.7: Monoterpene  $\alpha$ -Terpinen,  $\gamma$ -Terpinen, Terpinolen

Hausen et.al. konnten in Teebaumöl erstmals das Endoperoxid Ascaridol nachweisen [70].

Sie verwendeten für ihren Lagerungsversuch 25 ml Teebaumöl, das in einem offenen 1 l Glaskolben am Fenster dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde. Das Luft- und damit Sauerstoffvolumen war im Vergleich zu dem im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit durchgeführten Lagerungsversuch wesentlich grösser: hier: 30 ml Teebaumöl in 50 ml Fläschchen. Im hier durchgeführten Versuch konnte auch nach 160 Tagen Lagerung in keinem der Öle Ascaridol nachgewiesen werden. Der Grund dafür sind wohl die verschiedenen Versuchsanordnungen. Denn wie oben gezeigt, ist für die Bildung von Ascaridol Sauerstoff notwendig.

Beim Teebaumöl nahmen auch die Gehalte der Monoterpene Myrcen und  $\alpha$ -Phellandren während der 160 tägigen Lagerung ab. Da es sich hierbei um mehrfach ungesättigte Moleküle handelt, dürfte der Autoxidationsprozess der Grund dafür sein.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen beim Teebaum- und Zitronenöl nimmt der Gehalt an p-Cymen im Latschenkieferöl im Laufe der Lagerung ab. Im Falle von Latschenkieferöl bilden sich offensichtlich durch Polymerisation höhermolekulare Verbindungen, was zur Verfestigung des Öls führt. Grund hierfür ist die Wirkung von Peroxiden als Polymerisationsstarter (siehe Abbildung 5.2).

Bei allen in diesem Versuch verwendeten Ölen konnte man beobachten, dass sich auch die Zusammensetzung in den mit Argon überschichteten Ölen änderte. Es bildeten sich jedoch aufgrund des Sauerstoffmangels keine Peroxide.

Das heißt es fand keine Autoxidation statt. Die POZ blieb während der 160 Tage konstant. Der Gehalt an p-Cymen nahm zwar bei Teebaum- und Zitronenöl zu, der entscheidende Reaktionsschritt zur Peroxidbildung fand jedoch aufgrund des Mangels an Sauerstoff nicht statt.

Es fanden jedoch andere Reaktionen wie Umlagerungen u.ä. statt, was bei der Vielzahl der Verbindungen, die in einem Öl enthalten sind, zu erwarten war. Dass sich die Zusammensetzung eines Öles während einer längeren Lagerungsphase ändert, ist bekannt. Bisher wurde jedoch lediglich den Aspekt der Peroxidbildung und der damit einhergehenden Veränderungen wie Verharzung durch Polymerisation beachtet.

Dass sich die Zusammensetzung eines Öles auch ohne Sauerstoffzufuhr ändert - die Öle in dem hier durchgeführten Versuch waren mit Argon überschichtet - hat vor allem Bedeutung für den Anwender der Öle. Die Wirkungen der Öle beruhen auf ihren Inhaltsstoffen, verändern sich diese, kann man davon ausgehen, dass auch die Wirkung der Öle nicht mehr dieselbe ist.

Die Zusammensetzung eines etherischen Öles ändert sich also während einer längeren Lagerungsphase mit und ohne Sauerstoff. Die Bildung von unerwünschten Peroxiden kann jedoch durch Minimierung der Sauerstoffzufuhr (z.B. durch Argonüberschichtung) unterdrückt werden. Bei der Zerstörung der Peroxide mit Kupfer konnte ebenfalls eine Veränderung der Zusammensetzung beobachtet werden. Es laufen vor allem im Bereich der Monoterpene Reaktionen ab.

Die IFRA schlägt aus diesem Grund für oxidationsanfällige Öle die Beimengung von 0,1% Antioxidantien (z.B.  $\alpha$ -Tocopherol oder tert-Butyl-4-hydroxyanisol (BHA)) vor [153]. Auch das Bundesinstitut für Risikobewertung empfiehlt, z.B. Teebaumöl enthaltende kosmetische Produkte vor Licht zu schützen und mit Antioxidantien zu versetzen [149]. Ein grosser deutsche Ölvertreiber geht daher lieber auf Nummer sicher: Aldi-Süd verkaufte am 20.1.2005 australisches Teebaumöl mit Vitamin E ( $\alpha$ -Tocopherol)[167].

Allgemein kann man sagen, dass einige etherische Öle aufgrund ihrer leichten Oxidierbarkeit gute Antioxidantien sind.

Ist das Öl dann oxidiert und sind Peroxide vorhanden, so haben diese nur negative Wirkungen. Sie können Allergien auslösen und im schlimmsten Fall mutagen und/oder cancerogen wirken. Für die Anwender von etherischen Ölen im aromatherapeutischen Bereich, die die Öle vor allem äusserlich auf die Haut auftragen, spielen allerdings eher die negativen Wirkungen eine Rolle. Für sie ist es wichtig, die Peroxidbildung in den Ölen zu verhindern - was auch gelingt, wenn einige Hinweise beachtet werden.

#### **Allgemeine Anwenderhinweise:**

- Vermeidung des Sauerstoffkontaktes - Öl aus halbvollen Flaschen in kleinere Flaschen umfüllen, nach Möglichkeit Öl mit Inertgas überschichten
- Sauerstoffverteilung im Öl gering halten - möglichst wenig schütteln, rühren etc.
- Öle dicht verschlossen an einem dunklen Ort bei Raumtemperatur lagern
- Öle nicht mit Wasser verunreinigen und dann länger stehen lassen
- stets nur kleinere Ölmengen kaufen und möglichst rasch aufbrauchen

## 5.6 Zusammensetzung je nach Erntezeitpunkt und Sorte

Eine nicht zu unterschätzende Rolle für Menge und Qualität eines etherischen Öles spielt der jeweilige Anbaustandort, bzw. die dort vorherrschenden klimatischen Bedingungen. Auch müssen die übrigen Faktoren wie Sorte, Entwicklungsstadium usw. beachtet werden, um nicht zu falschen Schlussfolgerungen zu gelangen [158]. Nach Schneider, Steinegger/Hänsel und Hager wirken sich Umwelteinflüsse wie Licht und Boden entscheidend auf die Ölzusammensetzung aus, in höherem Masse jedoch die genetische Bedingung der Pflanze [69], [4], [12]. Im Folgenden werden die unterschiedliche Zusammensetzung von Melissen- und Pfefferminzöl im Verlauf einer Ernteperiode, der Vergleich der Zusammensetzung von Melissen- und Pfefferminzöl aus den Jahren 2003 und 2004, sowie der Vergleich der Zusammensetzung von Melissenöl, welches aus zwei verschiedenen Melissensorten gewonnen wurde, behandelt:

- Melisse

Es wurden bereits einige Untersuchungen zur Änderung der Zusammensetzung von Melissenöl in Abhängigkeit zu äußeren Faktoren durchgeführt:

- Adzet [14] untersuchte die Unterschiede in der Zusammensetzung von Melissenöl (Citronellal, Linalool,  $\beta$ -Caryophyllen, Neral, Geranial, Geraniol, Nerol und  $\beta$ -Caryophyllenoxid) zu unterschiedlichen Ernteterminen während eines Jahres. Er konnte keine definierten Unterschiede in der Ölzusammensetzung während eines Jahres feststellen.
- Tittel [102] untersuchte die Zusammensetzung von Melissenölen in Abhängigkeit von Herkunft und Erntezeit. Er fand heraus, dass das Neral/Geranial Verhältnis mit 3/4 bei allen Melissenölen (sowohl bei frisch destillierten als auch bei gelagerten) zu finden war und damit als Qualitätskriterium herangezogen werden kann. Ausserdem konnte er den Einfluß der klimatischen Bedingungen auf Melissenöl am Neral- und Geranialgehalt nachweisen.

- Clery [162] führte Untersuchungen der Zusammensetzung von Melissenöl (Citronellal,  $\beta$ -Caryophyllen, Neral, Geranial, Geraniol, Nerol, Citronellol und Ocimen) während einer Ernteperiode durch. Die Gehalte an Citronellal, Neral, Geranial, Citronellol, Nerol und Geraniol nahmen von April bis August ab, der Gehalt an  $\beta$ -Caryophyllen und Ocimen stieg. Er erklärt die Abnahme an Neral und Geranial durch die Hemmung ihrer Biosynthese in der Pflanze. Die Ölzusammensetzung ist nach Clery primär durch das Entwicklungsstadium der Pflanze beeinflusst und sekundär durch das Klima.

In der vorliegenden Arbeit änderte sich die Zusammensetzung des Melissenöls im Verlauf einer Ernteperiode:

Die Gehalte der Sesquiterpene Germacren D und  $\beta$ -Caryophyllen nahmen während des Jahresverlaufes ab. Der Gehalt an den Aldehyden Neral und Geranial stieg zunächst an und sank gegen Jahresende ab. Der Citronellal-Gehalt stieg ab August an. Da Germacren D in die Aldehyde Neral und Geranial zerfällt, erklärt sich so deren Zunahme.

Der Neral/Geranial Quotient blieb bei beiden Sorten während des Jahres gleich, was die These von Tittel widerlegt, dass der N/G Quotient als Qualitätsmerkmal für Melissenöl herangezogen werden kann.

Die Zunahme an Methylheptenon im Melissenöl ist durch die Oxidation von Neral und Geranial zu erklären [102]. Diese Veränderungen kann man nach Clery mit der teilweisen Hemmung der Biosynthese der etherischen Öle in der Pflanze erklären [162].

Vergleicht man einige Inhaltsstoffe des Melissenöls aus Mo33 und Mo27 in zwei verschiedenen Jahren (2003 und 2004), kann nachgewiesen werden, dass sowohl die Pflanzensorte als auch die klimatischen Bedingungen die Ölzusammensetzung beeinflussen:

Der Vergleich der Klimadaten der Jahre 2003 und 2004 (siehe Kapitel 7.1) zeigt, dass während der Anbauphase 2003 höhere Temperaturen geherrscht haben und die Sonne häufiger schien. Ausserdem gab es 2003 weniger Niederschläge als 2004, welche auch mit Mai-Juni noch früher ihr Maximum erreichten als 2004 Juni-Juli.

Betrachtet man die Entwicklung der Inhaltsstoffe Citronellal,  $\beta$ -Caryophyllen, Neral, Geranial und Germacren D wird deutlich, dass die prinzipielle Entwicklung in beiden Jahren gleich verlief.

Auffällig war jedoch bei Mo33, dass das 2003er Öl mehr Neral, Geranial und Citronellal, das 2004er Öl dagegen mehr Germacren D und  $\beta$ -Caryophyllen enthielt.

Eine Erklärung hierfür sind eindeutig die unterschiedlichen klimatischen Bedingungen (höhere Temperatur und mehr Sonneneinstrahlung 2003), die nach Franz die Oxidation begünstigen [158].

Vergleicht man die Zusammensetzung der Melissenöle, die aus 2 verschiedenen Pflanzensorten (Mo27 und Mo33) gewonnen wurden, kann festgestellt werden, dass die beiden Melissensorten nach den Unterschieden in der Zusammensetzung ihres etherischen Öls in den Citral und den Citronellal- Typ eingeteilt werden können.

Die Verläufe der Inhaltsstoffe über die Ernteperiode sind ähnlich, doch Mo33 enthält deutlich mehr Citral als Mo27 und Mo27 mehr Citronellal als Mo33. Dieses Ergebnis stimmt mit der Chemotypen-Bestimmung nach Tisserand überein [162]. Da Aldehyde eine stark viruzide Wirkung aufweisen, ist dieses Ergebnis für die Anwender von Melissenöl von Bedeutung. Die in dieser Hinsicht wirksamsten Öle erntet man nämlich am besten im August in heißen, trockenen Jahren.

- Pfefferminze

- Vergleich Inhaltsstoffe von Pfefferminzöl aus den Jahren 2003 und 2004

Allgemein ist bezüglich der Zusammensetzung des Pfefferminzöls festzustellen, dass sie charakteristisch für ein Öl ist, welches aus einer vor der Blüte geernteten Pflanze gewonnen wurde.

So enthält Pfefferminzöl, das vor der Blüte geerntet wurde, laut Chalot, mehr Menthon als Menthol [46].

Die festgestellten erhöhten Gehalte an Menthon im Jahr 2003 sind eindeutig auf die höheren Temperaturen im Vergleich zu 2004 zurückzuführen, welche nach Franz die Oxidation begünstigen [158].

Die Qualität eines etherischen Öles wird also sowohl durch die klimatischen Verhältnisse als auch durch die Pflanzensorte und den Erntezeitpunkt beeinflusst.

Will man etherisches Öl gewinnen, das bestimmten Normen (z.B. dem Deutschen Arzneibuch) entsprechen soll, müssen diese Tatsachen beachtet werden. Das Öl derselben Melissensorte z.B. in Australien angebaut, hat eine andere Zusammensetzung, als das z.B. in Bayern angebaute.



## 5.7 Schwermetalle/Kamille

Cadmium kommt in der Natur meist als Begleitelement in Zinkerzen vor. Industriell wird Cadmium aus Cadmiumblende (CdS) und Cadmiumcarbonat gewonnen. Es gelangt schon seit Jahrhunderten in die Umwelt, da es bei der Zinkproduktion als Verunreinigung auftritt und Zink schon seit dem Altertum abgebaut wird. In Messing, einer Legierung aus Cu und Zn können bis zu 3% Cd enthalten sein.

Cadmiumverbindungen werden heute als Pigmentfarbstoffe zur Einfärbungen von Kunststoffen, aber auch als Korrosionsschutzmaterial und als Stabilisator von PVC, hauptsächlich jedoch für die Herstellung von Nickel-Cadmium Batterien und Solarzellen, verwendet.

In die Umwelt gelangt Cadmium vor allem als unerwünschte Emission bei der Kohleverfeuerung, bei der Zementproduktion, der Glasherstellung, der Verbrennung von Müll und Klärschlamm, durch Autoabgase und natürlich durch Umweltkatastrophen wie Tschernobyl. Schwermetalle gelangen so in die Luft, werden auf dem Boden abgelagert und finden ihren Weg in die Nahrungskette.

Cadmium gehört zu den nichtessentiellen Metallen und ist somit schon in geringer Konzentration giftig. Die World Health Organization (WHO) empfiehlt als gerade noch tolerierbaren Wert 0,07mg /Tag (bezogen auf 70kg Körpergewicht).

Nach Lehn und Bopp können Pflanzen auf verseuchten Böden Stoffe anreichern, die für den Menschen giftig sind. Da Böden aufgrund ihrer Filtereigenschaften durch Immissionen aus der Luft eingebrachte Schadstoffe zurückhalten und akkumulieren, sind Pflanzen entsprechender Standorte auch dann noch lange Zeit Belastungen ausgesetzt, wenn die ursächlichen Verunreinigungen in der Luft zurückgehen [90].

Für die Anwender von etherischen Ölen ist es nun von Bedeutung, inwieweit Schwermetalle während des Pflanzenanbaus ins etherische Öl der Pflanze übergehen, ob sie nach der Destillation im Öl zu finden sind und inwieweit sie die Peroxidbildung im Öl beeinflussen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte deshalb ein Versuch mit Kamillenpflanzen durchgeführt werden, da Kamille dafür bekannt ist, Cadmium anzureichern. So konnten Grejtovský et. al. nachweisen, dass ein erhöhter Cadmiumgehalt im Boden zu erhöhter Cadmiumakkumulation in allen Pflanzenteilen der Kamille führt [81]. Dass das Cadmium sich dabei in den Stengeln und den für die Ölproduktion genutzten Blütenköpchen sammelt zeigten Gunstheimer et. al. und Chizzola [95], [125].

Sie führten ihre Versuche unter Laborbedingungen in Töpfen durch und kamen zu dem Ergebnis, dass Standortbedingungen wesentlichen Einfluss auf die Schwermetallgehalte in Pflanzen haben können. Dieser Faktor lässt sich im Gefäßversuch nicht berücksichtigen. Der geplante Versuch sollte daher im Freiland durchgeführt werden.

Während der Recherche zur Vorbereitung des Versuches stellte sich heraus, dass so ein Versuch nicht auf einem Feld durchgeführt werden kann, da eine künstliche Verseuchung mit Schwermetall nach Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) unzulässig ist. Eine Möglichkeit wäre gewesen, eine Grube auszuheben diese mit Folie auszukleiden und den dann verseuchten Boden nach Versuchsende umweltgerecht zu entsorgen.

Dieser Aufwand war jedoch im Rahmen dieser Arbeit unrealisierbar, da aufgrund des geringen Ölgehaltes in der Kamille ein Areal von mindestens  $120\text{m}^2$  benötigt worden wäre.

# Kapitel 6

## Ausblick

Das Bundesinstitut für Risikobewertung BfR schreibt derzeit vor, die Konzentration von Teebaumöl in kosmetischen Mitteln auf maximal 1% zu begrenzen [149]. Zum 30.06.2006 soll Teebaumöl völlig verboten werden. Anlass hierfür ist das vermehrte Auftreten kontaktallergischer Ekzeme im Zusammenhang mit der Verwendung von Teebaumöl, die auf die Anwesenheit von peroxidischen Verbindungen im Öl zurückzuführen sind. Es sind daher vor allem weiterführende Untersuchungen in Bezug auf die Peroxidbildung in etherischen Ölen von grosser Wichtigkeit. Diese konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgrund von Zeitmangel leider nicht mehr verwirklicht werden. Es sollten also weitere Versuche durchgeführt werden, die die Veränderung der POZ und der Zusammensetzung der Öle bei täglichem Gebrauch (mehrmaligem Öffnen, Schütteln und Ausgiessen) zeigen.

Ausserdem sollten die Untersuchungen zur Senkung der Peroxidzahl weitergeführt werden, um zu testen, wie man die POZ in Ölen senken kann und was genau das für Auswirkungen auf die Zusammensetzung des jeweiligen etherischen Öls hat. Direkt in Bezug zur Teebaumöl-Problematik wäre es sinnvoll einen Grenzwert zu ermitteln bis zu dem der Peroxidgehalt in etherischen Ölen unschädlich ist.

In Bezug auf die Höchstmengen Vorgaben für Methyleugenol in kosmetischen Produkten und damit in etherischen Ölen die zu deren Herstellung verwendet werden, sollten weitere Haut-Aufnahme Tests mit Lösungen von z.B. Rosenöl in Jojoba (eine der Anwendungsformen von Rosenöl in der Therapie) gemacht werden, um die Zeit des Eintritts der Substanz in den Blutkreislauf, und die Verweilzeit im Blutkreislauf zu bestimmen und Galle-Leber Status durchzuführen.

Auch hier sollte vor allem der Anwender-Aspekt beachtet werden, das heisst in welcher Form und Konzentration wird Methyleugenol (z.B. als Rosenöl) hauptsächlich angewendet.

# Kapitel 7

## Anhang

### 7.1 Klimadaten

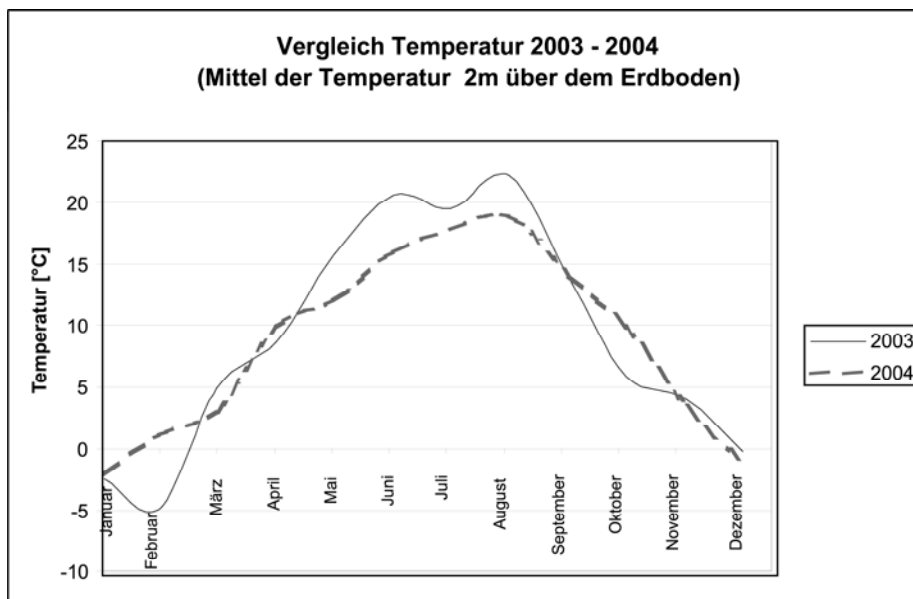


Abbildung 7.1: Temperatur

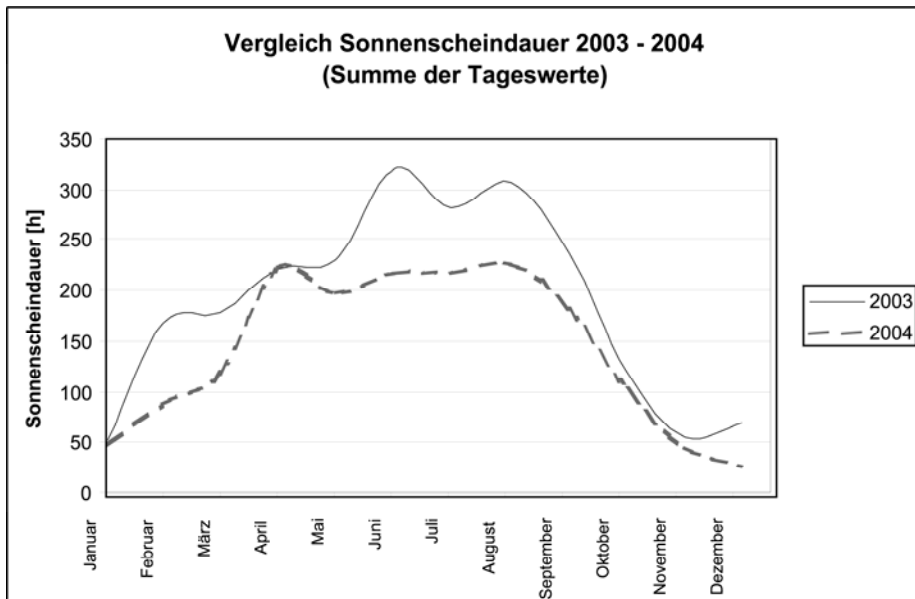


Abbildung 7.2: Sonnenschein

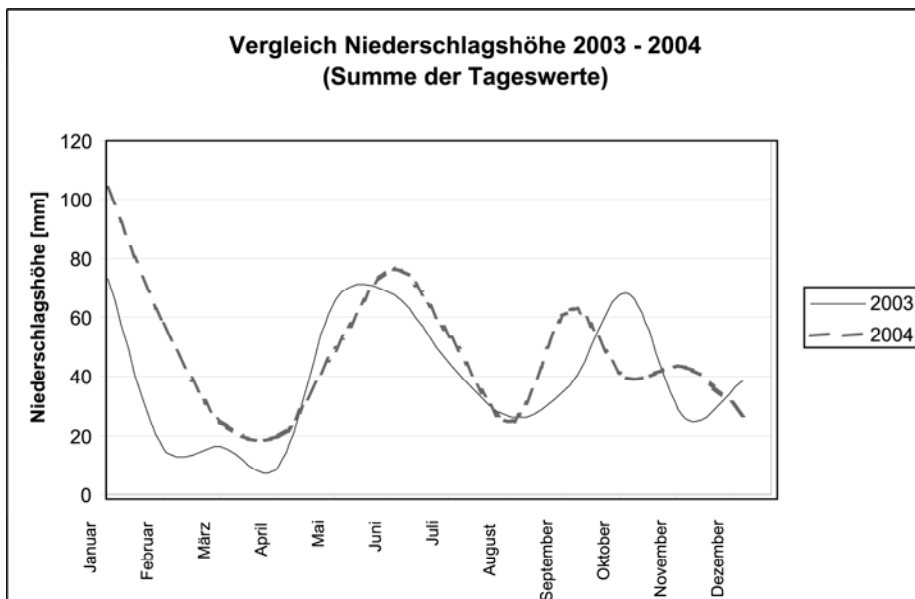


Abbildung 7.3: Niederschlag

# Literaturverzeichnis

- [1] H.M. Ockenfels, *Hauptsache pflanzlich? Arnika, Teebaumöl und Propolis - Kontaktallergene der Ökosubstanzen*, *Der Deutsche Dermatologe* 4, 244-250 (2002).
- [2] R. Kahleyss, *Die optimale Lösung?*, *Degussa Magazin* 1, 26-27 (2003).
- [3] D. Wabner, *Aromatherapie - Spannende Multisubstanzsysteme*, *Der Deutsche Dermatologe* 4, 275-276 (2003).
- [4] Steinegger E.Steinegger; R. Hänsel, *Pharmakognosie*, Springer Verlag Berlin, 5. Auflage, 302-365 (1992).
- [5] Hager, *Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis Band 5, Chemikalien und Drogen*, Springer Verlag Berlin, 4. Auflage, 767-771 (1976)
- [6] Chalal et.al., *Influence of Harvesting Time on Chemical Composition of Mentha Piperita L. Essential Oil*, *Perfumer & Flavorist* 22, 15-21(1997).
- [7] Orth et.al., *Aldehyde-Dependent Caryophyllene Oxide Formation in Essential Oils During Storage*, *Planta Medica* 59, A 633 (1993).
- [8] M. Maffei, S. Scannerini *Photomorphogenic and Chemical Responses to Blue Light in Mentha Piperita*, *The Journal of Essential Oil Research* 11, 730-738 (1999).
- [9] J.A. Pino, P. Borges *Essential Oil of Mentha Piperita grown in Jalisco*, *The Journal of Essential Oil Research* 14, 189-190 (2002).
- [10] J.A. Pino, *Composition of the Essential Oil from Melissa Officinalis L. from Cuba*, *The Journal of Essential Oil Research* 11, 363-364 (1999).
- [11] M. Stengele, E. Stahl-Biskup, *Glycosidially Bound Volatiles in Peppermint (Mentha Piperita L.)*, *The Journal of Essential Oil Research* 5, 13-19 (1993).

- [12] Hager, *Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis Folgebände 2,3*, Springer Verlag Berlin, 5. Auflage, 828-835 (1998)
- [13] Shalaby et.al., *Oil of Melissa officinalis L., as Affected by Storage and Herb Drying*, The Journal of Essential Oil Research 7, 667-669 (1995).
- [14] Adzet et.al., *Content and Composition of the Oil from M. officinalis Oil in Relation to Leaf Position and Harvest Time*, Planta Medica 58, 562-564 (1992).
- [15] Holla et.al., *Content and Composition of the Oil from Melissa officinalis L. after Application of Ridomil 72 WP*, The Journal of Essential Oil Research 12, 496-498 (2000).
- [16] Holla et.al., *Composition of the Oil from Melissa officinalis L. cultivated in Slovak Republic*, The Journal of Essential Oil Research 9, 481-484 (1997).
- [17] Tekel et.al., *Determination of Uracil Herbicide Residues and Components in Essential Oil of Melissa officinalis L. in Its Main Development Phases*, The Journal of Essential Oil Research 9, 63-66 (1997).
- [18] Y. Masada, *Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, Halsted Press, John Wiley & Sons Inc., New York, (1976).
- [19] P.J. Baugh, *Gaschromatographie - Eine anwenderorientierte Darstellung*, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, (1997), Originalausgabe: Oxford University Press, (1993).
- [20] W. Jennings, T. Shibamoto *Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography*, Academic Press, London, (1980).
- [21] D. Rasch, *Biometrie - Einführung in die Biostatistik*, Verlag Harri Deutsch, 2. Auflage, (1987).
- [22] W.J. Ridgman, *Experiment und Statistik in der Biologie - Eine Einführung in die statistischen Methoden der Versuchsplanung und -auswertung*, Gustav Fischer Verlag Stuttgart, (1981).
- [23] R.J. Lorenz, *Grundbegriffe der Biometrie*, Gustav Fischer Verlag Stuttgart, 2. Auflage, (1988).

- [24] F.W. McLafferty, F. Turecek, *Interpretation von Massenspektren*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, (1995).
- [25] H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie - Eine Einführung*, Wiley VCH Verlag Weinheim, 4. Auflage (1998).
- [26] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 5. Auflage (1995).
- [27] D.H. Williams, I. Fleming, *Strukturaufklärung in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 6. Auflage (1991).
- [28] R.D. Mair, A.J. Graupner, *Determination of Organic Peroxides by Iodine Liberation Procedures*, Analytical Chemistry **36**, 194-204 (1964).
- [29] D. Zheljazkov, N.E. Nielsen, *Studies on the Effect of heavy metals (Cd, Pb, Cu, Mn, Zn and Fe) upon the Growth, Productivity and Quality of Lavender (Lavandula angustifolia Mill.) Production*, The Journal of Essential Oil Research **8**, 259-274 (1996).
- [30] D.H. Wheeler, *Peroxide Formation as a Measure of Autoxidative Deterioration*, Oil and Soap **9**, 89-97 (1932).
- [31] B. Tsoukalas, W. Grosch, *Analysis of Fat Deterioration - Comparison of Some Photometric Tests*, The Journal of The American Oil Chemists' Society, **54**, 490-493 (1977).
- [32] A. Seher, *Über die Bestimmung der Peroxyd-Zahl*, Fette, Steifen, Anstrichmittel, **60**, 264-267 (1958).
- [33] H. Pardun, E. Kroll, *Der Schall-Test, ein einfaches Mittel zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Ölen und Fetten*, Deutsche Lebensmittel Rundschau, **66**, 413-421 (1970).
- [34] M. Braun, *Verbesserung der Arzneibuchvorschriften und ihre Angleichung an das Europäische Arzneibuch am Beispiel von ätherischen Ölen*, Dissertation Universität Regensburg, (2002).
- [35] C.F. Carson, T.V. Riley, *Antimicrobial Activity of Tea Tree Oil*, Rural Industries Research & Development Corporation, RIRDC Publication No. 98/70, [www.rirdc.gov.au](http://www.rirdc.gov.au), (1998).
- [36] R.C. Menary, S.M. Garland, *Determining Pesticide Minimum Residue Limits in Essential Oils*, Rural Industries Research & Development Corporation, RIRDC Publication No. 98/123, [www.rirdc.gov.au](http://www.rirdc.gov.au), (1999).



- [37] K.H. Kubeczka, *Essential Oils Analysis by Capillary Gas Chromatography and Carbon-13 NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, LTD, Chichester, (2002).
- [38] V. Lanzotti, O. Tagliatela-Scafati, *Flavor and Fragrance Chemistry*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, Boston, London, (2000).
- [39] J. Schormüller, *Handbuch der Lebensmittelchemie, Band Fette und Lipide (Lipids)*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1969).
- [40] P. Sandra, C. Bicchi, *Capillary Gas Chromatography in Essential Oils Analysis*, Hüthig Verlag Heidelberg, Basel, New York (1987).
- [41] A. Margina, D. Zheljazkov, *Control of Mint Rust (Puccinia menthae Pers.) on Mint with Fungicides and Their Effect on Essential Oil Content*, The Journal of Essential Oil Research **6**, 607-615 (1994).
- [42] B. Dharmagunawardena et.al., *Gas Chromatography: an investigative tool in multiple allergies to essential oils*, Contact Dermatitis **47**, 288-292 (2002).
- [43] E. Stahl-Biskup, E. Wilhelm, *Die ätherischen Öle im Spiegel der europäischen Arzneibücher*, Deutsche Apotheker Zeitung **136. 36**, 17-30 (1996).
- [44] H. Strobel, *Antioxidative Eigenschaften ausgewählter Komponenten Ätherischer Öle*, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1991).
- [45] F.J. Schröder, *Untersuchungen über die Variabilität des ätherischen Öls in Einzelpflanzen verschiedener Populationen der echten Kamille, Matricaria chamomilla L. (syn. Chamomilla recutita L.)*, Dissertation Technische Universität München (1990).
- [46] J.C. Chalot, R.P. Garry, A. Michet, *Variation of the Chemical Composition of Essential Oil of Mentha Piperita L. during the Growing Time*, The Journal of Essential Oil Research **9**, 463-465 (1997).
- [47] C. Oswald, *Peroxidzahl (POZ) in Fichtennadelöl*, Asien Import-Export GmbH, Telefonnotiz (2000).
- [48] H. Schulz et.al., *Möglichkeiten und Grenzen NIR-spektroskopischer Qualitätsbestimmung pflanzlicher Drogen*, Zeitschrift für Arznei- und Gewürzpflanzen **6**, 138-142 (2001).

- [49] D. Wabner, *The Peroxide Value-A New Tool For The Quality Control OF Essential Oils*, The International Journal Of Aromatherapy 12, 42-44 (2002).
- [50] D. Wabner, *The scent of the rose*, In *Essence* 1, 11-13 (2002).
- [51] G. Dugo et.al., *Organophosphorus and Organochlorine Pesticide Residues in Italian Citrus Oils*, *Perfumer & Flavorist* 22, 33-44 (1997).
- [52] D. Wabner, *Die Arbeit mit etherischen Ölen*, *Kosmetische Praxis Februar*, 12-15 (2002).
- [53] U. Bomme, *Situation und Zukunftsperspektiven des Feldanbaues von Heil- und Gewürzpflanzen in Deutschland*, *Zeitschrift für Arznei- und Gewürzpflanzen* 3, 155-161 (1998).
- [54] A. Baerheim Svendsen, J.C.C. Scheffer, *Essential Oils and Aromatic Plants*, Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, Boston, Lancaster (1985).
- [55] S. Burkhardt-Sischka, *Einfluß ökologischer Faktoren auf Qualität und Quantität des etherischen Öles bei einigen Lamiaceen*, Dissertation Universität Hohenheim (1989).
- [56] M. Schwarz, *Methoden zur Bestimmung der pharmazeutischen Qualität verschiedener ätherischer Öle mittels achiraler und chiraler gaschromatographischer Analytik*, Dissertation Universität Regensburg (1999).
- [57] J. Graßmann, *Antioxidative Eigenschaften etherischer Öle*, Dissertation Technische Universität München (2000).
- [58] E.J. Brunke, *Progress in Essential Oil Research*, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York (1986).
- [59] U. Bomme et.al. *Optimiertes Verfahren zur praxisnahen Wasserdampfdestillation ätherischer Öle aus frischen Pflanzenteilen, 2. Mitteilung*, *Zeitschrift für Arznei- und Gewürzpflanzen* 5, 132-144 (2000).
- [60] U. Bomme et.al. *Optimiertes Verfahren zur praxisnahen Wasserdampfdestillation ätherischer Öle aus frischen Pflanzenteilen, 1. Mitteilung*, *Zeitschrift für Arznei- und Gewürzpflanzen* 5, 71-79 (2000).
- [61] B. Kränke *Allergisierende Potenz von Teebaumöl*, *Hautarzt* 48, 203-204 (1997).

- [62] H. Schaefer, *Zur Frage der Allergisierung durch Ätherische Öle*, Dissertation Technische Hochschule Aachen (1985).
- [63] E. Kroth, R. Liersch *Chancen und Potential des deutschen Arzneipflanzenanbaus, 1. Mitteilung*, Zeitschrift für Arznei- und Gewürzpflanzen 6, 195-201 (2001).
- [64] E. Kroth, R. Liersch *Chancen und Potential des deutschen Arzneipflanzenanbaus, 2. Mitteilung*, Zeitschrift für Arznei- und Gewürzpflanzen 7, 20-24 (2002).
- [65] E. Kroth, R. Liersch *Chancen und Potential des deutschen Arzneipflanzenanbaus, 3. Mitteilung*, Zeitschrift für Arznei- und Gewürzpflanzen 7, 315-318 (2002).
- [66] G. Buchbauer, M. Hafner *Aromatherapie*, Pharmazie in unserer Zeit 14.1, 8-18 (1985).
- [67] R. Hänsel, O. Sticher, E. Steinegger *Pharmakognosie - Phytopharmazie*, Springer Verlag, Berlin (1986).
- [68] P. Becker *Wachsende Bedeutung der Ökoprodukte*, Zeitschrift für Arznei- und Gewürzpflanzen 1, 47-49 (2001).
- [69] G. Schneider, K. Hiller *Arzneidroge*n, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 4. Auflage (2000).
- [70] M. Harkenthal, J. Reichling und H.K. Geiss *Australisches Teebaumöl - Oxidationsprodukte als mögliche Ursache von Kontakt-Dermatitiden*, Pharmazeutische Zeitung 143.47, 26-30 (1998).
- [71] M. Veit *Therapie mit Phytopharmaka*, Pharmazeutische Zeitung Prisma 7. 3, 133-143 (2000).
- [72] M. Schneider, R. Marquard *Aufnahme und Akkumulation von Cadmium und weiterer Schwermetalle bei Johanniskraut und Lein*, Zeitschrift für Arznei- und Gewürzpflanzen 1, 111-116 (1996).
- [73] H. Kropf *Houben-Weyl, Band E 13 Teil 2, Organische Peroxoverbindungen*, Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Auflage (1988).
- [74] D. Wabner, *Sind ätherische Öle giftig?*, FORUM 10, 39-48 (1996).
- [75] D. Wabner, *Purity and Pesticides*, The International Journal Of Aromatherapy 5. 2, 27-29 (1993).

- [76] J. Falbe, M. Regnitz *Römpp Lexikon Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 10. Auflage (1996-1999).
- [77] B.M. Hausen, J. Reichling, M. Harkenthal *Degradation Products of Monoterpenes Are the Sensitizing Agents in Tea Tree Oil*, American Journal of Contact Dermatitis 10. 2, 68-77 (1999).
- [78] H. Schilcher *Pharmakologie und Toxikologie ätherischer Öle*, Therapie-woche 36. 11, 1100-1112 (1986).
- [79] H. Schilcher, M. Habenicht *Neue Bestimmungsmethode zum Nachweis von Organochlorpestiziden in ätherischen Ölen und Untersuchungsergebnisse von 110 Ätherischöl-Handelsmustern sowie Fertigarzneimitteln*, Die Pharmazeutische Industrie 60. 3, 249-252 (1998).
- [80] B.M. Hausen *Kontaktallergie auf Teebaumöl und Ascaridol*, Aktuelle Dermatologie 24, 60-62 (1998).
- [81] Grejtovský et.al. *Effect of high Cadmium Concentrations in soil on Growth, Uptake of Nutrients and Some Heavy Metals of Chamomilla Recutita (L.) Rauschert*, Angewandte Botanik 74, 169-174 (2000).
- [82] M. Georgi *Ist Ökogemüse wirklich gesünder?*, TUM Mitteilungen 1, 48 (2004).
- [83] Baranowska et.al. *Determination of Heavy Metal Contents in Samples of Medicinal Herbs*, Polish Journal of Environmental Studies 11, No. 5, 467-471 (2002).
- [84] K. Král'ová, E. Masarovicova *Hypericum Perforatum L. and Chamomilla recutita (L.) Rausch. - accumulators of some toxic metals*, Pharmazie 58, 359-360 (2003).
- [85] Suturovic et.al. *Potentiometric Stripping Analysis of Selected Heavy Metals in Roadside Chamomille Flower*, Acta Periodica Technologica 32, 157-172 (2001).
- [86] N.W. Davies *Gas Chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases*, Journal of Chromatography 503, 1-24 (1990).
- [87] B. Harris *Methyl-Eugenol - The Current Bête Noir of Aromatherapy*, The International Journal of Aromatherapy 12, No. 4, 193-201 (2002).

- [88] M. Chien *Analysis of Fragrance Mixtures by GC/MS and the Computer*, Perfumer & Flavorist 9, 167-171 (1984).
- [89] Chizzola et.al. *Monitoring of metallic micronutrients and heavy metals in herbs, spices and medicinal plants from Austria*, European Food Research Technology 216, 407-411 (2003).
- [90] H. Lehn, M. Bopp *Schwermetalle im Boden und die Bestimmung ihrer Pflanzenverfügbarkeit*, Angewandte Botanik 61, 467-481 (1987).
- [91] Vaverková et.al. *The effect of herbicides on the qualitative properties of medicinal plants*, Pharmazie 50, 835-836 (1995).
- [92] Hener et.al. *On the authenticity evaluation of balm oil (*Melissa officinalis* L.)*, Pharmazie 50, 60-62 (1995).
- [93] I. Koche-Heitzmann, W. Schultze *Melissa officinalis* L.- *Eine alte Arzneipflanze mit neuen therapeutischen Wirkungen*, Deutsche Apotheker Zeitung 124, Nr. 43, 2137-2145 (1984).
- [94] Syed Laik Ali *Bestimmung der Pestizidrückstände und toxischen Metallspuren in Teeaufgüssen aus Arzneidrogen*, Pharmazeutische Zeitung 130, Nr. 31, 73-79 (1985).
- [95] Gunstheimer et.al.et.al. *Untersuchung zur Blei und Cadmiumaufnahme ausgewählter Heilpflanzen*, Mengen- und Spurenelemente 15. Arbeitstagung, 637-644 (1995).
- [96] Masarovičová et.al. *Effect of toxic metals on some medical plants*, Mengen- und Spurenelemente 19. Arbeitstagung , 189-196 (1999).
- [97] J.F. Diehl *Von Delaney zu de minimis - die Illusion des Nullrisikos*, Deutsche Lebensmittel Rundschau 99, Nr. 9, 359-364 (2003).
- [98] Brophy et.al. *Gas Chromatographic Quality Control for Oil of Melaleuca Terpinen-4-ol Type (Australian Tea Tree Oil)*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 37, 1330-1335 (1989).
- [99] Sovljanski et.al. *Heavy Metal Content in Medicinal and Spice Plants cultivated in Yugoslavia*, Herba Hungarica 29, No. 3, 59-63 (1990).
- [100] A.-J. Burbott, W.-D. Loomis *Effects of Light and Temperature on the Monoterpenes of Peppermint*, Plant Physiology 42, 20-28 (1967).

- [101] E. Sarer, G. Kökdil *Constituents of the Essential Oil from Melissa officinalis*, *Planta Medica* 57, 89-90 (1991).
- [102] Tittel et.al. *Über die chemische Zusammensetzung von Melissenölen*, *Planta Medica* 46, 91-98 (1982).
- [103] Grassmann et.al. *Antioxidative Properties of the Essential Oil from Pinus mugo*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 7576-7582 (2003).
- [104] Ian A. Southwell *Skin Irritancy of Tea Tree Oil*, *Journal of Essential Oil Research* 9, 47-52 (1997).
- [105] Franz et.al. *Einfluß der Stickstoff-, Phosphor- und Kaliudüngung auf Kamille (Chamomilla recutita (L.) rauschert syn. Matricaria chamomilla L.) II. Beeinflussung des Ätherischen Öls*, *Gartenbauwissenschaft* 48, Nr.1, 17-22 (1983).
- [106] Heinz Schilcher *Der Einfluß von Herbziden auf das Wachstum von Matricaria Chamomilla L. und auf die Biosynthese des ätherischen Öls*, *Biochemie und Physiologie der Pflanzen* 171, 385-390 (1977).
- [107] Wenzel et.al. *Effect of soil properties and cultivar on cadmium accumulation in wheat grain*, *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 159, 609-614 (1996).
- [108] R.S. Farag, K.H.A.M. El-Khawas *Influence of gamma-irradiation and microwaves on the antioxidant property of some essential oils*, *International Journal of Food Science and Nutrition* 49, 109-115(1998).
- [109] R. Chizzola *Comparative Cadmium Uptake and Mineral Composition of Cadmium Treated Papaver somniferum, Triticum durum and Phaseolus vulgaris*, *Angewandte Botanik* 71, 147-153 (1997).
- [110] Kuboi et.al. *Family-dependent cadmium accumulation characteristics in higher plants*, *Plant and Soil* 93, No.3, 405-415 (1986).
- [111] Tekel et.al. *Gas chromatographic method for determination of uracil herbicides in roots of Echinacea angustifolia Moench (Asteraceae)*, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 16, 753-758 (1998).
- [112] Tekel et.al. *A Screening Method for the Determination of the residues of uracil herbicides in Melissa officinalis L. Part 1*, *Pharmazie* 49, Heft 12, 899-907 (1994).

- [113] Vaverková et.al. *The Effect of herbicides on the qualitative properties of healing plants Part 2/3 Content and Composition of the essential oil from salvia officinalis L. after Application of Afalon 50WP*, Pharmazie 50, Heft 2, 143-144 (1995).
- [114] Tekel et.al. *Multiresidual Method for Determination of the Uracil Herbicides in Plant Samples by GC/NPD*, Deutsche Lebensmittel Rundschau 94, Heft 10, 334-336 (1998).
- [115] Vaverková et.al. *Quality and Content of the essential oil from Mentha x piperita after application of Terbacil*, Biologica 52, Heft 4, 549-552 (1997).
- [116] Lis-Balchin et.al. *Relationship between Bioactivity and Chemical Composition of Commercial Essential Oils*, Flavour and Fragrance Journal 13, 98-104 (1998).
- [117] H. Schilcher *Kamillen Symposium*, Deutsche Apotheker Zeitung 112, Heft 38, 1474-1477 (1972).
- [118] H. Schilcher *Zur Chemie und Pharmakologie der En-In-Dicycloäther der Matricaria Chamomilla*, Deutsche Apotheker Zeitung 106, Heft 20, 698-699 (1966).
- [119] Fadel et.al. *Effect of extraction techniques on the chemical composition and antioxidant activity of Eucalyptus camaldulensis var. Brevirostris leaf oils*, Zeitschrift Lebensmittel Untersuchung und Forschung A 208, 212-216 (1999).
- [120] A. Woolf *Essential Oil Poisoning*, Clinical Toxicology 37, 6, 721-727 (1999).
- [121] A. Siedlecka, Z. Krupa *Interaction between cadmium and iron and its effects on photosynthetic capacity of primary leaves*, Plant Physiology Biochemistry 34, 6, 833-841 (1996).
- [122] D. Zheljazkov, N.E. Nielsen *Effect of heavy metals on peppermint and cornmint*, Plant and Soil 178, 59-66 (1996).
- [123] J.E. Eriksson *The Influence Of pH, Soil Type And Time On Absorption And Uptake By Plants Of Cd Added To The Soil*, Water Air and Soil Pollution 48, 317-335 (1989).
- [124] S.L. Ali *Bestimmung der Pestizidrückstände und anderer bedenklicher Verunreinigungen - wie toxische Metallspuren- in Arzneipflanzen*, Pharmazeutische Industrie 45, Nr. 12, 1294-1295 (1983).

- [125] R. Chizzola *Aufnahme und Verteilung von Cadmium in Sonnenblume, Kamille und Johanniskraut*, Zeitschrift für Arznei- und Gewürzpflanzen 3, 91-95 (1998).
- [126] Hippeli et.al. *Möglicher Wirkmechanismus für antientzündliche Wirkung*, Pharmazeutische Zeitung 149, 993-994 (2004).
- [127] Gerber et.al. *Holzfasersubstrat zur Kultur von Pelargonium-Zonale Hybriden - biophysikalische und pflanzenbauliche Untersuchung*, Angewandte Botanik 73, 217-221 (1999).
- [128] Matissek et.al. *Lebensmittelanalytik*, Springer Verlag Berlin, 2. Auflage, (1992).
- [129] Wolfgang Gottwald *GC für Anwender*, VCH Verlag, Weinheim, (1995).
- [130] Miele et.al. *Methyleugenol in Ocimum basilicum L. Cv. Genovese Gigante*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 49,1, 517-521 (2001).
- [131] BgVV *Gesundheitliche Bewertung von Duftölen, die Safrol, Methyleugenol oder Estragol enthalten*, Stellungnahme 11.05.2001.
- [132] BgVV *Minimierung von Estragol- und Methyleugenolgehalten in Lebensmitteln*, Hintergrundpapier 15.01.2002.
- [133] Frosch et.al. *Further Important sensitizers in patients sensitive to fragrances II. Reactivity to essential oils*, Contact Dermatitis 47, 279-287 (2002).
- [134] K. Woeber, M. Krombach *Zur Frage der Sensibilisierung durch etherische Öle*, Berufsdermatosen 17, 320-326 (1969).
- [135] W. Kessler *Radikalische Polymerisation*, Dissertation Universität Darmstadt (1996).
- [136] S. Werner *Massenspektrometrische Untersuchungen an organischen Peroxiden*, Dissertation Universität Hamburg (1980).
- [137] A. Kiefer *Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von Peroxiden am Beispiel der Scharfgabe*, Dissertation Universität Bonn (1993).
- [138] G. Esser *Beiträge zur Analytik organischer Peroxide*, Dissertation Universität Dortmund (1996).



- [139] S. Gäb *Zur Bildung, Struktur und Stabilität peroxidischer Produkte der stimulierten troposphärischen Oxidation von Alkanen und Alkenen*, Habilitationsschrift Technische Universität München- Weihenstephan (1987).
- [140] W. Adam (Editor) *Peroxide Chemistry - Mechanistic and Preparative Aspects of Oxygen Transfer*, Wiley VCH Verlag GmbH Weinheim (2000).
- [141] K.R. Lee *Über die Peroxide aus den Blütenköpchen der römischen Kamille (Anthemis nobilis L., Asteraceae)*, Dissertation Universität Bonn (1989).
- [142] Ch. Gertz *Veränderungen von Fetten und Ölen beim Erhitzen und bei der Lagerung*, Internet (2005).
- [143] J. Pokorny *Changes in the flavor of monoterpenes during their autoxidation under storage conditions*, Food Flavors Science Elsevier Verlag B.V. 667-677 (1998).
- [144] Hellerström et.al. *On the Nature of Eczematogenic Component of Oxidized d-3 Caren*, The Journal of Investigative Dermatology 24, 217-224 (1955).
- [145] L. Papula *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, 3.Auflage, Vieweg (1999).
- [146] Dooms-Gossens et.al. *Turpentine - induced hypersensitivity to peppermint oil*, Contact Dermatitis 3, 304-308 (1977).
- [147] E. Guenther *The Essential Oils Band I: History-Origin in Plants-Production-Analysis*, Van Nostrand New York (1948).
- [148] E. Guenther *The Essential Oils Band II: The Essential Oils*, Van Nostrand New York (1949).
- [149] BfR *Verwendung von Teebaumöl als kosmetisches Mittel*, Stellungnahme 1.09.2003.
- [150] H. Hadorn, K. Zürcher *Über Unstimmigkeiten und Fehlerquellen bei der Bestimmung der Peroxidzahl und der Oxidationsbereitschaft*, Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene 57, 127-141 (1966).
- [151] H. Pardun *Analyse der Nahrungsfette* Verlag Paul Parey, Berlin (1976).

- [152] DFG Einheitsmethoden *Nachweis des Fettverderbs*, DGF Einheitsmethoden C VI 6a (1998).
- [153] T. Burfield *Notes on the Oxidation of Oils in Aromatherapy*, *Aromatherapy Today* 62, 9-10 (2004).
- [154] R. Bolli *Pfefferminze und Pfefferminzöl*, *Phytotherapie* 5, 14-18 (2003).
- [155] DIN 32645 *Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassung und Bestimmungsgrenze Ermittlung unter Wiederholbedingungen, Begriffe, Verfahren, Auswertung*, Arbeitsausschuss Chemische Terminologie (AChT) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Mai (1994).
- [156] Syngenta Produktionformation *Karate mit Zeon® Technologie*, Produktinformation Syngenta Agro GmbH (10.06.2003).
- [157] Syngenta Produktionformation *Ortiva*, Produktinformation Syngenta Agro GmbH (10.06.2003).
- [158] R. Carle *Ätherische Öle- Anspruch und Wirklichkeit* Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart (1993).
- [159] *Kosmetik-Verordnung* In der Fassung vom 7.10.1997, zuletzt geändert durch Vierte Verordnung zu Änderung der Lebensmittel-Kennzeichnungsverordnung und anderer lebensmittelrechtlicher Verordnungen vom (18.5.2005).
- [160] *Pflanzenschutzgesetz - PflSchG* In der Fassung vom Fassung vom 14. Mai 1998, zuletzt geändert am 19.8.2004 (BGBl. I 1998 S. 971, berichtigt am 18. Juni 1998, BGBl. I 1998 S. 1527 und am 27. November 1998, BGBl. I 1998 S. 3512).
- [161] D. Wabner *persönliche Mitteilung*, (2005).
- [162] R.A. Clery *An Investigation of the Variability of Essential Oil Production in Plants*, Dissertation Universität Reading (1992).
- [163] Reichling et.al. *Herbizide im Kamillenbau (Matricaria Chamomilla L.) II.Mitteilung: Der Einfluss der Herbizide auf die Zusammensetzung des ätherischen Ölspektrums*, *Planta Medica* 32, 235-243 (1977).
- [164] Sköld et.al. *Studies on the autoxidation and sensitizing capacity of the fragrance chemical linalool, identifying a linalool hydroperoxide*, *American Journal of Contact Dermatitis* 46, 267-272 (2002).

- [165] A. Heintz, G.A. Reinhardt Chemie und Umwelt, 4. Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden (1996).
- [166] R. Stober, A. Kleemann organische Peroxide und Peroxysäuren in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 17/4, 4. Auflage Verlag Chemie, Weinheim (1979).
- [167] Aldi-Süd Newsletter-Angebote ab Do. 20.1.2005, KW 03, 14.01.2005.
- [168] H. Friedrich, H.G. Büter *Problematik der Anwendung von Pestiziden im Arzneipflanzenbau - Untersuchungen an Mentha piperita L./ 4. Teil*, Deutsche Apotheker Zeitung 115, Heft 50, 179-184 (1974).
- [169] D. Wabner *persönliche Mitteilung*, (2004).
- [170] E. Gildemeister, Fr. Hoffmann Die ätherischen Öle, Bd. I und II, 4. Auflage Akademie Verlag, Berlin (1956).
- [171] [www.wikipedia.de](http://www.wikipedia.de), [www.planet-wissen.de](http://www.planet-wissen.de), (2005).