Einsatzmöglichkeiten der Mikrodestillation zur Gewinnung und Fraktionierung kleiner Mengen ätherischer Öle

DISSERTATION

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen
Doktorgrades des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Axel Pfannkuche
aus Vernawahlshausen / Hessen

Hamburg 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1997 bis Juli 2000 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K.-H. Kubeczka am Institut für Pharmazie, Abteilung Pharmazeutische Biologie, an der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. K.-H. Kubeczka
2. Gutachter: Prof. Dr. W. König

Mündliche Prüfungen: 5.-8. September 2000

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. K.-H. Kubeczka danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas und eines Arbeitsplatzes, sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Anregungen in zahlreichen Gesprächen.

Herrn Prof. Dr. W. König, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Der Firma Eppendorf danke ich für die Bereitstellung des MicroDistillers, sowie deren Mitarbeiter Herrn Wolfgang R. Volmer für die Versorgung mit notwendigen Ersatzteilen und interessante Gespräche.

Frau A. Meiners und Herrn Preusse, technische Mitarbeiter des Arbeitskreises von Prof. Dr. W. König, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, danke ich für die Durchführung von GC-MS-Messungen.

Den Firmen Paul Kaders (Hamburg) und Raps (Kulmbach) danke ich für die Überlassung ausgesuchter ätherischer Öle.

Vielen Dank auch an meine Kollegen am Institut für die moralische Unterstützung, vor allem in Zeiten, in denen wenig zusammenlief.

Mein besonderer Dank gilt auch meinen Eltern für ihr stetiges Interesse und ihre Unterstützung während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung und Aufgabenstellung 1

B. Theoretischer Teil 5

1. Destillation 5

1.1. Thermodynamische Grundlagen 5
1.1.1. Ideale Gemische 5
1.1.2. Nichtideale Gemische 6
1.1.3. Relative Flüchtigkeit 7

1.2. Siedediagramm und Gleichgewichtsdiagramm 8

1.3. Gleichstrom- und Gegenstromdestillation 9

1.4. Wasserdampfdestillation 11
1.4.1. Vorteile der Wasserdampfdestillation 13
1.4.2. Nachteile der Wasserdampfdestillation 14
1.4.3. Pflanzendestillation 14

1.5. Vakuumdestillation 16

2. Ätherische Öle 17

2.1. Bildungs- und Speicherorte 17
2.2. Physiologische Bedeutung 18
2.3. Chemie der ätherischen Öle 19
2.4. Wirkung 19

C. Experimenteller Teil 20

1. Wasserdampfdestillation 20

1.1. Destillationsapparaturen und Destillationsdurchführung 21
1.1.1. Kapillardestillation 21
1.1.2. Wasserdampfdestillation nach dem Europäischen Arzneibuch 23

1.2. Auswahl der Pflanzendrogen und des Lösungsmittels 25
1.2.1. Auswahl der Pflanzendrogen 25
1.2.2. Auswahl des Lösungsmittels 26

1.3. Quantitative Bestimmung in der Gaschromatographie 28
1.3.1. Auswahl der Standardsubstanzen 28
1.3.2. Korrekturfaktoren 29
1.3.2.1. Korrekturfaktoren ausgesuchter Einzelkomponenten ätherischer Öle 30
1.3.2.2. Einfluß von Konzentrationsunterschieden auf die Korrekturfaktoren 31

1.3.2.3. Ermittlung der Korrekturfaktoren für das jeweilige Gesamtöl 35

1.4. Beschreibung der durchgeführten Versuchsreihen 37
1.4.1. GC-Parameter und Verarbeitung der Meßwerte 37
1.4.2. Arzneibuchdestillation 38
1.4.3. Kapillardestillation 38
1.4.3.1. Durchführung der Kapillardestillationen 38
1.4.3.2. Vergleich zwischen Arzneibuch- und Kapillardestillat 40
1.4.3.3. Ermittlung des Destillationsverlaufes 41
1.4.4. Statistische Hilfsmittel 42
1.4.5. Untersuchung von Streuungsfaktoren 43

1.5. Pfefferminzblätter 45
1.5.1. Beschreibung der Droge Pfefferminzblätter 45
1.5.2. Arzneibuchdestillation von Pfefferminzblättern 45
1.5.2.1. Durchführung der Arzneibuchdestillationen 45
1.5.2.2. Zusammensetzung des durch Arzneibuchdestillation gewonnenen Pfefferminzöles 46
1.5.2.3. Diskussion der ermittelten Werte 48
1.5.3. Kapillardestillation von Pfefferminzblättern 49
1.5.3.1. Durchführung der Kapillardestillationen 49
1.5.3.2. Zusammensetzung des durch Kapillardestillation gewonnenen Pfefferminzöles 50
1.5.3.3. Vergleich von Arzneibuch- und Kapillardestillaten von Pfefferminzblätter 50
1.5.3.4. Versuch zur Erhöhung der Ölausbeute durch Kochsalz 57
1.5.3.5. Untersuchung des Destillationsverlaufes bei Kapillardestillation von Pfefferminzblättern 59

1.6. Rosmarinblätter 62
1.6.1. Beschreibung der Droge Rosmarinblätter 62
1.6.2. Arzneibuchdestillation von Rosmarinblättern 62
1.6.2.1. Durchführung der Arzneibuchdestillationen 62
1.6.2.2. Zusammensetzung des durch Arzneibuchdestillation gewonnenen Rosmarinöles 63
1.6.2.3. Diskussion der ermittelten Werte 65
1.6.3. Kapillardestillation von Rosmarinblättern 66
1.6.3.1. Durchführung der Kapillardestillationen 66
1.6.3.2. Zusammensetzung des durch Kapillardestillation gewonnenen Rosmarinöles 67
1.6.3.3. Vergleich von Arzneibuch- und Kapillardestillaten von Rosmarinblättern 67
1.6.3.4. Untersuchung des Destillationsverlaufes bei Kapillardestillation von Rosmarinblätter 75

1.7. Fenchelfrüchte 78
1.7.1. Beschreibung der Droge Fenchelfrüchte 78
1.7.2. Zerkleinerung der Fenchelfrüchte 78
1.7.3. Arzneibuchdestillation von Fenchelfrüchten 79
1.7.3.1. Durchführung der Arzneibuchdestillationen 79
1.7.3.2. Zusammensetzung des durch Arzneibuchdestillation gewonnenen Fenchelöles 80
1.7.3.3. Diskussion der ermittelten Werte 82

1.7.4. Kapillardestillation von Fenchelfrüchten 85
1.7.4.1. Durchführung der Kapillardestillationen 85
1.7.4.2. Zusammensetzung des durch Kapillardestillation gewonnenen Fenchelöles 86
1.7.4.3. Vergleich von Arzneibuch- und Kapillardestillaten *ganzer* Fenchelfrüchte 86
1.7.4.4. Vergleich von Arzneibuch- und Kapillardestillaten *gemahlener* Fenchelfrüchte 92
1.7.4.5. Untersuchung des Destillationsverlaufes bei Kapillardestillation von *ganzen* Fenchelfrüchten 98
1.7.4.6. Untersuchung des Destillationsverlaufes bei Kapillardestillation von *gemahlenen* Fenchelfrüchten 99
1.7.4.7. Abnahme des ätherischen Ölgehaltes bei Lagerung *gemahlener* Fenchelfrüchte 101

1.8. Untersuchung des ätherischen Öles der Früchte von Bunium bulbocastanum 105
1.8.1. Beschreibung von Bunium bulbocastanum 105
1.8.2. Beschreibung der untersuchten Proben 107
1.8.3. Versuchsdurchführung 109
1.8.4. Auswertung der Ergebnisse 110

2. Vakuumdestillation 119

2.1. Destillationsgeräte und Versuchsaufbau 119
2.1.1. Kapillardestillationsgerät 119
2.1.2. Kugelrohrdestillationsgerät 121

2.2. Untersuchung der Destillationsbedingungen 123
2.2.1. Temperaturverhältnisse bei der Kapillardestillation 124
2.2.2. Druckverhältnisse bei der Kapillardestillation 125
2.2.3. Temperaturverhältnisse bei der Kugelrohrdestillation 128

2.3. Berechnung von Siedepunkten 130
2.3.1. Berechnung nach der Dühringschen Regel 130
2.3.2. Berechnung mit Hilfe der Augustschen Dampfdruckformel 133

2.4. Charakterisierung der Destillationsleistungen mit Hilfe binärer Gemische 137
2.4.1. Auswahl der Einzelkomponenten 137
2.4.2. Versuchsdurchführung 139
2.4.3. Auswertung der Destillate 141
2.4.4. Auswertung der Destillationsrückstände 150
2.4.5. Variation von Destillationsparametern 154
2.4.5.1. Variation von Parametern bei der Kapillardestillation 155
2.4.5.2. Variation von Parametern bei der Kugelrohrdestillation 157
2.4.6. Erhöhung der Destillatreinheit durch Mehrfachdestillation 159

2.5. Fraktionierung ätherischer Öle durch Vakuumdestillation 162
2.5.1. Auswahl der ätherischen Öle 162
2.5.2. Versuchsdurchführung 163
2.5.3. Darstellung der Ergebnisse 164

2.5.4. Ingweröl 170
2.5.4.1. Beschreibung von Ingweröl 170
2.5.4.2. Zusammensetzung des verwendeten Ingweröles 170
2.5.4.3. Destillatmengen und -reinheiten von Ingweröl 175

2.5.5. Pfefferöl 180
2.5.5.1. Beschreibung von Pfefferöl 180
2.5.5.2. Zusammensetzung des verwendeten Pfefferöles 180
2.5.5.3. Destillatmengen und -reinheiten von Pfefferöl 184

2.5.6. Eukalyptusöl 190
2.5.6.1. Beschreibung von Eukalyptusöl 190
2.5.6.2. Zusammensetzung des verwendeten Eukalyptusöles 190
2.5.6.3. Destillatmengen sowie Zusammensetzung von Destillat und Destillationsrückstand beim Eukalyptusöl 194

2.5.7. Zimtöl 203
2.5.7.1. Beschreibung von Zimtöl 203
2.5.7.2. Zusammensetzung des verwendeten Zimtöles 203
2.5.7.3. Destillatmengen sowie Monoterpenkonzentration im Destillat und Destillationsrückstand von Zimtöl 207

2.5.8. Kamillenöl 212
2.5.8.1. Beschreibung von Kamillenöl 212
2.5.8.2. Zusammensetzung des verwendeten Kamillenöles 212
2.5.8.3. Artefaktbildung von trans-β-Farnesen während der Destillation 217
2.5.8.4. Destillatmengen und Zusammensetzungen von Destillat und Destillationsrückstand des Kamillenöles 219
2.5.8.4.1. Destillatmengen 221
2.5.8.4.2. Monoterpene im Destillat 222
2.5.8.4.3. trans-β-Farnesen 224
2.5.8.4.4. Sesquiterpene 227
2.5.8.5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Kamillenöldestillationen 231

D. Diskussion der Ergebnisse 233

1. Wasserdampfdestillation 234
1.1. Quantitative gaschromatographische Analyse 234
1.2. Destillatvergleich 236
1.3. Destillationsverlauf 239
1.4. Untersuchung des ätherischen Öles von Bunium bulbocastanum-Früchten 240

2. Vakuumdestillation 241
2.1. Versuchsaufbau 241
2.2. Untersuchung der Destillationsbedingungen 242
2.3. Charakterisierung der Destillationsleistung mit Hilfe binärer Gemische 242
2.4. Fraktionierte Destillation ätherischer Öle 244
2.4.1. Tendenzen bei der Fraktionierung 246
2.4.2. Ergebnisse der einzelnen fraktionierten Öldestillationen 247

E. Zusammenfassung / Summary 250

F. Material und Methoden 256

1. Untersuchungsmaterial 256

2. Destillationsmethoden 257
2.1. Arzneibuchdestillation 257
2.2. Kapillardestillation 258
2.3. Kugelrohrdestillation 259

3. Analytische Methoden 260
3.1. Gaschromatographie 260
3.2. Gaschromatographie / Massenspektrometrie (GC/MS) 260

4. Verwendete Gefahrstoffe 261

G. Anhang 263

1. Strukturformeln der wichtigsten Verbindungen 266
2. Tabellenverzeichnis 266
3. Abbildungsverzeichnis 271
4. Abkürzungsverzeichnis 274
5. Literaturverzeichnis 275

A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Zur Gewinnung ätherischer Öle aus Pflanzenmaterial werden seit Jahrhunderten neben der Extraktion, dem Auspressen von Agrumenfruchtschalen verschiedene Formen der Destillation eingesetzt. Die Destillation ist ein schon lange bekanntes und ausgeübtes Verfahren und wurde in der Apotheke des Mittelalters in kunstvollen Apparaturen zur Blüte gebracht. Auch die Wasserdampfdestillation in ihren verschiedenen Formen (Wasser-, Dampf- sowie Wasser-und-Dampfdestillation) war lange bekannt und wurde u.a. zur Gewinnung von ätherischen Ölen verwendet. Mit Beginn unseres Jahrhunderts kamen schließlich die Bodenkolonnen auf, die aufgrund ihrer hohen Trennleistung auch die Trennung von komplexen Stoffgemischen ermöglichten. Gleichzeitig gewannen rechnerische Grundlagen zur Optimierung der Destillationsparameter – vor allem aus ökonomischen Gründen – zunehmend an Bedeutung [ZIEGLER, 1982].

Die Untersuchungen dieser Arbeit beschäftigen sich mit zwei unterschiedlichen Teilgebieten der Destillation. Der erste Teil befaßt sich mit einem neu entwickelten Destillationsgerät (Kapillardestillationsapparatur), das auf seine Eignung zur Gewinnung ätherischer Öle durch Wasserdampfdestillation aus sehr kleinen Probemengen geprüft werden soll. Der zweite Teil konzentriert sich auf Untersuchungen, die sich mit einem möglichen Einsatz des Gerätes zur Fraktionierung ätherischer Öle durch Vakuumdestillation beschäftigen. Beide Teilgebiete weisen jedoch die Gemeinsamkeiten auf, daß jeweils Destillationen im Mittelpunkt stehen, und daß dabei dem Kapillardestillationsgerät eine zentrale Rolle zukommen soll. Diese Apparatur wurde zwar ursprünglich für den Einsatz bei Destillationen unter Normaldruck sowie für Wasserdampfdestillationen kleiner Probemengen konzipiert, aber es erschien theoretisch durchaus denkbar, daß durch geringfügige Modifizierungen am Geräteaufbau auch problemlos Vakuumdestillationen durchführbar seien.

- **Wasserdampfdestillation**

Im Labor steht man immer wieder vor der Problematik, daß zur Analyse nur eine begrenzte Probemenge zur Verfügung steht. Aus diesem Grund kommt Analysenmethoden, bei denen nur kleine Mengen an Probe benötigt werden, ein hoher Stellenwert zu. Die angesprochene Problematik trifft auch auf die phytochemische Analyse von Pflanzenmaterial zu, das ätherisches Öl enthält, und bei dem sich aufgrund von nur begrenzt verfügbaren Mengen qualitative oder gar quantitative Analysen des ätherischen Öles als sehr schwierig erweisen. Eine Lösung, die in dieser Frage Abhilfe schaffen würde, wäre bedeutsam z.B. für physiologische, biosynthetische und chemotaxonomische Studien oder auch für Untersuchungen von konfektionierten Drogen aromatischer Pflanzen, wie sie z.B. bei Teebeuteln mit 1g Füllmenge vorliegen.
Zwei Methoden, die bereits diese Problematik berücksichtigen sind die Head-Space-Analyse und die SPME (Solid Phase Microextration). Bei der Head-Space-Analyse wird der über einem Festkörper oder einer Flüssigkeit stehende abgeschlossene Luftraum chromatographisch analysiert. Grundlage bildet dabei die Tatsache, daß

die Konzentration der zu untersuchenden flüchtigen Stoffe im Dampfraum über der Probe von ihren Dampfdrücken sowie vom Gehalt in der Probe abhängen, wodurch sich derartige Stoffe ohne die sonst schwierige Aufarbeitung bestimmen lassen. Bei der SPME wird eine Quarzfaser, die mit einer geeigneten Phase beschichtet ist, der wäßrigen oder gasförmigen Probe ausgesetzt. Die zu analysierenden Substanzen reichern sich in der Phase an und werden anschließend im Injektor des GC thermisch desorbiert und lassen sich unmittelbar gaschromatographisch analysieren [ARTHUR, PAWLISZYN, 1990].
Die Methode der Wahl zur Gewinnung ätherischer Öle ist jedoch zumeist die Wasserdampfdestillation. Auch hier gab es schon Versuche, Destillationsapparaturen zu entwickeln, mit denen bei Einwaagen von nur 1 bis 10g das gewonnene Öl zumindest semiquantitativ erfaßt wird [GODEFROOT, SANDRA, VERZELE, 1982]. Eine Methode, schnell sehr kleine Ölmengen (5-700µl) quantitativ durch Ablesen an einem kalibrierten Meßrohr zu ermitteln, beschreibt Wish [WISH, 1996]. Allerdings liegen hierbei die Einwaagen mit etwa 5g nahe bei denen von herkömmlichen Destillationsverfahren im Laboratoriumsmaßstab.
Eine weitere unkonventionelle Variante ist die Wasserdampfdestillation innerhalb einer 3-ml-Festphasenkartusche, bei der das zerkleinerte Pflanzenmaterial an das Sorbens (RP-18) gepreßt wird [KRÜGER, 1995]. Nach Einfüllen von 1,5ml Wasser in den verbleibenden Hohlraum der Kartusche und Verschließen wird diese mit ihrem Auslauf nach oben gedreht und im Trockenschrank auf 105°C erhitzt. Das ätherische Öl wird nach Ablauf der Destillation und Entfernen des Drogenmaterials mit einem organischen Lösungsmittel von der RP-Phase eluiert. Bei diesem Verfahren dürften die Drogeneinwaagen zwar unter 1g liegen, nachteilig erscheint jedoch der durch die Elution bedingte Verdünnungseffekt sowie die fehlende Möglichkeit, Rückschlüsse auf den Ölgehalt der Droge zu ziehen.

Ein Destillationsgerät, das neben seiner einfachen Handhabung ebenfalls den Einsatz von Probemengen unter 1g erlaubt, ist die bereits erwähnte Kapillardestillationsapparatur, die aus diesem Grund auch im Mittelpunkt der Versuchsreihen zur Wasserdampfdestillation stehen sollte. In Abhängigkeit von der Art der Pflanzendroge und ihrem Gehalt an ätherischem Öl kommen Einwaagen im Milligramm-Bereich zum Einsatz. Es sind auch schon einige Untersuchungen vorgenommen worden, die die Qualität der Wasserdampfdestillate, die mit Hilfe dieses Gerätes gewonnenen wurden, belegen [GIEßELMANN, KUBECZKA, 1993; KUBECZKA, GIEßELMANN, ZIMMERMANN, 1994; BRIECHLE, DAMMERTZ, GUTH, 1997; SCHMID, RÖDL, ABEL, 1998]. Bei den dabei erzielten Resultaten weisen die Destillate des Kapillardestillationsgerätes eine durchaus vergleichbare Qualität gegenüber den Destillaten auf, die auf konventionelle Weise gewonnen wurden. Eventuelle Abweichungen zwischen beiden Destillationstypen bezüglich der Qualität könnten neben der stark differierenden Drogeneinwaage höchstwahrscheinlich auf den unterschiedlichen Destillationsprinzipien beruhen. So handelt es sich bei den konventionellen Apparaturen (z.B. Karlsruher Apparatur, Destillationsapparatur der Ph. Eur.) um Rücklaufdestillationen, während beim Kapillardestillationsgerät das in das Auffanggefäß übergegangene Wasser nicht wieder in einem Kreislaufsystem in das Probengefäß zurückgelangt.

Für die Versuchsreihen zur Wasserdampfdestillation waren daher die folgenden Frage- und Problemstellungen von zentraler Bedeutung:

- Bestätigen sich die bisher untersuchten qualitativen Übereinstimmungen auch bei anderen Drogen und weisen eine ausreichende Konstanz auch bei oftmaliger Wiederholung auf ?
- Lassen sich außerdem Aussagen über den Ölgehalt einer Droge machen und wie sicher sind diese quantitative Aussagen bei den relativ kleinen Einwaagen ? Kann der ermittelte Gehalt repräsentativ stehen für eine sehr viel größere Charge an Pflanzenmaterial ?
- Wie sicher sind Aussagen über die Gehalte an Einzelkomponenten der gewonnenen ätherischen Öle ?
- Reichen die angewendeten und durch den Gerätebau begrenzten Destillationszeiten aus, um das Öl möglichst quantitativ zu gewinnen ?
- Wie ist die Durchführung in praktischer Hinsicht zu bewerten und wo treten Schwierigkeiten auf ?

Angenommen, die Ergebnisse beider Destillationsverfahren zeigen sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht auch bei häufigen Wiederholungen eine ausreichende Übereinstimmung, so wäre es auch durchaus vorstellbar, quantitative Ölgehaltsbestimmungen (Ölmenge pro Drogenmenge) durch das Kapillardestillationsgerät ermitteln zu lassen. Denn neben dem Einsatz von nur kleinen Einwaagen besitzt sie den Vorteil der einfacheren Handhabbarkeit und Destillationsdurchführung. Als vergleichende Destillationsapparatur konventionellen Typs sollte bei den Versuchsreihen die Apparatur des Europäischen Arzneibuches [PH. EUR. 1999] herangezogen werden. Ihr wurde der Vorzug gegenüber ähnlichen Apparaturen gegeben, da ihr Bau an genau genormte Abmessungen gebunden ist und sich für viele Drogen mit ätherischen Ölen definierte Gehaltsangaben in den einzelnen Monographien des Arzneibuches finden lassen.

- **Fraktionierung ätherischer Öle durch Vakuumdestillation**

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Problematik, ein komplexes Gemisch, wie es die ätherischen Öle darstellen, zu fraktionieren. Die hierfür am häufigsten angewendeten Methoden sind chromatographische Verfahren. Hierbei ist speziell die Trockensäulenchromatographie (TSC) [KUBECZKA, 1973] zu nennen. Ein alternatives Trennverfahren ist die fraktionierte Destillation, denn die Einzelkomponenten ätherischer Öle besitzen unterschiedliche Siedepunkte, welche unter Normaldruck zumeist im Bereich zwischen 150 bis 300°C liegen. Viele Öle lassen sich dabei in zwei Siedebereichsgruppen einteilen

- niedrigsiedende Monoterpenkohlenwasserstoffe und
- höhersiedende Sesquiterpen- und Phenylpropanderivate

Eine Zwischenstellung nehmen dabei oxygenierte Monoterpene ein. Durch Anlegen eines Vakuums wird die jeweilige Siedetemperatur gesenkt, wodurch sich der gravierendste Nachteil dieses Verfahrens – die thermische Belastung – beträchtlich reduzieren läßt.
Sowohl die TSC wie auch die Destillation sind Verfahren zur Stofftrennung, der Trenneffekt beruht jedoch auf unterschiedlichen Prinzipien. Während bei der TSC die Trennbarkeit zweier Substanzen vor allem durch ihre unterschiedliche Polarität be-

stimmt wird, erfolgt die Trennung durch Destillation vor allem über Siedepunktsdifferenzen. Eine Kombination beider Verfahren würde sich also synergistisch auf den Trenneffekt auswirken. Die Vorteile der Vakuumdestillation liegen in der einfachen Durchführung ohne großen apparativen Aufwand und speziell gegenüber der Chromatographie in der Vermeidung von Lösungsmitteln, die zu einer häufig unerwünschten Probenverdünnung führen. Zudem ist bei größeren Probemengen (im Grammbereich) der praktische und ökonomische Aufwand bei der Fraktionierung durch Destillation geringer als bei chromatographischen Trennungen.
Entscheidende Kriterien für die bei Destillationen maximal erreichbaren Trennfaktoren sind neben den Siedepunktsdifferenzen der zu trennenden Stoffe, die Anzahl der theoretischen Böden. Ist die Trennstufenzahl hoch, so können auch noch Substanzen getrennt werden, deren Siedepunkte recht nahe beieinander liegen. Bei der Fraktionierung eines Substanzgemisches im allgemeinen bzw. ätherischer Öle im speziellen spielt zudem das Ziel, das verfolgt werden soll, eine wichtige Rolle. So kommt es darauf an, ob eine Trennung in Substanzgruppen ausreichend ist oder ob gar eine Trennung einzelner Komponenten innerhalb dieser Gruppen angestrebt wird. Soll die Trennung komplett sein oder reicht eine Anreicherung einer Substanzgruppe? Die Anreicherung einer Gruppe von Stoffen wäre z.B. ausreichend für anschließende GC-MS-Messungen, bei denen häufig das Problem auftritt, daß ein zu großer Anteil einer oder weniger Einzelverbindungen sich erschwerend auf die Messung auswirkt, die nur in kleinen Mengen im ätherischen Öl enthalten sind. Auch für eine Aufkonzentrierung von Spurenkomponenten zu ihrem gaschromatographischen Nachweis würde häufig eine Anreicherung genügen.

Die Geräte zur Durchführung der Vakuumdestillationen sollten zum einen wieder die Kapillardestillationsapparatur der Firma Eppendorf und zum Vergleich das Kugelrohrdestillationsgerät der Firma Büchi sein. Letzteres wurde von der Firma bereits so konzipiert, das mit ihm Vakuumdestillationen durchführbar sind, während bei dem Kapillardestillationsgerät zunächst geprüft werden mußte, durch welche apparativen Veränderungen es sich zur Vakuumdestillation eignet.

Zentrale Fragestellungen bei den Versuchsreihen waren:

- Welche Trennleistung ist bei den Vakuumdestillationen mit den beiden eingesetzten Apparaturen zu erwarten ?
- Handelt es sich jeweils um Gleichstromdestillationen oder sind sogar mehrere Trennstufen zu erzielen ?
- Wie groß müssen Siedepunktsdifferenzen sein, um einen bestimmten Trennfaktor zu erreichen ?
- Bei welchem Druck und welcher Temperatur wird im Optimalfall, bei Vorliegen eines ätherischen Öles bestimmter Zusammensetzung, gearbeitet ?
- Wie praktikabel ist die Durchführung der Methode ?
- Gibt es prinzipielle Unterschiede zwischen den beiden Geräten in Bezug auf Handhabbarkeit, Destillationsverlauf und Trennleistung bei gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen ?
- Wie groß ist die Gefahr, daß es bei den eingesetzten Temperaturen zu Strukturveränderungen oder gar Zersetzung einzelner Komponenten kommt ?

B. Theoretischer Teil

1. Destillation

Das Wort Destillation ist ein Oberbegriff für die Verfahren zur Trennung von Mischphasen durch die thermischen Arbeitsgänge Verdampfen und Kondensieren. Die Trennung beim Destillieren erfolgt durch die Verdampfung einer aus einer beliebigen Komponentenzahl bestehenden Flüssigkeit und die anschließende Kondensation des dabei gebildeten Dampfes zum Destillat. Die Destillation dient vorwiegend der Trennung eines flüssigen Gemisches, dessen flüchtige Komponenten sich im Dampf und damit in dessen Kondensat anreichern [KRELL, 1975].

Die Ergebnisse der Destillation werden von zahlreichen Parametern beeinflußt, z.B.:
- Eigenschaften der zu trennenden Gemische
- Kenngrößen für den Stoff- und Wärmeaustausch (Dampfdrücke, Dichten, Viskositäten, Oberflächenspannungen, Flüchtigkeiten, Verdampfungs- und spezifische Wärmen, Wärmeleitfähigkeiten)
- Betriebsbedingungen (z.B. Destillationstemperatur, Druck, Kolonnentyp, Bodenzahl)

Maßgeblich für die Trennbarkeit der Gemische ist das Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtsverhalten unter den in der Apparatur herrschenden Betriebsbedingungen.

1.1. Thermodynamische Grundlagen

1.1.1. Ideale Gemische

Bei Zweistoffgemischen sind außer der Temperatur und dem Druck die Konzentration in der flüssigen und in der gasförmigen Phase variabel. Man geht zur Beschreibung der in derartigen Systemen herrschenden Verhältnisse zweckmäßig von dem Begriff des „idealen Gemisches“ aus, bei dem die Wechselwirkungskräfte zwischen den ungleichen Molekülen ebenso groß sind wie zwischen den gleichen (Abb. 1).

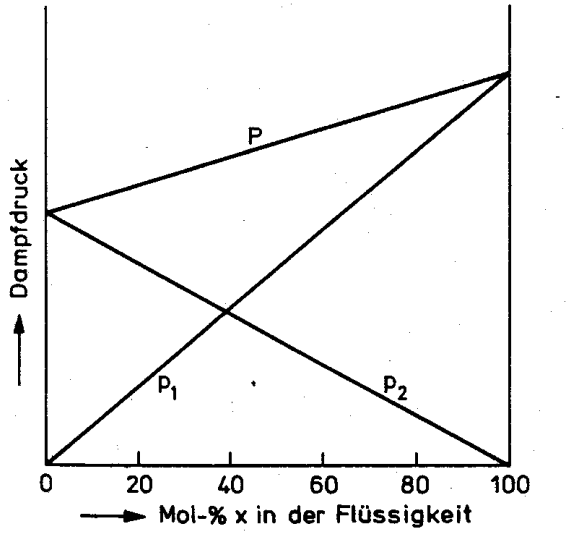
Im Gaszustand gilt für derartige Gemische das *Daltonsche Partialdruckgesetz*:

$$P = p_1 + p_2 \qquad (1)$$

P	Gesamtdruck
p_1 und p_2	Partialdrücke der Komponenten 1 und 2

Abb. 1: Dampfdruckdiagramm eines idealen binären Gemisches (konstante Temperatur) [aus BOCK, 1974]

P Gesamtdruck
p_1 Partialdruck der Komponente 1
p_2 Partialdruck der Komponente 2



Somit setzt sich der Dampfdruck einer Gasmischung in einem bestimmten Volumen additiv zusammen aus den Drücken, die die einzelnen Komponenten für sich in dem gleichen Volumen ergeben würden.

Der Dampfdruck von Komponenten von Flüssigkeitsgemischen wird nicht nur durch die Temperatur, sondern auch durch ihre Konzentration in der Mischung bedingt. Für ideale Gemische gilt bei festgelegter Temperatur das *Raoultsche Gesetz*:

$$p_1 = P_1 * x_1 \qquad (2)$$

p_1 Partialdruck der Komponente 1
P_1 Druck der reinen Komponente 1 bei derselben Temperatur
x_1 Molenbruch der Komponente 1 im flüssigen Gemisch

Demnach ist der Partialdruck einer Komponente eines idealen Gemisches gleich dem Produkt aus dem Dampfdruck der reinen Substanz und ihrem Molenbruch in der Flüssigkeit. Mit dem Absieden ändert sich auch stetig die Zusammensetzung des zu trennenden Gemisches, da es an der niedrigsiedenden Komponente verarmt. Der Molenbruch *x* verringert sich, und entsprechend verändert sich auch stetig der Dampf. Daher kann davon gesprochen werden, daß das Destillat aus unzählig vielen kleinen, voneinander verschiedenen Fraktionen bestehen würde, wenn diese nicht durch Vermischung in einem oder in wenigen Auffanggefäßen zu einheitlichen größeren Fraktionen zusammengefaßt würden [GILDEMEISTER, HOFFMANN, 1956].

1.1.2. Nichtideale Gemische

Die meisten Gemische zeigen kein ideales Verhalten, und weil man vielfach nicht voraussagen kann, welches Siedeverhalten eine gegebene Mischung aufweist, ist man auf das Experiment angewiesen. Die Moleküle der einzelnen Komponenten verhalten sich nicht unabhängig voneinander und ihr Austrittsbestreben von der flüssigen Phase in die Dampfphase steht nicht immer in direktem Verhältnis zum Dampfdruck. Partialdruckkurven, Gleichgewichtskurven, Siede- und Taulinie werden meist experimentell bestimmt. Gilt für das Siedeverhalten eines Gemisches das ein-

fache Raoultsche Gesetz nicht, muß es durch einen sogenannten *Aktivitätskoeffizienten* erweitert werden.

$$p_1 = x_1 * f_1 * P_1 \qquad (3)$$

Der Aktivitätsfaktor *f*, ist ein Korrekturfaktor, der die Abweichungen vom idealen Verhalten zusammengefaßt, die durch die in den Systemen herrschenden Wechselwirkungsenergien auftreten. Der Partialdruck einer Komponente ist also abhängig von der Mischphasenkonzentration x_1, dem Dampfdruck der reinen Komponente P_1 und dem Aktivitätskoeffizienten f_1. Für ideale Gemische hat der Aktivitätskoeffizient den Wert 1. Die Abweichungen des Wertes *f* von 1 sind ein Maß für das unideale Verhalten. Sind diese Abweichungen genügend groß, so liegt ein *Azeotrop* mit Maximumdampfdruck (Siedepunktsmaximum) vor. Umgekehrt entsteht bei großer negativer Abweichung (lg $f < 0$) ein Azeotrop mit Minimumdampfdruck (Siedepunktsminimum).

1.1.3. Relative Flüchtigkeit

Unter Flüchtigkeit *F* versteht man das Bestreben eines Stoffes, in die Dampfform überzugehen [BILLET, 1973]. Die relative Flüchtigkeit ist ein direktes Maß für die Neigung eines Flüssigkeitsgemisches, sich durch Destillation trennen zu lassen. Weil im allgemeinen die leichtersiedenden Komponenten eine größere Neigung zur Verdampfung als die schwersiedenden besitzen, enthält der mit einem siedenden Flüssigkeitsgemisch im Phasengleichgewicht stehende Gemischdampf einen größeren prozentualen Anteil an flüchtigeren Komponenten als die Flüssigkeit. Dabei ist der Grad der Anreicherung der leichtersiedenden Komponenten im Dampf bestimmt durch die relative Flüchtigkeit α. Als relative Flüchtigkeit ergibt sich danach

$$\alpha = \frac{F_1}{F_2} = \frac{p_1 \cdot x_2}{p_2 \cdot x_1} \qquad F_1 > F_2 \qquad (4)$$

Durch entsprechende Umformungen erhält man als relative Flüchtigkeit den Trennfaktor

$$\varepsilon_\alpha = \frac{p_1}{p_2} \qquad (5)$$

Die relative Flüchtigkeit kann mit steigender Temperatur zunehmen oder absinken. Überwiegend fällt sie mit steigender Temperatur, so daß man in der Regel bei möglichst tiefer Temperatur destillieren soll [BOCK, 1974].

1.2. Siedediagramm und Gleichgewichtsdiagramm

Ein Siedediagramm stellt die Siedepunkte und die Gleichgewichtszusammensetzung für binäre Gemische bei konstantem Druck dar. Das Siedediagramm einer binären Mischung gibt Aufschluß über den Siedepunkt jeder beliebigen Mischung der beiden Komponenten und zeigt den prinzipiellen Unterschied in der Trennleistung von Gleich- und Gegenstromdestillation. Man trägt dabei in ein Koordinatensystem (Ordinate = Temperatur; Abszisse = Konzentration) die Siedelinie wie auch die Kondensationskurve (Taulinie) ein, deren Enden zusammenfallen. Für alle Punkte oberhalb der Kondensationskurve ist die Mischung vollkommen dampfförmig. Für die zwischen den beiden Kurven liegenden Punkte besteht das System teilweise aus Flüssigkeit und teilweise aus Dampf, und unterhalb der Siedekurve liegt nur Flüssigkeit vor.

Eine Mischung aus 25 Mol-% Cyclohexan und 75 Mol-% Toluol hat z.B. einen Siedepunkt von 100°C (A), während der Dampf bei der gleichen Temperatur 57 Mol-% Cyclohexan enthält (B) (Abb. 2). Dies ist der größte Trenneffekt, der mit einer einfachen Destillation erreicht werden kann. Die Gewinnung von reinem Cyclohexan als Destillat erfordert dagegen mehrere Destillationen. Kondensiert man nun den Dampf von B, so erhält man eine Flüssigkeit mit der Zusammensetzung C, die bei 90°C siedet. Diese wiederum destilliert, ergibt einen Dampf mit einem Anteil von 85 Mol-% an Cyclohexan (D). Eine ständige Wiederholung dieses Vorgangs (E, F etc.) findet in der erwähnten Rektifikationskolonne statt.

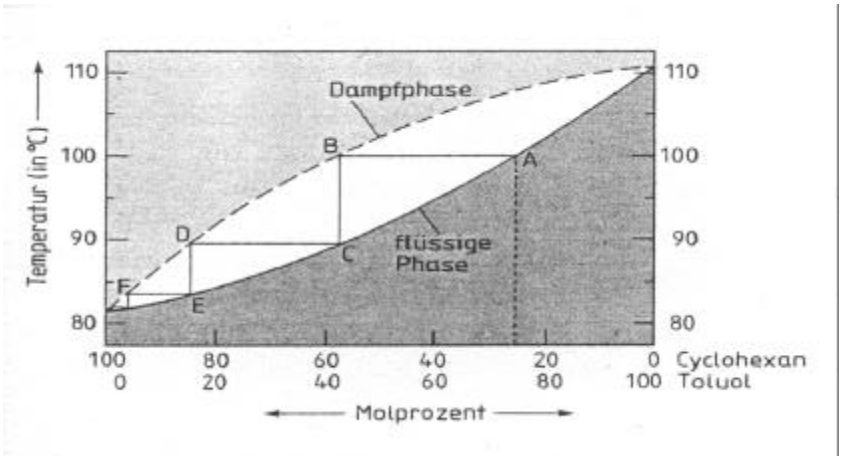


Abb. 2: Siedediagramm für eine Mischung aus Cyclohexan und Toluol
[aus BOCK, 1974]

Azeotrope sind Gemische, die sich nicht trennen lassen, auch wenn die Komponenten verschiedene Siedepunkte haben. Dieser Fall tritt dann ein, wenn Dampf und flüssige Phase die gleiche Zusammensetzung haben. Azeotrope verhalten sich wie reine Stoffe und destillieren bei konstantem Siedepunkt über. Der azeotrope Punkt entspricht dem Berührungspunkt der Siedekurve mit der Kondensationskurve. Nichtideale Gemische mit einem azeotropen Punkt sind durch eine Umkehrung der relativen Flüchtigkeit bei der azeotropen Konzentration gekennzeichnet. In einem bestimmten Konzentrationsbereich diesseits der azeotropen Konzentration ist die eine Komponente des Zweistoffgemisches die leichterflüchtige, im anderen Konzentrationsbereich die andere Komponente.

Die *Gleichgwichtskurve* zeigt den Zusammenhang zwischen der Konzentration der Flüssigkeit und der zugehörigen Dampfkonzentration im Gleichgewichtszustand. Das Prinzip der Gleichgewichtsmessung besteht darin, daß man ein binäres Gemisch bekannter Zusammensetzung verdampft und nach Einstellung des Phasengleichgewichtes (d.h. des Zustandes, bei dem die Menge der aus der Flüssigkeit austretenden Moleküle derjenigen der in die Flüssigkeit zurückkehrenden entspricht) bei einem bestimmten Druck die Konzentration des Kolbeninhaltes und des verflüssigten Dampfes mißt. Alternativ kann man auch bei isothermen Messungen die Temperatur konstant halten und den sich einstellenden Druck messen. Ein solches Gleichgewichtsdiagramm ist in Abb. 3 dargestellt.

1.3. Gleichstrom- und Gegenstromdestillation

Die Destillation kann durchgeführt werden als:

a) Gleichstromdestillation (einfache Destillation)

Um eine einfache Destillation handelt es sich, wenn der Dampf unverändert in der Zusammensetzung, wie er aus der Siedeflüssigkeit aufsteigt, zum Kondensator gelangt, und wenn kein Kondensat dem Dampf entgegen in die Blase zurückfließt. Alles Kondensat hat die gleiche Strömungsrichtung wie der Dampf zum Destillat hin, deshalb spricht man auch von Gleichstromdestillation. Bei der Gleichstromdestillation erfolgt die Trennung also durch (meist teilweises) einmaliges Verdampfen und Kondensieren des zu trennenden flüssigen Gemisches.

b) Gegenstromdestillation (Rektifikation)

Die Rektifikation ist ein Destillationsverfahren, bei dem ein Teil des Kondensats kontinuierlich mit dem Dampf in Berührung gebracht wird, so daß sich ein Gleichgewicht einstellen kann. Ein flüssiger Rücklauf fließt dem Dampf entgegen und tritt mit ihm in Stoff- und Wärmeaustausch, so daß gegenüber der einfachen Destillation eine stärkere Trennung (vervielfachte Trennwirkung) erzielt wird und sich Substanzen mit nur geringen Siedepunktsunterschieden trennen lassen.

Der prinzipielle Unterschied zwischen Gleich- und Gegenstromdestillation mit dem dazugehörigen Gleichgewichtsdiagramm ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Als Regel gilt, daß zwei Komponenten eines Flüssigkeitsgemisches, die eine Siedepunktsdifferenz von über 50°C aufweisen, bis zu einem gewissen Grade schon durch die einfache Destillation oder Gleichstromdestillation getrennt werden können. Der erforderliche Trennaufwand wird oftmals zunächst aus dieser Siedepunktsdifferenz der Komponenten abgeschätzt. Nur bei idealen Mischungen (Aktivitätskoeffizient f = 1,0) kann dieser Wert einen Hinweis auf die Trennschwierigkeit geben. Engsiedende Gemische können durch Gleichstromdestillation nicht getrennt werden, da allein schon durch den „Mitreißeffekt“ hochsiedende Anteile undestilliert in das Destillat gelangen können. Die Gegenstromdestillation in Trennkolonnen erlaubt dagegen die Trennung von Komponenten bis zu einer Siedepunktsdifferenz von nur 0,05°C.

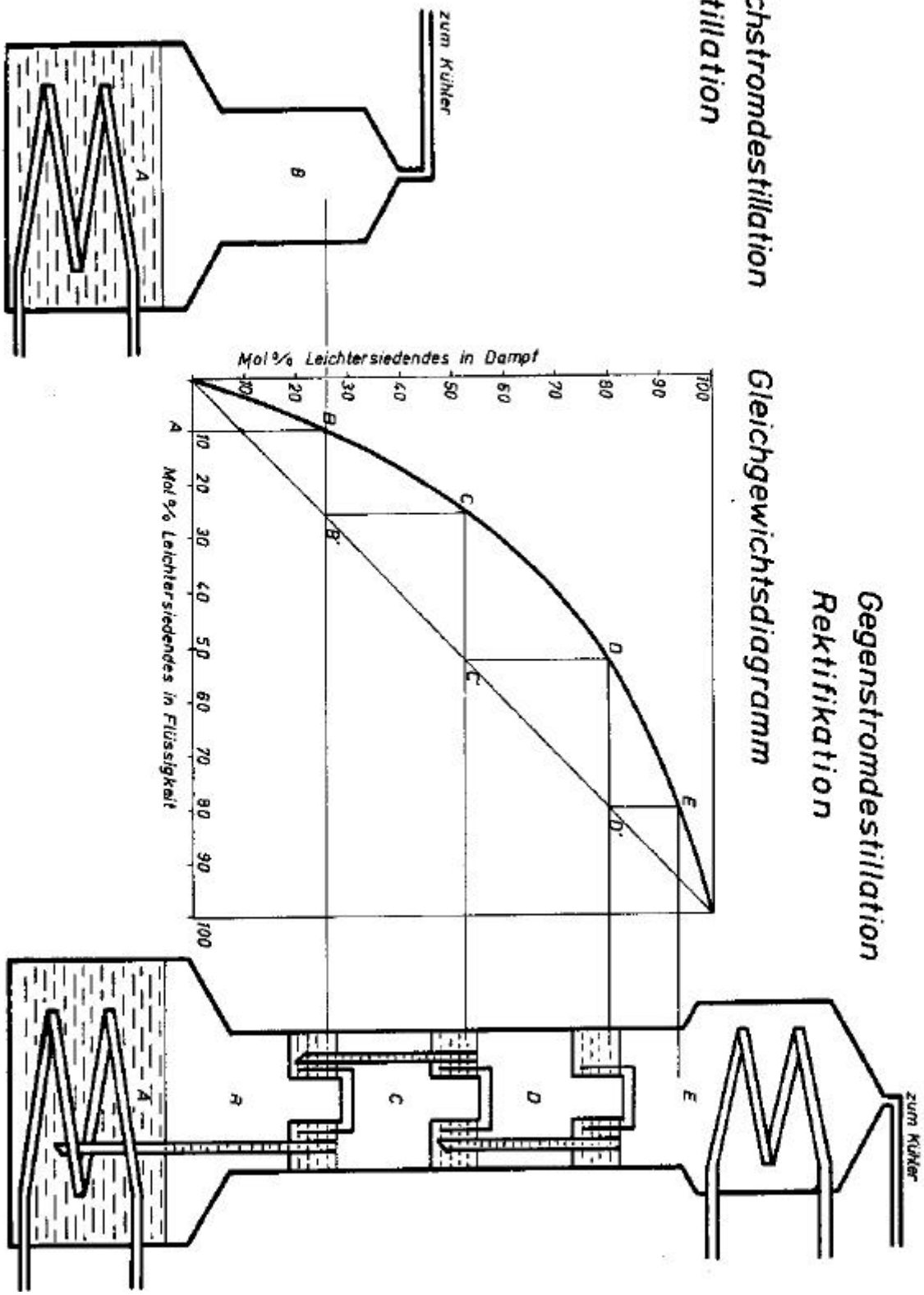
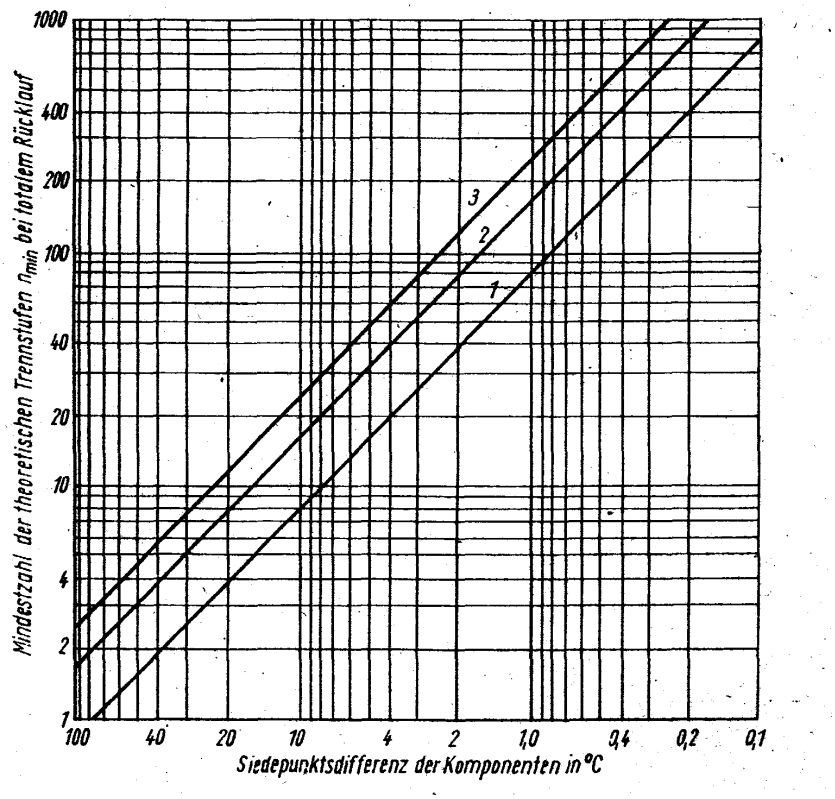


Abb. 3: Gleichstrom- und Gegenstromdestillation [aus ZIEGLER, 1982]

Das Diagramm nach *Bragg-Lewis* (Abb. 4) gestattet, die Mindestzahl der erforderlichen theoretischen Trennstufen n_{min} in Abhängigkeit von der Siedepunktsdifferenz für binäre, äquimolare und ideale Gemische sofort abzulesen [BRAGG, LEWIS, 1954]. Exakte Werte liefert jedoch nur eine genaue Berechnung. Die Siedepunktsdifferenz liefert dabei nur einen sehr rohen Anhaltspunkt.

Abb. 4: Diagramm nach Bragg-Lewis [aus KRELL, 1975]

1 90,0%
2 99,0%
3 99,9%



So wird z.B. bei einem binären Gemisch, das im Verhältnis 1 zu 1 vorliegt und eine Siedepunktsdifferenz von 20°C aufweist eine Trennstufenzahl von etwa 8 erforderlich sein, um es im Verhältnis 99 zu 1 zu trennen. Vorausgesetzt sind bei diesem Beispiel ein Druck von 760 Torr und ideales Destillationsverhalten. Bei nichtidealem Verhalten liegt die erforderliche Trennstufenzahl wesentlich höher.

1.4. Wasserdampfdestillation

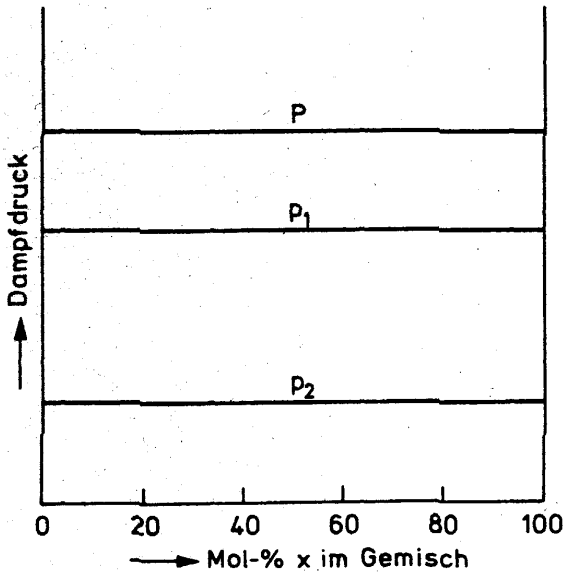
Die Wasserdampfdestillation ist eine häufig praktizierte Form der Trägerdampfdestillation, d.h. einer Destillation mit Wasserdampf als Träger. Viele hochsiedende, mit Wasser nicht oder nur wenig mischbare Flüssigkeiten, lassen sich schon bei etwa 100°C destillieren, wenn man sie zusammen mit Wasser erhitzt oder während der Destillation heißen Wasserdampf hindurchleitet. Diese Substanzen besitzen beim Siedepunkt des Wassers einen zwar geringen, aber doch merklichen Dampfdruck. Man leitet dabei durch das Gemisch von Wasser und Analysenprobe einen Wasserdampfstrom, der die flüchtigen Anteile entsprechend ihren Dampfdrücken mitführt; die Dämpfe werden in einem Kühler kondensiert. Mit der Wasserdampfdestillation

lassen sich auf billigstem Weg, mit relativ einfachen Apparaturen und ohne viel Handarbeit reinste Produkte gewinnen. Sie liefert gute Ergebnisse bei ölreichen Pflanzenteilen und -ausscheidungen, deren ätherische Öle sich in Wasser wenig lösen. Sie ist jedoch wenig empfehlenswert bei geringem Ölgehalt und hoher Wasserlöslichkeit des Öles oder einzelner Inhaltsstoffe. Die Zugabe des Trägerdampfes hat einmal den Zweck, die destillierbaren Anteile eines Gemisches vom nichtflüchtigen Rückstand abzutrennen, und zum anderen zusätzlich den Vorteil, daß eine Siedepunktserniedrigung eintritt und damit eine thermisch schonende Behandlung erreicht wird. Man erzielt damit Bedingungen, die der Vakuumdestillation vergleichbar sind [BOCK, 1974; KRELL, 1975].

Bei der Wasserdampfdestillation addiert sich entsprechend dem Daltonschen Gesetz der Partialdrücke (Gleichung 1) zu dem relativ niedrigen Dampfdruck der zu destillierenden Komponente derjenige des heißen Wasserdampfes, so daß verhältnismäßig leicht eine Dampfdrucksumme von 760mm erreicht wird, wobei dann (viel) Wasser und (wenig) von der hochsiedenden Substanz überdestilliert (Abb. 5).

Abb. 5: Dampfdruckdiagramm eines binären Systems von zwei ineinander unlöslichen Flüssigkeiten [aus BOCK, 1974]

P = Gesamtdruck
p_1 = Druck der Komponente 1
p_2 = Druck der Komponente 2



Das Verfahren führt auch dann zur schnellen Abtrennung flüchtiger Bestandteile, wenn deren Partialdrücke nur gering sind, da sich die Dampfdichten der verschiedenen Komponenten in der Gasphase wie ihre Molekulargewichte verhalten. Der Dampf enthält die abzutrennende Substanz 1 mit dem Molekulargewicht M_1 und die Komponente 2 (Wasser, Molekulargewicht 18) im Verhältnis ihrer Drücke beim Siedepunkt des Gemisches. Bei einem Gesamtdruck von 760mm Hg besteht er somit aus p_1 / 760 der Substanz 1 und p_2 / 760 Wasser. Die Gewichtsmenge G_1 und G_2 im Dampf betragen jedoch $p_1 * M_1$ / 760 und $p_2 * 18$ / 760, das Gewichtsverhältnis von abzutrennender Substanz und Wasser ist somit

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{p_1 \cdot M_1}{p_2 \cdot 18} \qquad (6)$$

Allgemein ist die Methode um so günstiger, je höher das Molekulargewicht der überdestillierten Substanz ist. Bei einer Vakuumdestillation ist es erforderlich, im Laufe der Destillation entweder die Temperatur zu steigern oder das Vakuum zu erhöhen.

Bei einer Wasserdampfdestillation braucht man nur die Menge des zugegebenen Wasserdampfes nach und nach zu erhöhen.
Die Wasserdampfdestillation kann auch zum Abtrennen von Substanzen angewendet werden, die in Lösung vorliegen. Für die Gewichtsverhältnisse im Dampf gelten dabei die gleichen Überlegungen. Im Gegensatz zu dem Verhalten von Systemen ineinander unlöslicher Komponenten sinkt jedoch der Partialdruck der abzutrennenden Verbindung mit sinkender Konzentration, so daß man in der Regel wesentlich größere Wassermengen zum quantitativen Übertreiben benötigt. Dieser unerwünschte Effekt kann durch Zugabe von Salzen in hoher Konzentration zur Ausgangslösung (Erhöhen des Partialdruckes) oder von nichtflüchtigen Verbindungen (zum Erhöhen des Siedepunktes) mehr oder weniger kompensiert werden.

1.4.1. Vorteile der Wasserdampfdestillation

- *Relativ niedrige Destillationstemperatur*
  Der Wasserdampf erwärmt das zu destillierende Material auf nahezu 100°C hoch genug, um ihm eine ausreichende Flüchtigkeit zu sichern, aber ohne Gefahr der zersetzenden Überhitzung, weil die Sättigungstemperatur nicht überschritten wird.

- *Hohe Verdampfungswärme und leichte Kondensierbarkeit des Wassers*
  Die Wärme wird als Kondensationswärme zugeführt. Sie überträgt sich wegen der erwähnten hohen Kondensationsgeschwindigkeit sehr rasch und gleichmäßig überall dort, wo die Luft aus dem Apparat verdrängt und der Wasserdampf mit dem Material in Berührung kommt.

- *Geringer apparativer Aufwand*
  Der Wasserdampf strömt der Außenluft mit dem zur Überwindung ihres barometrischen Gegendrucks notwendigen Druck entgegen und führt den zugemischten Dampf des ätherischen Öles mit, wie klein dessen eigener Druck auch sein mag. Diese Destillation unter atmosphärischen Bedingungen verringert den apparativen Aufwand im Vergleich zu der sonst notwendigen Vakuumdestillation schwerflüchtiger Stoffe.

- *Relativ verlustarme Gewinnung*
  Im Kondensator wird der Öldampf zusammen mit dem Wasserdampf niedergeschlagen. Es entsteht also nicht das Problem, Dämpfe aus einem weiterströmenden Trägergas verlustfrei abzuscheiden. Das Kondensat trennt sich in Folge der geringen gegenseitigen Löslichkeit in eine wäßrige Schicht und in eine leicht abzutrennende Ölschicht. Wird das abgetrennte Destillatwasser im Kreislauf wieder zur Dampferzeugung benutzt, so werden auch die durch Löslichkeit entstehenden Verluste an ätherischen Ölen vermieden (Kohobation).

- *Schutz vor oxidativen Veränderungen*
  Der Wasserdampf verdrängt den Luftsauerstoff und schützt das eingesetzte Material weitgehend vor oxidativen Veränderungen.

- *Höhere Ausbeuten durch Wasserquellung*
  Bei der Pflanzendestillation öffnet der gesättigte Dampf durch Quellung die Poren des Materials und macht vielfach erst dadurch die in den Pflanzenzellen eingeschlossenen Ölbestandteile dem Abtransport zugänglich.

- *Großes spezifisches Dampfvolumen* (infolge des kleinen Molekulargewichts)

1.4.2. Nachteile der Wasserdampfdestillation

- *Beeinträchtigung der Destillate durch Hydrolyse bzw. Arbeitstemperatur*
  Eventuelle Zerstörung oder Veränderung des ätherischen Öles durch die Temperatur von ca. 100°C bzw. durch die hydrolytischen Einflüsse des Wassers. Letztere ist jedoch gelegentlich mit der Destillation gekoppelt, so daß erst nach Hydrolyse flüchtige, destillierbare Stoffe in Freiheit gesetzt werden (z.B. bei Terpenglykosiden).

- *Probleme bei hoher Wasserlöslichkeit*
  Die Bestandteile der ätherischen Öle dürfen sich nur wenig in Wasser lösen, also nicht verdünnt werden und dadurch den ihnen als reinen Stoff bei nahezu 100°C zukommenden Dampfdruck liefern. Stoffe, die beträchtlich schwerer als Wasser flüchtig sind, sich aber zugleich gut in ihm lösen, lassen sich nicht auf die übliche Weise mit Wasserdampf destillieren. Sie werden vielmehr durch das Kondenswasser ausgewaschen und bleiben im Kolben gelöst zurück, während gleich schwerflüchtige, aber wasserunlösliche Stoffe noch überzutreiben sind.

1.4.3. Pflanzendestillation

Ist das Öl in den Zellen oder den Zellzwischenräumen pflanzlichen Gewebes abgelagert, so muß auf jeden Fall mit der Behinderung der Verdampfung gerechnet werden. Teils sind die ätherischen Öle in den Pflanzenteilen frei zugänglich eingelagert, teils innerhalb der Zellwände eingeschlossen. Der Wasserdampf befeuchtet das zu Anfang kalte Pflanzenmaterial mit Kondensatwasser, bringt die vorher meist lufttrockenen Zellwände zum Quellen, d.h. er öffnet und erweitert kapillare Spalten, die sich mit Wasser füllen. Erst im Zustand der Wasserquellung haben die Ölbestandteile Gelegenheit, aus dem Zellinnern in den vorbeiströmenden Dampf überzutreten. Der die Destillation verzögernde langsame Transport wird demnach durch das siedendheiße Quellungswasser vermittelt, und da konvektive Strömungen innerhalb der kapillaren Abmessungen nur eine geringe Rolle spielen, muß in der Hauptsache ein Transport durch reine Diffusion vorliegen. Die Zellwände des Pflanzenmaterials trennen dabei das in der Emulsion des Zellsaftes befindliche Öl von dem vorbeistreichenden Dampfstrom. Der Transport der Ölmoleküle vollzieht sich lediglich durch Wasserkapillaren [GILDEMEISTER, HOFFMANN, 1956].

Ein als *Hydrodiffusion* bezeichneter Effekt beruht darauf, daß sauerstoffhaltige Komponenten im siedenden Wasser um den Faktor 100 löslicher sein können als Koh-

lenwasserstoffe. Erstgenannte durchwandern leicht die Diffusionsröhren während die Kohlenwasserstoffe weit zurückbleiben. Dies führt beim intakten Pflanzenmaterial dazu, daß die Ölkomponenten nach dem Grade der Wasserlöslichkeit überdestillieren und nicht in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte [VON RECHENBERG, 1910; KOEDAM, 1982].
Vor allem bei frisch zerkleinertem Pflanzenmaterial, liegt ein Teil des Öles zu Anfang bloß, so daß der erste Dampf besonders gut ölgesättigt ist. Im Verlauf der Destillation verschwindet zuerst das freiliegende Öl, dann das Öl der oberflächennahen Zellen, die Diffusionswege aus dem Innern des Pflanzengewebes werden länger und der Sättigungsgrad des Öles in Wasser verringert sich infolge der zunehmenden Hemmungen.

Vorbereitung des Pflanzenmaterials

In der Pflanze ist das Öl in den verschiedenartigsten Exkreträumen abgeschieden, die sich an der Oberfläche, wie bei Blüten und Blättern, oder in tieferliegenden, oftmals verholzten Geweben wie bei ölhaltigen Hölzern befinden können. Das Ziel jeder Vorbereitung besteht in einer möglichst weitgehenden Freilegung der ölführenden Strukturen, um die Diffusionswege aus dem Innern des Pflanzengewebes zu verringern. Die Wasserdampfdestillation setzt jedoch gleichzeitig genügende Zwischenräume im Destillationsgut voraus, damit der aufsteigende Wasserdampf Raum zur Entwicklung findet und die Füllung gleichmäßig durchdringen kann ohne Steigerung des Drucks über die durch das Gewicht der Füllung gezogenen Grenze. Von der Größe der Zwischenräume hängt also das zulässige Maximum des Dampfdurchsatzes ab. Eine zweckmäßige Aufbereitung und vor allem eine Zerkleinerung, deren Grad nicht nur dem Rohmaterial, sondern auch der beabsichtigten Destillationsart angepaßt sein muß, ist für das Ergebnis von ausschlaggebender Bedeutung [GILDEMEISTER, HOFFMANN, 1956].

Im allgemeinen werden Blätter, die meisten Blüten und Knospen, ferner Gräser und dünnstengelige Kräuter ohne jede vorhergehende Aufbereitung und Zerkleinerung in die Blase gefüllt. Auch Beeren und Samen können häufig unzerkleinert der Hydrodestillation unterworfen werden, wenn die Hitze des Wasserdampfes genügt, die umschließende Pflanzenhülle zu zerreißen und das Öl freizulegen. Ist die Samen- bzw. Fruchthülle zu widerstandsfähig (z.B. bei Anisfrüchten), dann müssen diese zwischen Rollen gequetscht werden.

- *Starke Mahlung* zu feinen Pulvern führt bei flüchtigen und luftempfindlichen Inhaltsstoffen zu Ölverlusten beim Zerkleinerungsprozeß. Sie liefert kleine Zwischenräume, die wiederum eine langsame Destillation bedingen. Steigt bei gesteigertem Dampfdurchsatz der Druck unterhalb der Blasenfüllung über ihr Gewicht, so bricht der Dampf Gänge und Kanäle durch die Füllung, und ein Ausdestillieren ist unmöglich. Der Vorteil der besseren Aufschließung und Freilegung flüchtiger Inhaltsstoffe wird also durch den Zwang geringen Dampfdurchsatzes wieder geschmälert und manchmal ganz ausgeglichen. Aber auch bei stärkster Zerkleinerung wird nur ein Teil des gesamten Inhaltsöles bloßgelegt sein, so daß auch hier die notwendigen Diffusionsprozesse verlangsamend wirken.

- *Grobe Zerkleinerung* gestattet zwar stärkere Dampfdurchströmung des Destillationsgutes, macht aber längere Destillationszeiten erforderlich, weil das flüchtige Öl noch durch dicke Zellschichten bedeckt ist, aus denen es nur durch die langsam verlaufenden Diffusionsprozesse an den Dampf herangebracht wird. Hieraus ergeben sich die bereits oben erwähnten Nachteile übermäßigen Dampfverbrauchs, langdauernder Destillation, oftmals ungenügender Ölausbeuten und zusätzliche Verluste durch wasserlösliche Substanzen im Destillat.

Jegliche Art der Zerkleinerung bringt jedoch auch eine Zellzerstörung und damit eine Zerstörung von Kompartimenten mit sich. Die in diesen Kompartimenten lokalisierten Enzyme werden sodann freigesetzt und können über Enzym-Substrat-Wechselwirkungen zur Bildung von sekundären Stoffwechselprodukten führen.

1.5. Vakuumdestillation

Unter Vakuumdestillation versteht man eine Gleich- oder Gegenstromdestillation, die bei einem Druck durchgeführt wird, der unter dem Druck der die Apparatur umgebenden Atmosphäre liegt [KRELL, 1975]. Gewöhnlich wird möglichst unter Normaldruck gearbeitet, da die Durchsatzleistung unter Vakuum erheblich sinkt und das Arbeiten unter Vakuum zusätzliche apparative Einrichtungen erfordert. Man kann folgende Einteilung der Druckbereiche vornehmen:

Druck in Torr	*Bezeichnung*
> 760	Überdruck
ca. 760	Normaldruck
< 760 - 100	Grundvakuum
< 100 - 1	Mittelvakuum
$< 1 - 10^{-3}$	Feinvakuum
$< 10^{-3} - 10^{-6}$	Hochvakuum
$< 10^{-6}$	Höchstvakuum

Der grundsätzliche Vorteil der Vakuumdestillation gegenüber der Destillation bei Normaldruck ist die Erniedrigung des Siedepunktes. Durch die Siedepunktserniedrigung wird es möglich, Substanzen unter der Zersetzungstemperatur zu trennen. So wendet man die Vakuumdestillation vor allem für temperaturempfindliche Stoffe an. Ein weiterer Vorteil der Vakuumdestillation sind die bei Unterdruck meist günstiger liegenden Gleichgewichtsdaten. Liegen Gemische vor, die unter Normaldruck ein Azeotrop bilden, so bewirkt die Herabsetzung des Druckes, daß die Konzentration des Azeotrops mit fallendem Druck reicher an der leichtsiedenden Komponente wird. Man erreicht schließlich ein Vakuum, bei dem der ausgezeichnete Punkt verschwindet.

2. Ätherische Öle

Ätherische Öle sind komplexe Gemische lipophiler Stoffe, die aus den verschiedensten Pflanzenteilen durch Wasserdampfdestillation, Pressung oder Extraktion gewonnen werden und im Bereich von ca. 50 bis 320°C sieden. Im Gegensatz zu den fetten Ölen und Mineralölen hinterlassen ätherische Öle auf Fließpapier nur einen transparenten Fleck, der sich in der Regel innerhalb 24 Stunden vollständig oder zumindest weitgehend verflüchtigt [DEUTSCHES ARZNEIBUCH (DAB 10)]. Sie zeichnen sich durch einen aromatischen, häufig charakteristischen Geruch aus und kommen verbreitet vor allem in höheren Pflanzen vor. Sie sind jedoch auch in einigen Moosen, Pilzen und Farnen anzutreffen, und sogar gewisse Tiere – hauptsächlich Invertebraten und eine Reihe von Anthropoden – erzeugen wasserdampfflüchtige, stark riechende Gemische [HEGNAUER, 1979]. Pflanzenfamilien, deren Vertreter häufig ätherisches Öl bilden, sind z.B. Apiaceae, Asteraceae, Cupressaceae, Lamiaceae, Lauraceae, Myrtaceae, Pinaceae, Piperaceae, Rutaceae und Zingiberaceae. In der Praxis erlangen neben diesen biogenen ätherischen Ölen in zunehmendem Maße synthetische – naturidentische und künstliche – ätherische Öle Bedeutung [STEINEGGER, HÄNSEL, 1988]

2.1. Bildungs- und Speicherorte

Die Bildung von ätherischem Öl erreicht nur in jugendlichem Gewebe bedeutende Ausmaße, wobei speziell die Bildung isoprenoider Substanzen im endoplasmatischen Retikulum und in den Plastiden erfolgt [HEINRICH et al., 1982; TEUSCHER, 1989]. Die anfallenden Verbindungen passieren die Plasmagrenzschichten und da es sich bei ätherischen Ölen um Zellgifte handelt, werden sie anschließend in besonderen Räumen gespeichert, die eine Abschirmung vom umgebenden Gewebe gewährleisten. Diese Exkreträume vergrößern sich nur noch im Verlauf des Wachstums und können nach ihrer Entstehung in die folgenden Typen eingeteilt werden [BOURNOT, 1968]:

- *Ölzellen* entstehen, indem sich das ätherische Öl an seiner Bildungsstätte – der Zelle – in extraplasmatischen Bezirken ansammelt. Es verbleibt dort und füllt allmählich fast den ganzen Zellraum aus. Zur Abschirmung vom umgebenden Gewebe wird die Wand der Ölzelle frühzeitig mit einer dünnen Suberinschicht belegt. Das Plasma stirbt schließlich ab. Damit ist die Ölbildung beendet und es verbleibt ein ölgefüllter Idioblast, der sich zumeist durch seine Größe von den Nachbarzellen unterscheidet (z.B. bei Araceae, Lauraceae, Piperaceae und Zingiberaceae).

- *Interzelluläre Exkreträume* stellen große, kugelige Hohlräume oder langgestreckte, zylindrische Kanäle dar. *Schizogene Ölbehälter* entstehen durch einen Spalt zwischen jeweils zwei bis vier jungen Parenchymzellen, der sich mit dem Heranwachsen der Zellen zu einem Hohlraum vergrößert. Die den Raum begrenzenden Zellen wandeln sich durch Radialteilungen in ein kleinzelliges Epithel um, das nun nach innen ätherisches Öl abscheidet (z.B. Ölstriemen der Apiaceenfrüchte, Öl-

gänge im Coniferenholz, Ölbehälter der Myrtaceae). *Lysigene Ölbehälter* entstehen hingegen, indem eine Zelle in parenchymatischem Gewebe durch fortgesetzte Teilung nach verschiedenen Richtungen einen zartwandigen Zellverband bildet, der sich morphologisch von der Umgebung deutlich abhebt. Die Zellen produzieren ätherisches Öl, wobei die Ölansammlung von einem Auflösungsprozeß der beteiligten Zellen begleitet wird, der im Zentrum des Gebildes beginnt und den gesamten Komplex erfaßt. Es verbleibt ein mit Exkreten angefüllter Raum, der von Plasmaresten und Membranfetzen durchsetzt ist (z.B. Ölbehälter in Citrus-Früchten). *Schizolysigene Ölbehälter* sind durch Erweiterung von Interzellularräumen *und* Zellauflösung entstanden und werden z.B. auch bei Rutaceen diskutiert.

- *Drüsenhaare* und *Drüsenschuppen* sind dadurch gekennzeichnet, daß sich eine bis mehrere sezernierende Zellen auf einem Stiel aus einer oder mehreren Zellen in verschiedener Anordnung befinden. Ihre Exkrete werden nach außen abgeschieden und unter einem blasenförmig abgehobenen Teil der Cuticula angesammelt (z.B. Asteraceendrüsenhaare, Lamiaceendrüsenschuppen).

Die Zusammensetzung der ätherischen Öle wird weitgehend genetisch bestimmt. Aber auch der Entwicklungszustand der Pflanze während der Ontogenese (ontogenetische Variabilität), sowie Umwelteinflüsse (Licht, Boden, Düngung) können die Ölzusammensetzung merklich beeinflussen. Zudem kann die Ölzusammensetzung in den verschiedenen Teilen einer Pflanze beachtlich differieren (morphologische Variabilität) [FRANZ, 1982].

2.2. Physiologische Bedeutung

Die ätherischen Öle stellen für die Pflanze offensichtlich nicht ausschließlich inerte Stoffwechselendprodukte dar. Sie können metabolisiert werden (Um- und Abbau). Für die Monoterpene ist anzunehmen, daß sie selbst oder biogenetische Vorstufen eine bestimmte physiologische Wertigkeit für die Pflanze besitzen (Aufrechterhaltung eines Potentials an oxidablen Produkten für Coenzyme der Atmung; Erhaltung der Funktionsfähigkeit von Enzymsystemen im Ruhezustand einzelner Organe oder ganzer Organismen). Außerhalb des Stoffwechsels sind den ätherischen Ölen bedeutende ökologische Funktionen zuzuschreiben bei der Bestäubung (Anlocken bzw. Vertreiben von Insekten), als Fraßschutz, als Hemmstoffe der Samenkeimung und Keimlingsentwicklung konkurrierender Gewächse u. a. mehr [HARBORNE, 1995]. Glykosidierungsreaktionen verbessern die Wasserlöslichkeit und haben mit hoher Wahrscheinlichkeit die Funktion, bessere Voraussetzungen für den Transport oder die vorübergehende Akkumulation dieser lipophilen Metabolite zu schaffen [VON DER GATHEN, HÖRSTER, 1982].

2.3. Chemie der ätherischen Öle

In den ätherischen Ölen sind bisher weit über dreitausend verschiedene definierte Verbindungen nachgewiesen worden. Diese Komponenten können sowohl in freier Form als auch glykosidisch gebunden vorliegen [FRANCIS, ALLCOCK, 1969; HÖRSTER, 1979]. Die Mehrzahl der Komponenten ist isoprenoider Natur (Terpene), die als Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Oxide, Aldehyde, Ketone und Ether vorliegen können. Strukturell unterscheidet man bei ihnen in erster Linie zwischen Monoterpenen (acyclische, mono-, bi- und selten tricyclische) und Sesquiterpenen (acyclische, mono- bis tetracyclische).
An weiteren Verbindungen findet man Phenylpropanderivate, die sich von der Zimtsäure ableiten. Sie liegen meist als Phenolether, Phenole und Aldehyde vor und kommen in hohen Konzentrationen z.B. in einigen Apiaceen-Ölen, in der Muskatnuß, im Zimt- und Nelkenöl vor. Des weiteren finden sich in zahlreichen Ölen verschiedene nichtterpenoide aliphatische Verbindungen, die in einigen Ölen ebenfalls hohe Konzentrationen erreichen können (z.B. in Heracleum) [KUBECZKA, 1997]. Schließlich wurden in mehreren ätherischen Ölen N- bzw. S-haltige Komponenten (z.B. N-Methylanthranilsäureester in Mandarinenschalenöl und verschiedene Sulfide, Disulfide etc. in Lauchölen) in allerdings meist niedrigen Konzentrationen nachgewiesen [KUBECZKA, 1979]. Schwer- bzw. nichtflüchtige Verbindungen, wie z.B. Cumarine, höhere Terpene, längerkettige Fettsäuren und Pflanzenpigmente treten insbesondere in Ölen auf, die entweder durch Auspressen (z.B. Citrus-Öle) oder durch Lösungsmittelextration gewonnen wurden, während sie in den entsprechenden Wasserdampfdestillaten allenfalls in Spuren vorhanden sind.

2.4. Wirkung

Aufgrund der Vielzahl chemischer Strukturen ergibt sich zwar kein einheitliches Wirkungsspektrum, jedoch gibt es einige Eigenschaften, die auf eine große Zahl ätherischer Öle zutreffen [STEINEGGER, HÄNSEL, 1988]. Bei äußerlicher Anwendung wirken viele ätherische Öle hyperämisierend, antiphlogistisch, antiseptisch, granulationsfördernd sowie insektizid und insektifug. Bei innerlicher Anwendung stimulieren sie, je nach Inhaltsstoffspektrum, die Produktion und Ausschüttung von Verdauungssekreten, wirken spasmolytisch, karminativ, expektorierend und besitzen häufig eine schon lange bekannte antimikrobielle Wirksamkeit [KOEDAM, 1979; TEUSCHER, 1989]. Breite Verwendung finden sie zudem als Gewürze und in der Parfümerie. Ätherische Öle werden zwar aufgrund ihrer Lipophilie gut von den Schleimhäuten und der intakten Haut resorbiert, sie sind aber trotzdem nur mäßig giftig. Die Vergiftungserscheinungen (z.B. Gastroenteritis, Bronchitis, Blasenbildung auf der Haut) sind in erster Linie durch die lokale Reizwirkung bedingt [FORTH et al., 1987]. Zudem besitzen einige Substanzen ätherischer Öle ein allergenes Potential.

C. Experimenteller Teil

1. Wasserdampfdestillation

Die wichtigste Methode zur Gewinnung ätherischer Öle aus Drogen ist die Wasserdampfdestillation. Hierbei steht man jedoch häufig vor der Problematik, daß das Ölbeinhaltende Pflanzenmaterial nur in sehr geringen Mengen zur Verfügung steht. Die bisher entwickelten Apparaturen und Methoden, die mehr oder weniger zur Lösung dieses Problems beitragen, sind bereits kurz in der Einleitung beschrieben worden. Hierbei handelt es sich jedoch entweder um Methoden,

- bei denen die Analyse des ätherischen Öles nicht über eine Wasserdampfdestillation erfolgt (Head-Space-Analyse, SPME) und dementsprechend nicht deren Vorteile genutzt werden können oder
- bei denen die Wasserdampfdestillation mit Nachteilen verbunden ist (z.B. Einwaagen über ein 1g, Verdünnungseffekt, fehlende Möglichkeit des Quantifizierens), die keine zufriedenstellende Lösung für die vorliegende Problematik erlauben.

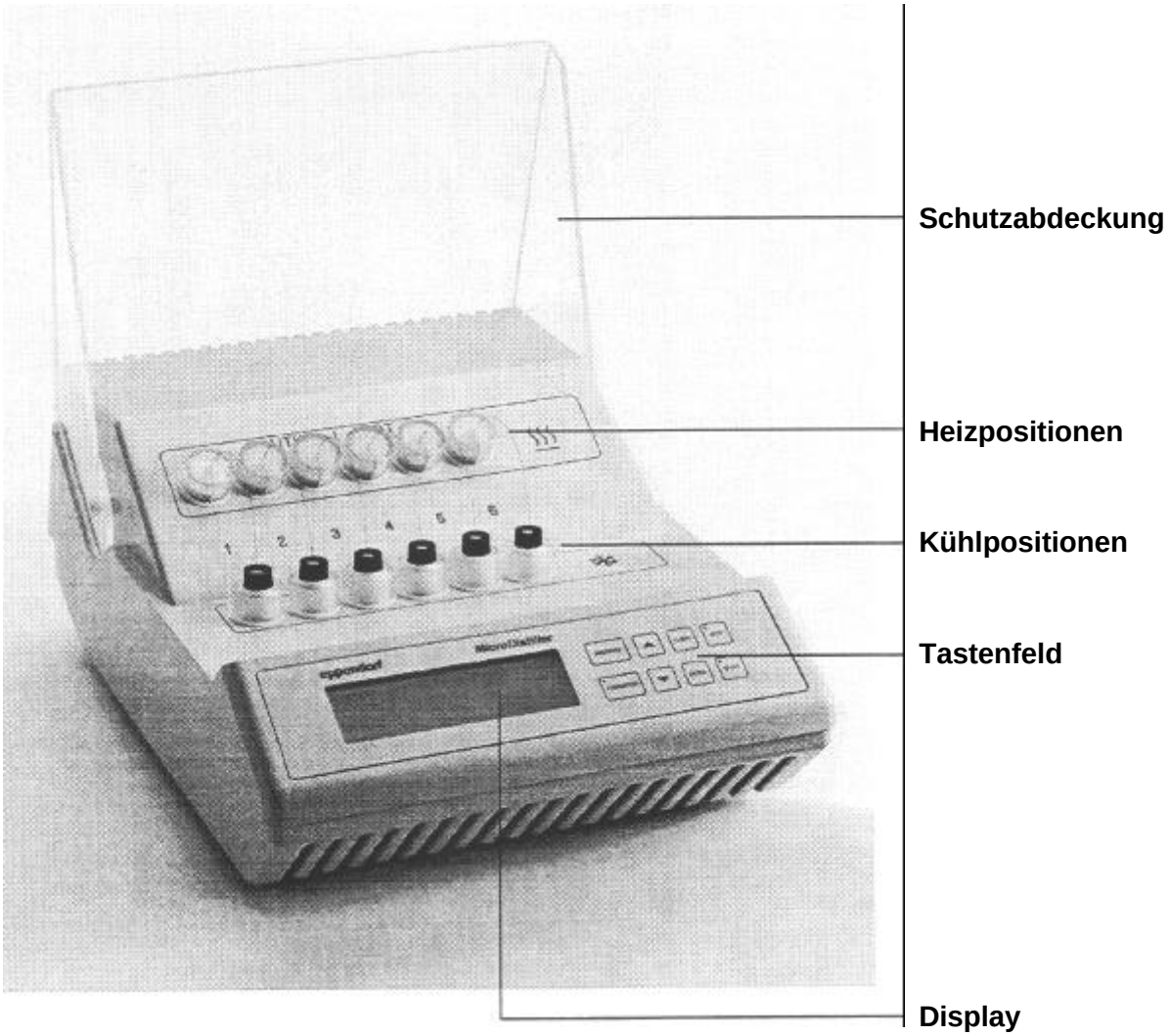
Eine Destillationsapparatur, mit der ätherische Öle durch Wasserdampfdestillation aus sehr kleinen Probemengen gewonnen werden können, ist das von der Firma Eppendorf neu entwickelte Kapillardestillationsgerät (Eppendorf MicroDistiller). Ziel der Untersuchungen sollte daher die Bewertung und der Vergleich von Wasserdampfdestillaten sein, die durch Kapillardestillation gewonnen wurden, mit solchen, die sich mit Hilfe der konventionellen Destillationsapparatur des Europäischen Arzneibuches [PH. EUR. 1997] ergaben. Ihr wurde der Vorzug gegenüber ähnlichen Apparaturen gegeben, da ihr Bau an genau genormte Abmessungen gebunden ist und sich für viele Drogen mit ätherischen Ölen definierte Gehaltsangaben in den einzelnen Monographien des Arzneibuchs finden lassen. Dieser Vergleich sollte sowohl qualitativ als auch quantitativ am Beispiel ausgesuchter, ätherisches Öl führender Pflanzendrogen erfolgen und damit Antworten auf die in der Einleitung gestellten Fragen geben.

1.1. Destillationsapparaturen und Destillationsdurchführungen

1.1.1. Kapillardestillation

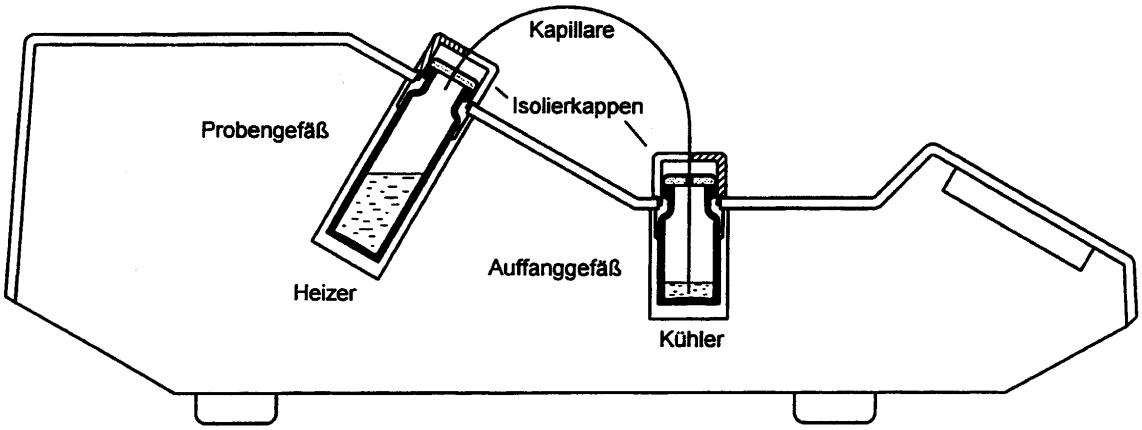
Der von der Firma Eppendorf neu entwickelte MicroDistiller wurde so konzipiert, daß mit ihm Destillationsvorgänge im Mikromaßstab möglich sind. Dies bezieht sich nicht nur auf die Durchführung von Wasserdampfdestillationen, sondern generell auf die destillative Abtrennung flüchtiger Inhaltsstoffe. Das Gerät besteht entsprechend den Abb. 6 und 7 aus einer kompakten Einheit mit Heiz- und Kühlpositionen, wobei der Destillationsvorgang in einer Anordnung aus Proben- und Auffangflasche stattfindet, die mit einer Kapillare verbunden sind.[1]

Abb. 6: Gerätefront der Kapillardestillationsgerätes [aus der Bedienungsanleitung des MicroDistillers der Firma Eppendorf]



[1] Für die mit dem MicroDistiller durchgeführten Untersuchungen waren einige Variationsmöglichkeiten (wie z.B. die frei wählbaren unterschiedlichen Heizzyklen) nicht von Bedeutung. Daher beschränkt sich die Beschreibung des Gerätes ausschließlich auf die genutzten Möglichkeiten. Ausführlichere Informationen sind der Bedienungsanleitung dieses Gerätes zu entnehmen.

Abb. 7: Seitenansicht des MicroDistillers



Zur Durchführung einer Destillation werden bis zu 6 Proben in verschlossenen Rollrandflaschen in die Heizpositionen vorgelegt. Gleichzeitig wird eine entsprechende Anzahl verschlossener Auffangflaschen in die Kühlpositionen gesteckt. In der Regel werden als Probengefäße 20ml Rollrandflaschen für die Heizpositionen und 10ml Rollrandflaschen als Auffanggefäße für die Kühlpositionen genommen. Für Wasserdampfdestillationen eigenen sich jedoch besser die in Abb. 8 dargestellten Auffangflaschen. Sie haben gegenüber den Rollrandflaschen den Vorteil der besseren Handhabung der Wasserdampfdestillate, insbesondere beim Abnehmen der organischen Vorlage am Ende der Destillation. Die Probengefäße werden nach dem Einfüllen der Probe und des Wassers sowie dem Einlegen einer Glasfritte mit einer Bördelkappe verschlossen. In die Bördelkappe ist ein vorgelochtes Septum eingelegt, dessen Teflonschicht nach unten auf den Flaschenrand zeigt. Die enge Bohrung des Septums gewährleistet eine sichere Abdichtung während des Destillationsvorgangs. Auch in den Schraubdeckel des Auffanggefäßes wird ein teflonbeschichtetes Septum eingelegt, bei dem jedoch nicht eine solch hohe Dichtigkeit wie bei den Probengefäßen erforderlich ist. Probenflasche und Auffangflasche werden über eine Kapillare (Länge = 20cm, Innendurchmesser = 0,32µm) miteinander verbunden, die durch die Bohrungen der Septumverschlüsse geführt wird. Anschließend werden Isolierkappen auf alle Proben- und Auffanggefäße geschoben. Mit Aufrufen des gewünschten Heizprogramms beginnt der Destillationsvorgang temperatur- und zeitgesteuert. Die Probentemperatur (+25 bis +120°C) und die Kühltemperatur des Auffanggefäßes (von -9 bis +15°C) sind frei einstellbar. Die Temperaturparameter werden durch elektronische Thermostatisierung der Heiz- und Kühlpositionen eingehalten. Das Starten sowie die Eingabe und Modifizierung von Programmen geschieht über das Tastenfeld und das Display des MicroDistillers.

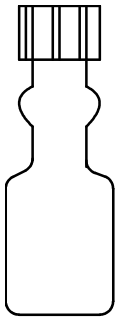


Abb. 8: Auffangflasche bei Wasserdampfdestillationen

1.1.2. Wasserdampfdestillation nach dem Europäischen Arzneibuch

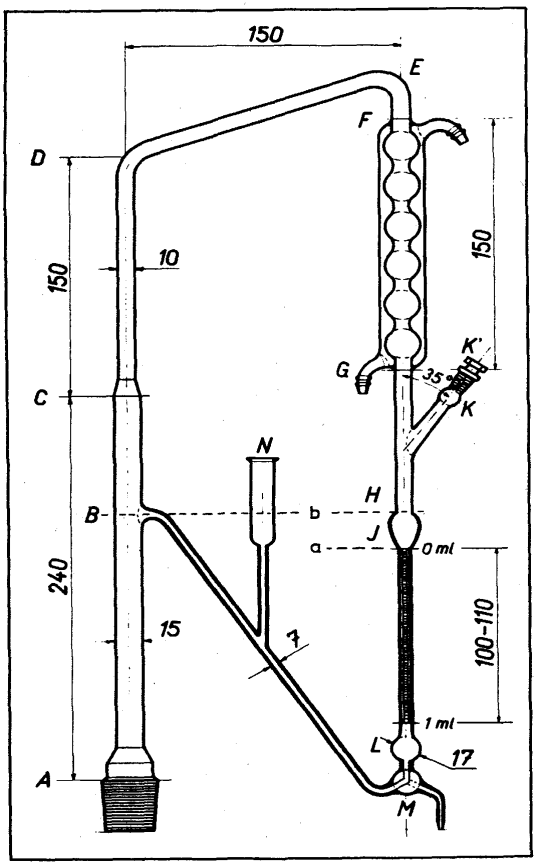
Zur Bewertung der durch Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillate wurde als vergleichende Destillationsapparatur konventionellen Typs die des Arzneibuches [EUROPÄISCHES ARZNEIBUCH 1997] herangezogen (Abb. 9). Auch im Arzneibuch erfolgt die Gehaltsbestimmung des ätherischen Öles in Drogen durch Wasserdampfdestillation. Ihr Bau ist zudem an genau genormte Abmessungen gebunden und unter den zahlreichen bekannten Methoden zur Gehaltsbestimmung von ätherisches Öl führenden Drogen haben sich in der Praxis jene besonders bewährt, bei denen in Apparaturen mit Rücklaufdestillation das Öl volumetrisch erfaßt wird [KOMMENTAR ZUM EUROPÄISCHEN ARZNEIBUCH 1997]. Das Destillat wird in einem Meßrohr gesammelt, das Xylol zur Aufnahme des ätherischen Öles enthält, während das Wasser automatisch in den Destillationskolben zurückgelangt[1]. Diese Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen ist eine Konventionsmethode, bei der die Ergebnisse durch die Lokalisation des ätherischen Öles innerhalb der Droge (Drüsenhaare, Ölräume), das Vorhandensein von Begleitstoffen, die unterschiedliche Löslichkeit ätherischer Öle in der Destillierflüssigkeit u.a.m. beeinflußt werden.

Die Apparatur besteht im einzelnen aus den folgenden Teilen:

- Kurzhals-Rundkolben mit Glasschliff
- Destillationsaufsatz mit
  - Ansatzstutzen *(K)* inklusive durchbohrtem Glasstopfen *(K')* (Druckausgleichsstopfen)
  - Meßrohr *(JL)* (ist in 0,01-ml-Einheiten eingeteilt und besitzt oberhalb der Graduierung zwei Markierungen *(H)* und *(J)*)
  - kugelförmige Erweiterung *(L)* (Volumen ca. 2 ml)
  - Dreiweghahn *(M)*
  - Verbindungsstelle *(B)* (liegt 20 mm höher als das obere Ende der Graduierung)
- Heizquelle mit Feinregulierung
- Stativ

Für den Destillationsaufsatz sind die in Abb. 9 eingezeichneten Abmessungen (Längenangabe in Millimeter) vorgegeben.

Abb. 9: Apparatur zur Gehaltsbestimmung des ätherischen Öles in Drogen nach Ph. Eur. 1997



[1] Die Verwendung von Xylol als Hilfsphase bezweckt einerseits eine saubere Abscheidung des ätherischen Öles bei Drogen, bei denen leicht Emulsionsbildung beobachtet wird (z.B. bei Fenchelöl), andererseits die Erfassung von ätherischem Öl mit einer Dichte > 1 (z.B. Nelkenöl, Zimtöl) [KOMMENTAR ZUM EUROPÄISCHEN ARZNEIBUCH 1997].

Die Destillationen mit dieser Apparatur wurden nach der Vorschrift *2.8.12 Gehaltsbestimmung des ätherischen Öles in Drogen* [EUROPÄISCHES ARZNEIBUCH 1997], unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Monographien der verwendeten Pflanzendrogen durchgeführt. Allerdings wurde dabei auf die Hilfsphase Xylol verzichtet (Begründung unter C.1.2.2.). Die in der jeweiligen Drogenmonographie vorgeschriebene Drogen- und Wassermenge wurde in den Destillationskolben gegeben und die Destillation für die ebenfalls angegebene Zeit bei bestimmter Destillationsgeschwindigkeit durchgeführt. 10 Minuten nach Beendigung der Destillation wurde das Volumen der aufgefangenen Flüssigkeit im Meßrohr abgelesen und das Ergebnis in Milliliter je 100g Droge berechnet. Genauere Angaben zu den Destillationsparametern finden sich zu Beginn der Dokumentation der Versuchsergebnisse der jeweiligen Drogen.

1.2. Auswahl der Pflanzendrogen und des Lösungsmittels

1.2.1. Auswahl der Pflanzendrogen

Die für die Wasserdampfdestillation verwendeten Drogen sind allesamt entweder Drogen des Arzneibuches [PH. EUR. 1997] oder des DAC 98 und entstammen jeweils einer einheitlichen Charge an Handelsdroge. Die Auswahl der Drogen erfolgte dabei unter Berücksichtigung des Speicherortes und der Wasserlöslichkeit des ätherischen Öles.

- *Speicherort*

  Unter den zu destillierenden Drogen sollte zumindest bei einer Droge der Speicherort des ätherischen Öles von Gewebe umgeben sein, das möglicherweise die Diffusion während der Wasserdampfdestillation behindert (z.B. bei Ölzellen und interzellularen Exkreträumen). Andererseits sollte sich auch zumindest eine Droge darunter befinden, bei der keine größere Diffusionsbehinderung durch das den Speicherort umgebende Gewebe zu erwarten ist (z.B. bei Drüsenhaaren und Drüsenschuppen). Bei ersterem schreibt das Arzneibuch meist eine Zerkleinerung in einer entsprechenden Mühle und anschließende Klassierung mittels einer bestimmten Siebgröße vor, damit es zur besseren und rascheren Freisetzung des ätherischen Öles kommt und sich ein einheitliches Zerkleinerungsprodukt ergibt.

- *Wasserlöslichkeit*

  Die Wasserlöslichkeit des ätherischen Öles sollte nicht zu hoch sein (wie z.B. bei Rosenöl), damit die erzielten Werte noch reproduzierbar sind und nicht von der Menge des zugesetzten Wassers abhängen. Bei Pfefferminzblättern werden z.B. bei der Arzneibuchdestillation 20,0g Droge mit 200ml Wasser versetzt, was 0,1g Droge pro ml Wasser entspricht. Werden bei der Kapillardestillation 200mg Droge mit 10ml Wasser versetzt (was in etwa der Mengen entspricht, die auch routinemäßig eingesetzt werden), so kommt man auf nur noch 0,02g Droge pro ml Wasser. Demnach ist die Drogenmenge bei der Kapillardestillation in Bezug zur Wassermengen deutlich geringer.
  Hinzu kommt, daß die Arzneibuchdestillation eine Kreislaufdestillation ist, d.h. daß der Wasserdampf als Träger des ätherischen Öles immer wieder der Droge im Kolben neu zugeführt wird und damit die Wassermenge relativ konstant bleibt. Bei der Kapillardestillation hingegen handelt es sich um ein Destillationsvorgang, bei dem sich die einmal übergetretene Wassermenge im Auffanggefäß sammelt und nicht mehr ins Probengefäß zurückgeführt wird, so daß diese kontinuierlich abnimmt. Bei Wasserdampfdestillationen sinkt jedoch der Partialdruck einer *gelösten* Komponente bei abnehmender Konzentration, so daß hierbei meist wesentlich größere Wassermengen zum quantitativen Übertreiben nötig sind. Dadurch ergibt sich, daß sich eine Komponente in einer größeren Wassermenge zwar eher löst, aber andererseits die größere Wassermenge ein Überdestillieren einer relativ gut wasserlöslichen Komponente erst ermöglicht. Auf dieses Problem macht auch Sprecher aufmerksam, der auf die Grenzen der Karlsruher Apparatur hinwies [SPRECHER, 1963]. So müssen z.B. bei der Destillation von Pflanzenmaterial mit

nur Spuren von ätherischem Öl (z.B. Duftstoffe in Pilzen) große Wassermengen bei hoher Destillationsgeschwindigkeit eingesetzt werden. Damit wird eine ausreichende Kühlung problematisch, wodurch es zu vermehrtem Abdunsten des Wassers inklusive des ätherischen Öles kommt. Die Löslichkeit einer Komponente kann jedoch herabgesetzt werden, wenn der Ausgangslösung Salze in hoher Konzentration zugesetzt werden. Dieser aussalzende Effekt von starken Elektrolyten auf nichtionisierende Substanzen ergibt sich aus dem Bestreben der Ionen, die Moleküle des Lösungsmittels durch Solvatation zu binden.
Die Arbeitsweise der Kapillardestillation hat zudem den Nachteil, daß die Destillationszeit allein schon durch die Menge an eingefülltem Wasser begrenzt ist, es sei denn, die Destillation wird unterbrochen und Wasser neu nachgefüllt. Dem steht allerdings entgegen, daß auch die Aufnahmekapazität der Auffanggefäße begrenzt ist, so daß hier das sich bereits angesammelte Wasser zumindest zum Teil abpipettiert werden müßte. Füllt man Wasser nach, so wird natürlich auch der Quotient aus eingefüllter Droge zu eingesetzter Wassermenge weiter erniedrigt, wodurch noch größere Mengen des ätherischen Öles in Lösung gehen.

Unter Berücksichtigung der Kriterien des Speicherortes und der Wasserlöslichkeit des ätherischen Öles fiel die Wahl schließlich auf die folgenden Drogen:

- Pfefferminzblätter (Menthae piperitae folium; Ph. Eur. 1997)
- Rosmarinblätter (Rosmarini folium; DAC 98)
- Fenchelfrüchte (Foeniculi amari fructus; Ph. Eur.-Nachtrag 1999)

Bei Pfefferminz- und Rosmarinblättern befindet sich das ätherische Öl vorwiegend in Drüsenschuppen, bei den Fenchelfrüchten ist es hingegen in Ölstriemen lokalisiert. Bei letzterem ist der Diffusionsprozeß des Öles während der Wasserdampfdestillation durch das umgebende Gewebe behindert. Die Versuchsreihen mit den Fenchelfrüchten wurden zum einen entsprechend der Arzneibuchvorschrift mit zerkleinerter Droge, andererseits jedoch auch in gleichem Umfang mit der unzerkleinerten Droge durchgeführt.

1.2.2. Auswahl des Lösungsmittels

Da das Arzneibuch Xylol als Hilfsphase bei der Wasserdampfdestillation vorschreibt, ist es zunächst naheliegend dieses Lösungsmittel generell – auch als Vorlage für die Kapillardestillationen – zu verwenden. Bei den Kapillardestillationen ist es jedoch nicht möglich, die jeweils destillierten Ölmengen wie bei den Arzneibuchdestillationen volumetrisch zu ermitteln. Daher erfolgte das Quantifizieren über die Gaschromatographie unter Zuhilfenahme eines internen Standards (siehe C.1.3.1.). Um jedoch Reproduzierbarkeit gewährleisten zu können, ist dementsprechend auch eine gaschromatographische Gehaltsbestimmung der Arzneibuchdestillate notwendig. Da jedoch die Retentionszeit des Xylols auf der verwendeten DB-Wax-Kapillare bei den eingesetzten GC-Parametern in der Monoterpenfraktion liegt, wird eine exakte Auswertung bei Verwendung dieses Lösungsmittels unmöglich. Aus diesem Grund wurde auf Xylol verzichtet und an dessen Stelle *n-Heptan* verwendet, das aufgrund der im folgenden beschriebenen Eigenschaften am geeignetsten erschien.

- *Löslichkeit*
  n-Heptan ist ein lipophiles Lösungsmittel und unlöslich in Wasser. Damit besitzt es die Grundvoraussetzung um als Auffangphase für ätherische Öle zu dienen.

- *Retentionszeit*
  Die Retentionszeit liegt auf der DB-Wax-Kapillare unter 3 Minuten. Damit wird n-Heptan vor allen anderen Komponenten der ätherischen Öle eluiert und stört nicht deren Detektion.

- *Flüchtigkeit*
  Die Flüchtigkeit von n-Heptan (Sdp. 98,4°C) ist ausreichend gering, so daß es zu keiner Beeinträchtigung der quantitativen Ergebnisse durch Verflüchtigung z.B. während der Kapillardestillation kommt.

- *Dichte*
  Die Dichte des n-Heptans liegt bei 0,681 und damit deutlich unter 1. Dadurch befindet sich die organische Auffangphase über dem Wasser. Dies ist eine Grundvoraussetzung für die Verwendung als Auffangphase bei den Arzneibuchdestillationen und praktischer für die Kapillardestillationen, da nach deren Beendigung die organische Auffangphase mit dem darin befindlichen ätherischen Öl durch Zugabe von Wasser in die Erweiterung des Flaschenhalses des Auffanggefäßes getrieben werden kann und sich leicht abpipettieren läßt.

- *Toxizität*
  n-Heptan besitzt einen MAK-Wert von 2100 mg/m^3 und ist damit nur wenig toxisch.

1.3. Quantitative Bestimmung in der Gaschromatographie

Die quantitative gaschromatographische Analyse basiert auf der Flächenbestimmung der einzelnen Peaks, die weitgehend proportional zur Konzentration der betreffenden Probenbestandteile sind. Dabei ist Voraussetzung, daß in einem Bereich gemessen wird, in dem die Peakfläche einer Substanz linear von der Substanzmenge abhängig ist. Der für die Analysen verwendete Flammenionisationsdetektor (FID) besitzt einen sehr großen linearen Bereich, der bis zu 7 Zehnerpotenzen betragen kann.
Bei den quantitativen Analysen wurde die Methode des inneren Standards angewandt, welche die am häufigsten in der Gaschromatographie angewandte Methode ist und die zuverlässigsten Daten liefert. Bei diesem Verfahren wird eine bestimmte Menge einer reinen Verbindung (innerer Standard) der Analyse zugesetzt und die Mischung anschließend chromatographiert. Über das Flächenverhältnis der zu bestimmenden Substanz und den Standard läßt sich der Gehalt der zu quantifizierenden Verbindung nach Peakflächenkorrektur mit einem stoffspezifischen Korrekturfaktor ermitteln. Die genaue Berechnung erfolgt nach Gleichung 7.

$$\text{Probe (g)} = \frac{\text{Standard (g)} \cdot \text{Peakfläche Probe} \cdot \text{Korrekturfaktor}}{\text{Peakfläche Standard}} \qquad (7)$$

1.3.1. Auswahl der Standardsubstanzen

Der für die Quantifizierung einer einzelnen Substanz oder eines Vielkomponentengemisches verwendete innere Standard muß generell die folgenden Eigenschaften besitzen:

- Sein Peak muß eine Retentionszeit haben, bei der keine der anderen Ölkomponenten eluiert wird.
- Sein Peak sollte möglichst in der Nähe von dem Peak der zu untersuchenden Substanz(en) liegen.
- Er sollte der zu untersuchenden Substanz(en) chemisch ähnlich sein.
- Sein Korrekturfaktor sollte ähnlich groß sein wie der des zu bestimmenden Stoffes.

Die Anforderungen, daß die Retentionszeit der Standardsubstanz in der Nähe der zu bestimmenden Substanzen liegen soll, ist bei der Bestimmung eines Vielkomponentengemisches nur schwer möglich. Ziel sollte es jedoch sein, daß der Standard bei der Quantifizierung der ätherischen Öle möglichst in der Mitte des Gaschromatogramms zu finden ist. Am geeignetsten erschien daher eine Substanz, die unter den verwendeten Standardbedingungen (DB-Wax-Kapillare) etwa zwischen der 15. und 19. Minute eluiert wird. Hier ist bei den untersuchten, wie auch bei vielen anderen ätherischen Ölen ein mehr oder weniger großer Bereich zu finden, in dem keine Komponente erscheint und der die Monoterpenkohlenwasserstoffe von den oxygenierten Monoterpenen und den Sesquiterpenen trennt.
Die Voraussetzung, daß der innere Standard der Probe chemisch ähnlich sein soll, wurde vor allem in Bezug auf Flüchtigkeit und Löslichkeit der ausgewählten Substan-

zen berücksichtigt. Was für das Lösungsmittel in Bezug auf die Flüchtigkeit gilt, trifft natürlich auch auf die Standardsubstanzen zu. Die Flüchtigkeit darf nicht zu hoch sein, um nicht durch schnelle Verdunstung die quantitative Bestimmung zu verfälschen, andererseits muß natürlich als Grundvoraussetzung für die Gaschromatographie eine ausreichende Verdampfbarkeit gewährleistet sein. Außerdem müssen die Standardsubstanzen die Eigenschaft haben, sich im lipophilen Lösungsmittel (in diesem Fall n-Heptan) zu lösen und zugleich unlöslich in Wasser zu sein. Die Unlöslichkeit in Wasser ist eine Voraussetzung für die Kapillardestillation, da hierbei auch die Standardsubstanz unmittelbar mit dem Destillationswasser in Kontakt kommt.

Unter Berücksichtigung der beschriebenen Kriterien fiel die Wahl des inneren Standards schließlich auf Caprylsäuremethylester (für die Bestimmung von Pfefferminz- und Rosmarinöl) und auf Anisol (für die Bestimmung von Fenchelöl), deren wichtigste Eigenschaften in Tab. 1 aufgelistet sind.

Tab. 1: Eigenschaften der verwendeten Standardsubstanzen

	Caprylsäure-methylester	**Anisol**
Summenformel	$C_9H_{18}O_2$	C_7H_8O
Molekulargewicht	158,24	108,13
Siedepunkt	194°C	156°C
Dichte (20°C)	0,87	0,99
Löslichkeit	praktisch unlöslich in Wasser	praktisch unlöslich in Wasser

1.3.2. Korrekturfaktoren

Nachdem geeignete Standardsubstanzen gefunden worden sind, muß als nächster Schritt bei der quantitativen gaschromatographischen Analyse der jeweilige Korrekturfaktor ermittelt werden, mit dessen Hilfe die Flächenwerte des inneren Standards und der Probe in Substanzmengen umgerechnet werden können. Bei dem Korrekturfaktor handelt es sich um einen relativen Wert, also eine dimensionslose Zahl.
In den Versuchsreihen zur Wasserdampfdestillation sollten sowohl einzelne Komponenten als auch das gesamte ätherische Öl als Vielkomponentengemisch quantitativ analysiert werden. Daher wurden zum einen die Korrekturfaktoren des Standards gegenüber der zu bestimmenden Einzelkomponente benötigt und zum anderen die des Standards gegenüber der Gesamtpeakfläche des jeweiligen Öles. Zudem wurde der Einfluß von unterschiedlichen Konzentrationsverhältnisse zwischen Standard und Probe auf den Korrekturfaktor anhand verschiedener Konzentrationskombinationen untersucht [KAISER, 1969].

1.3.2.1. Korrekturfaktoren ausgesuchter Einzelkomponenten ätherischer Öle

Zusammensetzung und Struktur der Moleküle haben den größten Einfluß auf den Korrekturfaktor, da der zur Detektion verwendete FID ein Signal liefert, das proportional zur Anzahl der in die Flamme gelangenden reaktionsfähigen Kohlenstoffatome ist. Die Zunahme des Meßsignals ist somit in erster Linie vom Kohlenstoffgehalt einer Verbindung abhängig.
Zu Beginn der Untersuchungen wurde zunächst der Reinheitsgrad der einzelnen Substanzen bestimmt. Anschließend wurden Mengen von je 200 bis 300mg Einzelkomponente und innerer Standard eingewogen, die exakten Werte notiert und in 20 bis 30ml Heptan gelöst, so daß jede Substanz in einer Konzentration von etwa 1% vorlag. Jede Einwaage wurde 2mal, die Injektionen jeder Einwaage 3 bis 4mal durchgeführt, so daß einige Korrekturfaktoren maximal 8 mal bestimmt wurden. Ziel war es, Mittelwerte der Korrekturfaktoren aus allen Injektionen einer Einzelkomponente zu erhalten, deren relative Standardabweichung unter 1 lag. Um die Zahl der Einwaagen und Injektionen zu limitieren, wurde der innere Standard nicht nur mit einer, sondern gleich mit mehreren Einzelkomponenten eingewogen. Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß es zu keiner Überlappung von Peaks im Chromatogramm kommt. Als innerer Standard wurde Anisol zu jeder Einwaage zugesetzt. Caprylsäuremethylester (Cap.ester) als zweiter verwendeter innerer Standard wurde hingegen nur bei etwa der Hälfte der Einwaagen hinzugegeben, da:

- sich der Peak des Esters mit einigen Komponenten im Chromatogramm überlappt, der Peak des Anisols jedoch mit keiner der untersuchten Einzelkomponenten und
- anhand der Standardabweichungen abzulesen ist, daß Anisol eine größere Konstanz der Werte aufweist als der Ester.

Aus den Einwaagen und Injektionen, in denen Anisol und der Ester zusammen vorlagen, wurde ebenfalls der Korrekturfaktor dieser beiden Substanzen zueinander bestimmt. Der Korrekturfaktor des Esters bezogen auf Anisol beträgt demnach 0,84, der Korrekturfaktor von Anisol bezogen auf den Ester 1,19; d.h. der Ester erzeugt bei gleicher Einwaage ein um den Faktor 1,19 mal kleineres Signal als Anisol, was aus den Strukturen der beiden Verbindungen zu erwarten war.
In der Tab. 2 sind für den Ester zusätzlich zu den direkten Korrekturfaktoren noch indirekte Faktoren angegeben. Die direkten Faktoren ergeben sich direkt aus dem bei der Untersuchung ermittelten Verhältnis der Peakfläche des Standards zu dem der Einzelkomponente. Die Berechnung der indirekten Faktoren des Esters erfolgte über den Korrekturfaktor des Esters zu Anisol, d.h. der Korrekturfaktor der Einzelkomponente gegenüber Anisol wurde multipliziert mit 0,84. So wurde z.B. für 1,8-Cineol ein direkter Korrekturfaktor in Bezug auf Anisol von 0,98 und in Bezug auf den Ester von 0,81 ermittelt. Der indirekte Korrekturfaktor des Esters ergibt sich somit aus: $0{,}98 * 0{,}84 = 0{,}82$. Ziel dieser zusätzlichen Berechnung eines indirekten Korrekturfaktors war:

- auch Korrekturfaktoren des Esters in Bezug zu Einzelkomponenten zu erhalten mit denen er nicht zusammen eingewogen und chromatographiert wurde und
- die direkten Korrekturfaktoren des Esters zu überprüfen, da diese – wie die häufig höheren Standardabweichungen zeigen – stärkere Schwankungen aufweisen als die Korrekturfaktoren des Anisols.

Tab. 2: Stoffspezifische Korrekturfaktoren ausgesuchter Einzelkomponenten in Bezug zu Anisol und Caprylsäuremethylester (nähere Erläuterungen im Text)

			Anisol		Cap.ester		
Nr.	Ret.-zeit	Substanzen	direkt		direkt		indirekt
			$\bar{x}$	s_{rel}	$\bar{x}$	s_{rel}	$\bar{x}$
1	5,58	α-Pinen	0,85	0,32	0,69	0,32	0,71
2	6,53	Camphen	0,88	0,39		0,39	0,74
3	8,64	3-Caren	0,86	0,32		0,32	0,73
4	10,18	Limonen	0,86	0,93		0,93	0,73
5	10,76	1,8-Cineol	0,98	0,92	0,81	0,92	0,82
6	11,91	γ-Terpinen	0,81	0,54		0,54	0,68
7	12,82	p-Cymol	0,79	0,54	0,65	0,54	0,67
8	**15,61**	**Anisol**			**0,84**		
9	**17,76**	**Cap.ester**	**1,19**	**0,36**	**1,00**	**0,36**	**0,00**
10	18,04	Fenchon	0,96	0,43		0,43	0,81
11	20,79	Menthon	1,01	0,72	0,91	0,72	0,85
12	21,50	Menthofuran	0,98	0,50		0,50	0,83
13	23,06	Campher	0,95	0,87	0,80	0,87	0,80
14	24,44	Linalool	0,98	0,70		0,70	0,83
15	25,05	Menthylacetat	1,04	0,87	0,86	0,87	0,88
16	26,15	Isobornylacetat	1,06	0,60	0,87	0,60	0,89
17	26,30	β-Caryophyllen	0,80	0,76	0,65	0,76	0,67
18	26,53	Neomenthol	0,98	0,89	0,82	0,89	0,83
19	27,72	Neoisomenthol	0,97	0,84		0,84	0,81
20	28,29	Menthol	0,96	0,60		0,60	0,81
21	29,15	Isomenthol	0,99	0,96		0,96	0,83
22	29,29	Isoborneol	0,90	0,69	0,75	0,69	0,76
23	30,58	α-Terpineol	1,06	1,51	0,87	1,51	0,90
24	30,65	Borneol	0,90	0,34		0,34	0,76
25	35,24	Anethol	0,98	1,05	0,91	1,05	0,83

Die ermittelten Korrekturfaktoren geben im Prinzip die Tendenz wieder, die aufgrund des Funktionsprinzips des FID zu erwarten war. Je höher der Korrekturfaktor einer Substanz ist, desto weniger stromleitende Ionen werden bei deren Verbrennung im FID erzeugt und desto geringer ist das erzeugte Signal in Bezug zur Substanzmenge. Die geringsten Korrekturfaktoren haben demnach die Kohlenwasserstoffe.

1.3.2.2. Einfluß von Konzentrationsunterschieden auf die Korrekturfaktoren

Neben den stoffspezifischen Korrekturfaktoren, die von der Struktur und Zusammensetzung der Moleküle abhängig ist, wird auch eine Abhängigkeit der Korrekturfaktoren vom Konzentrationsverhältnis des Standards zur Probe beschrieben. Ist die

Menge des inneren Standards zu hoch, dann sind die Meßwerte zu niedrig, ist die Zuwaage an innerem Standard zu niedrig, dann sind die Meßwerte zu hoch [KAISER, 1969]. Da auch ausgesuchte Einzelkomponenten quantitativ bestimmt werden sollten, das Verhältnis des Standards zu den Einzelkomponenten im ätherischen Öl jedoch beträchtlich differieren kann und eine Konzentrationsanpassung zu jeder zu quantifizierenden Komponente praktisch nicht möglich ist, sollte mittels des folgenden Versuchs der Einfluß von Konzentrationsunterschieden auf den Korrekturfaktor bestimmt werden. Gegebenenfalls sollte dieser konzentrationsabhängige Korrekturfaktor bei der späteren Berechnung zusätzlich mit berücksichtigt werden.

Dabei ist es jedoch nicht ganz exakt, von Konzentrationsunterschieden zu sprechen, da entscheidend für den Korrekturfaktor das Verhältnis der *Peakflächen* ist und zu dieser Peakfläche neben der Konzentration ebenso das Injektionsvolumen beiträgt. So kann zum Erzielen einer bestimmten Peakfläche entweder die Konzentration oder das Injektionsvolumen variiert werden. Dabei ist die Injektion verschiedener Volumina mit wesentlich weniger Material- und Zeitaufwand verbunden als die Herstellung unterschiedlicher Konzentrationen. Ein Aspekt der für die praktische Durchführung von Bedeutung war.

Zur Ermittlung des konzentrationsabhängigen Korrekturfaktors sollten die Verhältnisse der Peakflächen von 2 Substanzen untersucht werden, die sich bei 2-µl-Injektionen der Konzentrationen 2,0%, 1,0%, 0,5%, 0,25% und 0,125% ergeben. Als Substanzen wurden Anisol und Caprylsäuremethylester ausgewählt[1], von denen zunächst jeweils eine Stammlösung in Massenprozent hergestellt wurde (Tab. 3). Diese Stammlösungen hatten den Zweck, die Einwaagen bei Herstellung der verschiedenen Konzentrationen um den Faktor 10 zu erhöhen und damit den Wägefehler zu reduzieren.

Tab. 3: Einwaagen und Konzentrationen der Stammlösungen

	Einwaage	Heptan	Konzentration
Anisol	1,0036 g	10,7729 g	0,0932 g/g
Cap.ester	1,0008 g	10,0110 g	0,1000 g/g

Tab. 4 zeigt die 6 anschließend angefertigten Einwaagekombinationen bzw. die angefertigten Lösungen, wobei in der Spalte Einwaage die Menge der in einen 10-ml-Meßkolben eingewogenen Stammlösung aufgeführt ist, die anschließend mit Heptan aufgefüllt wurde. Die Spalte Konzentration zeigt die sich daraus ergebene Konzentration an, wobei der Faktor der Stammlösung schon mit berücksichtigt ist.

Von diesen 6 Kombinationen wurden nun unterschiedliche Volumina injiziert. So wurden z.B. von der Lösung, die 1,0% von beiden Substanzen enthielt (erste Zeile) 4µl, 2µl, 1µl und 0,5µl injiziert. Hierdurch gelang die gleiche Menge auf die GC-Säule wie bei Injektion von 2µl einer 2,0%igen, 1,0%igen, 0,5%igen und 0,25%igen Lö-

[1] Die Auswahl erfolgte unabhängig davon, daß beide Substanzen auch als interne Standardsubstanzen verwendet wurden.

sung. Durch die Injektion von 4 verschiedenen Volumina eines Konzentrationsverhältnisses erübrigte sich somit die Herstellung von 3 weiteren Lösungen[1].

Tab. 4: Einwaagen bzw. Konzentrationen zur Bestimmung der konzentrationsabhängigen Korrekturfaktoren

	Einwaage		Konzentration	
Nr.	**Anisol**	**Cap.ester**	**Anisol**	**Cap.ester**
1	1,0054 g	1,0001 g	0,937%	1,000%
2	0,2566 g	0,2612 g	0,239%	0,261%
3	1,0080 g	0,5047 g	0,939%	0,505%
4	1,0241 g	0,2566 g	0,954%	0,257%
5	1,0035 g	0,1302 g	0,935%	0,130%
6	1,0019 g	0,0642 g	0,933%	0,064%

Tab. 5 zeigt in den Spalten die Konzentrationen in Prozenten an, die „imitiert“ werden sollten. So werden z.B. bei Injektion von 1µl der Lösung Nr. 3, die gleichen Peakflächen erzielt als wenn man 2µl einer Lösung auf die Säule gibt, die im Verhältnis 0,5% / 0,25% vorliegt. Die erste Prozentzahl ist die Anisol-, die zweite die Cap.ester-Konzentration. Jede Injektion erfolgte wiederum 3mal und der Mittelwert ging anschließend in die Berechnung ein.

Tab. 5: Konzentrationsverhältnisse, die „imitiert“ werden sollten (nähere Erläuterung im Text)

	Injektionsvolumina			
Nr.	**4 µl**	**2 µl**	**1 µl**	**0,5 µl**
1	2,0% / 2,0%	1,0% / 1,0%	0,5% / 0,5%	0,25% / 0,25%
2			0,125% / 0,125%	
3	2,0% / 1,0%	1,0% / 0,5%	0,5% / 0,25%	0,25% / 0,125%
4	2,0% / 0,5%	1,0% / 0,25%	0,5% / 0,125%	
5	2,0% / 0,125%	1,0% / 0,125%		
6	2,0% / 0,25%			

Die Injektion verschiedener Volumina statt verschiedener Konzentrationen hatte zudem den Vorteil, daß etwaige Fehler beim Einwiegen der Stammlösung – zumindest bei den Lösungen mit gleichen Nummern – eliminiert wurden.

[1] Aus technischen Gründen mußte sich bei den Injektionen auf bestimmte Volumina beschränkt werden, da die 5-µl-Autosamplerspritze nur einstellbar ist auf Injektionen von 0,5 bis 5 µl in 0,5-µl-Schritten. Dies war auch der Grund, warum von der Lösung, bei der beide Substanzen in gleichen Mengen vorliegen (Lösung Nr.1) eine zweite Lösung (Nr.2) geringerer Konzentration hergestellt werden mußte. Denn mit Lösung Nr.1, die 1%ig ist, läßt sich bei Injektion des mit der Spritze erreichbaren Minimums von 0,5 µl lediglich die Peakfläche erreichen, die sich bei 2-µl-Injektionen einer 0,25%igen Lösung ergeben würde und nicht das auch noch zu ermittelnde Verhältnis von 0,125% zu 0,125%.

In der Tab. 6 sind nun die aus den Injektionen berechneten Korrekturfaktoren (K-Faktor) wiedergegeben. Die erste Spalte gibt die Nummer der Lösung an, die ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis beider Substanzen enthält (d.h. gleiche Nummer bedeutet gleiche Lösung), die zweite Spalte gibt das Injektionsvolumen an, in der dritten und vierten Spalte sind die Konzentrationen von Anisol bzw. Cap.ester angegeben, die „imitiert" wurden und die fünfte Spalte enthält die resultierenden Korrekturfaktoren. Der angegeben Korrekturfaktor gibt jeweils die Zahl an, um die der Anisol-Peak bei gleicher Einwaage größer ist als der Cap.ester-Peak.

Tab. 6: Ermittelte Korrekturfaktoren bei Konzentrationsunterschieden (nähere Erläuterung im Text)

Nr.	Inj.-vol.	Anisol	Cap.-ester	K-Faktor
1	4 µl	2,0%	2,0%	1,14
1	2 µl	1,0%	1,0%	1,14
1	1 µl	0,5%	0,5%	1,16
1	0,5 µl	0,25%	0,25%	1,15
2	1 µl	0,125%	0,125%	1,16
3	4 µl	2,0%	1,0%	1,17
3	2 µl	1,0%	0,5%	1,16
3	1 µl	0,5%	0,25%	1,17
3	0,5 µl	0,25%	0,125%	1,17
4	4 µl	2,0%	0,5%	1,16
4	2 µl	1,0%	0,25%	1,17
4	1 µl	0,5%	0,125%	1,18
5	4 µl	2,0%	0,25%	1,14
5	2 µl	1,0%	0,125%	1,14
6	4 µl	2,000%	0,125%	1,14

Insgesamt schwanken die Korrekturfaktoren zwischen 1,14 und 1,18 und weichen somit von dem unter C.1.3.2.1. ermittelten Korrekturfaktor von 1,19 ab[1]. Es sind auch keine klaren Tendenzen bzw. signifikante Unterschiede auszumachen. Dies gilt vor allem bei Vergleich der Korrekturfaktoren, die einer gemeinsamen Lösung entstammen und bei denen nur das Injektionsvolumen variiert wurde, d.h. ein eventueller Wägefehler nicht existiert. Diese Peakflächen haben ein zueinander gleichbleibendes Verhältnis, es variiert nur die Größe der Fläche. Die fehlende Tendenz in den Korrekturfaktoren gilt auch für Unterschiede, die durch Peakflächendifferenzen bedingt sind. Die größte Differenz der beiden Peakflächen ergibt sich in Lösung Nr.6, in der der Anisol-Peak 16mal größer ist als der Cap.ester-Peak. Jedoch wurde sowohl für das Verhältnis 1:16 als auch (zumindest teilweise) für das Verhältnis 1:1 ein Korrekturfaktor von 1,14 ermittelt.
Ein eventueller *Wägefehler*, der unterschiedliche Korrekturfaktoren beim Vergleich verschiedener Lösungen bedingt, vergrößert sich natürlich mit kleiner werdenden Einwaagen. Die Einwaagen der Stammlösungen lagen zwischen 64 und 1000mg, wobei jeweils auf die volle mg-Zahl auf- bzw. abgerundet wurde. Einwaagefehler sind also relativ klein und lediglich bei der kleinsten Einwaage zu befürchten, wo im Prinzip nur 2 Stellen angegeben werden können. Die Injektionen erfolgten unmittelbar nacheinander, so daß auch größere *Schwankungen der GC-Parameter* nicht zu erwarten sind. Jede Injektion einer Lösung wurde 3mal wiederholt, wobei lediglich die

[1] Ein Grund für diese Abweichung könnte allerdings auch die zeitliche Verschiebung sein, mit der die beiden Versuchsreihen durchgeführt wurden.

letzte Zahl des berechneten Korrekturfaktors mit einer sehr kleinen, zu vernachlässigenden GC-bedingten Unsicherheit behaftet war.
Aufgrund der nicht nachgewiesenen Tendenz der Änderung des Korrekturfaktors bei kleiner werdenden Peaks bzw. sich ändernden Peakflächenverhältnissen, sollten bei der späteren quantitativen Bestimmung von Einzelkomponenten differierende Peakflächen ignoriert und nicht mit einem zusätzlichen Korrekturfaktoren versehen werden. Somit fand lediglich der durch die Art des Moleküls bedingte stoffspezifische Korrekturfaktor Berücksichtigung.

1.3.2.3. Korrekturfaktoren für das jeweilige Gesamtöl

Zur Ermittlung der Korrekturfaktoren der Gesamtöle wurde die jeweilige Pflanzendroge zunächst nach Arzneibuchvorschrift mit der unter C.1.1.2. beschriebenen Apparatur des Arzneibuches destilliert. Einzige Ausnahmen von der Arzneibuchvorschrift war wiederum das Nichtverwenden einer Hilfsphase, sowie das Berücksichtigen bei der Drogeneinwaage, daß das Destillat mindestens 200mg ergeben sollte, da diese Menge für die Einwaage benötigt wurde[1]. Nach Ende der Destillationszeit wurde innerhalb der folgenden 10 Minuten das Destillat abgelassen, in einem kleinen Reagenzglasröhrchen aufgefangen, 200mg Destillat sowie 200mg des jeweiligen inneren Standards in einen 10-ml-Meßkolben eingewogen und mit Heptan auf 10,0ml aufgefüllt. Hieraus resultierte eine Lösung, die 2% des ätherischen Öles und 2% des inneren Standards enthielt. Von dieser 2%igen Lösung wurden jeweils 4 Verdünnungen angefertigt, so daß im Endeffekt die 5 Konzentrationen 2,0%, 1,0%, 0,5%, 0,25% und 0,125% vorlagen. Jede Konzentration wurde anschließend 3mal chromatographiert und aus den Ergebnissen die Mittelwerte gebildet. Die Korrekturfaktoren wurden anschließend mittels Gleichung 8 berechnet.

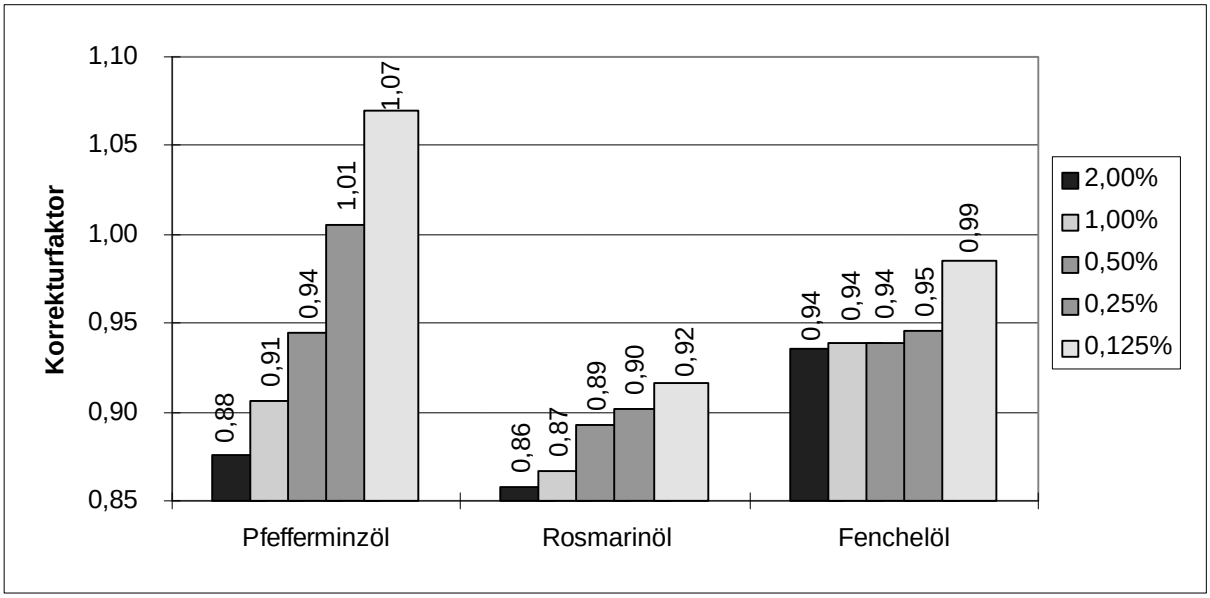
$$\text{Korrekturfaktor} = \frac{\text{Einwaage}_{\text{Standard}} \cdot \sum \text{Peakflächen}_{\text{Öl}}}{\text{Einwaage}_{\text{Öl}} \cdot \text{Peakfläche}_{\text{Standard}}} \qquad (8)$$

Die ermittelten Korrekturfaktoren für die Gesamtöle zeigen die eindeutige Tendenz, daß sie mit sinkender Konzentration ansteigen (Tab. 7 und Abb. 10). Ursache hierfür ist in erster Linie das Verschwinden kleiner Peaks unter den Schwellenwert der Integration bei niedrigen Gesamtölkonzentrationen. Ein Indiz für diese Argumentation ist zudem das stärkere Ansteigen des Korrekturfaktors beim Pfefferminzöl, bei dem wesentlich mehr Komponenten vorliegen (ca. 40 bis 50) als beim Fenchelöl (ca. 20 bis 25) und bei dem demzufolge auch mehr Peaks unter den Schwellenwert bei stärkerer Verdünnung verschwinden. Als praktische Alternative zur Faktorbestimmung von Vielkomponentengemischen könnte dementsprechend – anstatt des Chromatographierens unterschiedlicher Gesamtölkonzentrationen – auch eine Variation des Integrationsschwellenwertes in Betracht gezogen werden. Daß durch die größeren Verdünnungen generell kleiner werdende Peaks nicht als Ursache für das Ansteigen der Korrekturfaktoren des Gesamtöles in Betracht kommen, ist durch die Untersuchungen im vorherigen Abschnitt C.1.3.2.2. belegt worden.

[1] Für die Fenchelfrüchte wurde nur der Korrekturfaktor der gemahlenen Früchte ermittelt. Dieser sollte später auch als Korrekturfaktor für das ätherische Öl der ungemahlenen Früchte verwendet werden.

Tab. 7 / Abb. 10: Ermittelte Korrekturfaktoren von Pfefferminz-, Rosmarin- und Fenchelöl unterschiedlicher Konzentrationen

	2,00%	1,00%	0,50%	0,25%	0,125%
Pfefferminzöl	0,88	0,91	0,94	1,01	1,07
Rosmarinöl	0,86	0,87	0,89	0,90	0,92
Fenchelöl	0,94	0,94	0,94	0,95	0,99



1.4. Beschreibung der durchgeführten Versuchsreihen

1.4.1. GC-Parameter und Verarbeitung der Meßwerte

Bei allen Analysen der Wasserdampfdestillate wurden die gleichen GC-Standardbedingungen verwendet. Getrennt wurden die ätherischen Öle auf einer 30m DB-Wax-Kapillare, mit 0,25mm Innendurchmesser und einer Filmdicke von 0,25 µm. Der Trägergasfluß (N_2) betrug 1,5ml/min, das Splitverhältnis 1:20, die Detektortemperatur 225°C, die Injektortemperatur 220°C und als Detektor wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Als Temperaturprogramm wurden folgende Bedingungen gewählt: 46°-220°C (3°/min), anschließend isotherm. Das Injektionsvolumen betrug bei allen GC-Analysen 2µl.

Verarbeitung der Meßwerte

Als beste Lösung zur Darstellung der Ergebnisse erwies sich die Konzentrationsangabe Substanzmenge (µg) / Drogenmenge (g). Die Summe der einzelnen Substanzmengen ergibt anschließend die Angabe Gesamtölmenge (µg) / Drogenmenge (g). Durch Einsatz der Zahlenwerte, die der Integrator für die jeweilige Peakfläche berechnet hat, in die Gleichung 9, kann der Gehalt an Substanz pro Drogenmenge ermittelt werden.

$$\frac{\text{Substanzmenge (µg)}}{\text{Drogenmenge (g)}} = \frac{\text{Zahlenwert}_{\text{Einzelkomponente}} \cdot \text{Menge}_{\text{Standard}}\ (\mu g)}{\text{Zahlenwert}_{\text{Standard}} \cdot \text{Drogeneinwaage (g)}} \qquad (9)$$

Der erhaltene Wert *µg/g* bedarf anschließend noch einer „Feinkorrektur“ gemäß Gleichung 10. Bei dieser Korrektur wird bei der Kapillardestillation zusätzlich berücksichtigt, daß durch das aufgefangene Öl ein Verdünnungseffekt auftritt. Enthält z.B. eine Droge etwa 2% Öl entspricht dies bei einer Einwaage von 200mg etwa 4µl. Diese Menge wird anschließend zu dem Volumen der vorgelegten Auffangphase addiert.

$$\frac{\text{Substanzmenge(µg)}}{\text{Drogenmenge(g)}} = \frac{\text{Wert}_1 \cdot \text{EW}_1 \cdot \text{Vol.}_2 \cdot \text{Standardreinheit} \cdot \text{Standardkonz.}_2}{\text{EW}_2 \cdot \text{Vol.}_1 \cdot 100\% \cdot \text{Standardkonz.}_1} \qquad (10)$$

Wert_1	nach Gleichung 9 erhaltener Ölgehalt (µg/g)
EW_1	angestrebte Drogeneinwaage (g)
EW_2	tatsächliche Drogeneinwaage (g)
Vol._1	eingesetztes Volumen der Auffangphase (ml)
Vol._2	Volumen der Auffangphase (ml) nach Aufnahme des destillierten Öles
Standardreinheit	Reinheit des Standards (%)
Standardkonz._1	angestrebte Standardkonzentration (%)
Standardkonz._2	tatsächliche Standardkonzentration (%)

1.4.2. Arzneibuchdestillation

Alle Arzneibuchdestillationen wurden nach der im Abschnitt C.1.1.2. beschriebenen Weise mit der Destillationsapparatur des Europäischen Arzneibuches durchgeführt. Die Art und Weise der Durchführung basierte dabei auf der Arzneibuchvorschrift *2.8.12 Gehaltsbestimmung des ätherischen Öles in Drogen* [EUROPÄISCHES ARZNEIBUCH 1997], unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Monographien der verwendeten Pflanzendrogen. Auf die Hilfsphase Xylol wurde verzichtet, da sie im Chromatogramm bei den verwendeten GC-Parametern ein Teil der Monoterpenfraktion verdecken würde. Die in der jeweiligen Drogenmonographie vorgeschriebene Drogen- und Wassermenge wurde in den Destillationskolben gegeben und die Destillation für die ebenfalls angegebene Zeit bei bestimmter Destillationsgeschwindigkeit durchgeführt. 10 Minuten nach Beendigung der Destillation konnte das Volumen der aufgefangenen Flüssigkeit im Meßrohr abgelesen und die gewonnene Ölmenge quantitativ durch Spülen des Meßrohres mit n-Heptan in einem Meßkolben aufgefangen werden. Anschließend wurde eine bestimmte Menge der 10%igen Standardlösung hinzugegeben und der Meßkolben mit n-Heptan aufgefüllt. Die Wahl des Meßkolbens und die Menge der Standardlösung richtete sich nach der gewonnenen Ölmenge, wobei die Lösung nach dem Auffüllen etwa 2% Öl und 2% Standard enthalten sollte. Lag die Ölausbeute z.B. bei 200µl Öl, wurden diese in einem 10-ml-Meßkolben aufgefangen, 2,0ml der 10%ige Standard-Stammlösung hinzugegeben und auf 10,0ml mit n-Heptan aufgefüllt. Lag die Ölausbeute bei etwa 400µl, wurde der gleiche Meßkolben verwendet, jedoch die doppelte Menge an Standard-Stammlösung hinzugefügt, mit n-Heptan aufgefüllt und zum Schluß die Konzentration der 4%ige Lösung durch Verdünnung halbiert. Die fertige etwa 2%ige Lösung wurde anschließend durch Injektion von dreimal je 2µl unter den im Abschnitt C.1.4.1. beschriebenen Bedingungen gaschromatographiert. Aus den so erhaltenen Daten erfolgte die Berechnung der Meßwerte (siehe C.1.4.1.), so daß sich die Konzentrationsangabe Mikrogramm Substanz (bzw. Gesamtöl) pro Gramm Droge ergab. Diese Werte wurden gegebenenfalls mit den im Abschnitt C.1.3.2. ermittelten Faktoren korrigiert. Die Arzneibuchdestillationen wurden mehrfach wiederholt, um anschließend beurteilen zu können

- wie hoch die Ölausbeuten sind (Angabe in µg Gesamtöl pro g Droge) und
- wie stark die so ermittelten Werte beim Vergleich der einzelnen Destillationen streuen.

Bei der Bewertung sollte sowohl die Streuung der Ölausbeuten als auch die von ausgesuchten Einzelkomponenten des Öles betrachtet werden.

1.4.3. Kapillardestillation

1.4.3.1. Durchführung der Kapillardestillationen

Die Durchführung der Kapillardestillationen entspricht weitestgehend den im Abschnitt C.1.1.1. gemachten Ausführungen zur allgemeinen Handhabung des Gerätes. Bei den Kapillardestillationen wurden die Einwaagen variiert und jede Einwaage dreimal wiederholt. Das untere Einwaagelimit wurde bei 10 bis 20mg festgelegt, welches in etwa einem kleinen Pfefferminzblattfragment bzw. einer Fenchelteilfrucht

entsprach. Das Limit nach oben wurde vor allem durch den Ölgehalt der Droge bestimmt. Liegt am Ende der Destillation das übergegangene ätherische Öl zu konzentriert in der Auffangphase vor, könnten bei der anschließenden GC-Analyse Probleme, wie z.B. Überladung der GC-Trennkapillare und schlechtere Auflösung der Peaks, auftreten. Wird andererseits das Volumen an Auffangphase erhöht, besteht die Gefahr, daß diese im Verlaufe der Destillation durch die größer werdenden Wassermengen in den Hals des Auffanggefäßes getrieben wird, somit nicht mehr in unmittelbarem Kontakt mit den Kühlflächen steht und sich leichter verflüchtigen kann. Als Alternative käme eine nach der Destillation erfolgende Verdünnung in Betracht, auf die aber verzichtet wurde, da sie aufgrund der kleinen hinzuzufügenden Mengen an Lösungsmittel eine zusätzliche Fehlerquelle darstellen würde. Außerdem kam sie auch aus Gründen der aufwendigeren Handhabbarkeit für Routinemessungen nicht in Betracht.

Die Versuchsreihen zur Kapillardestillation erfolgten im einzelnen nach dem folgenden Schema:

Probenvorbereitung

In die 20ml fassenden Probengefäße wurde zunächst die jeweilige Drogenmenge einwogen, 12ml Wasser sowie eine Glasfritte zur Vermeidung von Siedeverzügen hinzugegeben und mit einer Bördelkappe verschlossen. Anschließend wurde in die Auffanggefäße etwa 1ml Wasser und mit Hilfe einer Hamilton-Spritze das erforderliche Volumen an Auffangphase eingefüllt (meist 200µl). Als Auffangphase wurde stets n-Heptan verwendet, das schon den jeweiligen Standard in bestimmter Konzentration enthielt. Die Konzentration des Standards wurde dabei so gewählt, daß sie der Ölmenge entsprach, die bei bestimmter Drogeneinwaage als Destillat zu erwarten war. Diese ließ sich in etwa anhand der zuvor durchgeführten Arzneibuchdestillationen abschätzen. Am Ende der Probenvorbereitung wurden Proben- und Auffanggefäß durch eine Quarzkapillare (Länge = 20cm; Innendurchmesser = 0,32mm) verbunden und beide Gefäße in die entsprechenden Heiz- bzw. Kühlpositionen gebracht.

Heizprogramm

An dem MicroDistiller wurden zu Beginn der Destillation folgende Einstellungen des Heizprogramms vorgenommen:

- Heizer: Aufheizgeschwindigkeit 20°C / min
  Heiztemperatur 110°C
  Heizzeit 2 Stunden
- Kühler: -2°C

Die Aufheizgeschwindigkeit wurde möglichst steil gewählt, um das Wasser schnell zum Sieden zu bringen. Bei der Wahl der Heiztemperatur war darauf zu achten, daß sie zum einen über dem Siedepunkt des Wassers lag, andererseits durfte sie nicht zu hoch gewählt werden, so daß aufgrund der mit der Heiztemperatur steigenden Destillationsgeschwindigkeit das gesamte Wasser schon weit vor Ende der 2stündigen Destillationszeit in die Auffanggefäße übergeht und somit die Destillation nicht mehr optimal verläuft. Die Einstellung der Heizzeit entsprach der jeweils eingesetzten Destillationszeit. Sie wurde für alle Destillationen auf 2 Stunden festgelegt, unabhängig davon, ob auch durchaus kürzere Zeiten bei Destillation bestimmter

Drogen ausreichend waren. Diese Zeit entsprach in etwa der maximal möglichen Destillationszeit, da an deren Ende die Auffanggefäße bei der gewählten Heiztemperatur in der Regel bereits gefüllt waren. Die Kühltemperatur wurde relativ niedrig gewählt, um einer Verdunstung der organischen Vorlage und der Ölkomponenten während der Destillation entgegenzuwirken.

Probenentnahme

Nach Ablauf der Destillationszeit wurde die Kapillare entfernt, die Proben- und Auffanggefäße aus den Heiz- bzw. Kühlblöcken herausgenommen und anschließend in das Auffanggefäß Wasser hineinpipettiert bis die organische Phase, die das aufgefangene ätherische Öl enthielt, in die obere Erweiterung des Gefäßes gelangte. Danach konnte relativ bequem die organische Vorlage mittels Pasteurpipette abgenommen und in einen 150-µl-Mikroeinsatz eines 1,5-ml-Probenfläschchens gebracht werden. Letzeres wurde mit einem Schraubdeckel verschlossen, in welchem ein teflonkaschiertes Septum eingelegt war. Die fertige Lösung wurde anschließend wie bei den Arzneibuchdestillationen durch 3malige Injektion von je 2µl unter den im Abschnitt C.1.4.1. beschriebenen GC-Parametern chromatographiert. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte entsprechend den bei der Arzneibuchdestillation gemachten Ausführungen.

1.4.3.2. Vergleich zwischen Arzneibuch- und Kapillardestillat

Nach Umwandlung der GC-Meßwerte in Konzentrationsangaben [µg Öl (bzw. Substanz) / g Droge], wurden die jeweiligen Mittelwerte für Gesamtöl und Komponenten aller Arzneibuchdestillationen sowie der von *3* Kapillardestillationen der gleichen Einwaage in einer Tabelle gegenübergestellt. Die Auswertung dieser Tabelle – die alle Komponenten beinhaltet – ermöglichte, eventuelle Unterschiede in der Zusammensetzung der beiden, auf unterschiedliche Weise gewonnenen, Wasserdampfdestillate zu erkennen. Noch deutlicher wurden eventuelle Unterschiede beim anschließenden Vergleich der Analysenergebnisse *aller* Kapillardestillationen mit denen der Arzneibuchdestillationen. Dieser Vergleich konzentrierte sich auf das Gesamtöl und 4 ausgesuchte Einzelkomponenten.
Der Vergleich der Ergebnisse der beiden unterschiedlichen Destillationstypen in Bezug auf Ölausbeute und Streuung erwies sich insofern als schwierig, da die Destillate unterschiedlich weiterverarbeitet wurden. Bei der Arzneibuchdestillation wurde das Öl quantitativ aus dem Meßrohr der Apparatur in einem Meßkolben aufgefangen, die Standardlösung in bestimmter Menge und Konzentration hinzugegeben und anschließend auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Es wurde also zunächst destilliert, erst dann erfolgte die Zugabe der Standardlösung und anschließend ein Verdünnungsschritt. Es wurde nicht wie bei den Kapillardestillationen die Auffangphase mit definierter Standardkonzentration in die Apparatur gefüllt, da es im Verlauf der Destillation zu Konzentrationsverschiebungen des Standards in n-Heptan kommen könnte. Bei den Kapillardestillationen mußte anders verfahren werden, da es sich um sehr kleine Volumina (meist 200µl) an vorgelegtem n-Heptan handelte und somit der Standard bereits vor der Destillation zugesetzt werden mußte.

1.4.3.3. Untersuchung des Destillationsverlaufes

Ziel der Untersuchung

Ziel dieser Versuchsreihe war es, die Menge ätherischen Öles zu ermitteln, die pro Zeitintervall bei der Kapillarwasserdampfdestillation übergeht. Die Werte gaben einen Hinweis darauf, nach welcher Zeit die Destillation abgeschlossen werden kann und sich das ätherische Öl praktisch quantitativ in der Vorlage des Auffanggefäßes befindet. Die Ermittlung der Destillationszeit war vor allem wegen der bei der Kapillardestillation nur begrenzt zur Verfügung stehenden Wassermenge von Interesse, da es sich bei diesem Destillationstyp um keine Kreislaufdestillation handelt, bei der das Wasser wieder in das Probengefäß zurückgeführt wird. Zudem besitzen die Auffanggefäße nur eine begrenzte Aufnahmekapazität, was die Destillationszeit auf maximal 2 Stunden limitiert, da nach dieser Zeit die Auffanggefäße bis zum Anfang des Flaschenhalses mit Wasser gefüllt sind. Da der Ablauf der Untersuchungen zum Destillationsverlauf teilweise auf Erkenntnissen beruhte, die sich vor allem beim Destillatvergleich (C.1.4.3.2.) ergeben hatten, wurde zunächst der Destillatvergleich und erst dann der Destillationsverlauf untersucht. Aus diesem Grund wurde beim Destillatvergleich und den übrigen Versuchsreihen mit 2 Stunden eine Destillationszeit gewählt, mit der das Maximum ausgeschöpft wurde.
Neben der Frage nach der erforderlichen Destillationszeit war bei diesen Versuchen von Interesse, ob sich bestimmte Gesetzmäßigkeiten beim Übergehen der einzelnen Komponenten erkennen lassen.

Versuchsdurchführung

Zunächst wurde mit jeder Droge ein Vorversuch durchgeführt, um die ungefähre Menge an ätherischem Öl zu ermitteln, die pro Zeitintervall destilliert wird. An diesen Mengen orientierte sich der anschließende Hauptversuch, um dort die zur Ölmenge äquivalente Konzentration des Standards in der Auffangphase einzusetzen. Denn trotz der nicht nachgewiesenen Abhängigkeit des Korrekturfaktors von Konzentrationsunterschieden (C.1.3.2.2.) wurde angestrebt, die Konzentration des inneren Standards in der Auffangphase nach den in den Vorversuchen ermittelten Werten für die zu erwartende Ölmenge auszurichten.
Diese Vorversuche gaben auch einen Hinweis auf die notwendige Gesamtdestillationszeit, wobei schon von vornherein zu erwarten war, daß sie bei den gewählten Blattdrogen eher kürzer sein würde als bei den Fenchelfrüchten (vor allem bei ungemahlenen), bei denen die Öldiffusion aus den im Innern liegenden Ölkanälen während der Wasserdampfdestillation stärker behindert ist.
Als Zeitintervalle für die Destillationen wurden 15, 30, 60, 120, 180 und 240 Minuten gewählt. Nach Ende des jeweiligen Destillationsintervalls wurde das Auffanggefäß mit dem darin befindlichen Öl gegen ein neues Fläschchen ausgetauscht, das wiederum die entsprechend benötigte Konzentration des Standards in der Auffangphase enthielt. Die fertigen Destillate wurden wiederum jeweils 3mal gaschromatographisch analysiert und anschließend die Mittelwerte der Peakflächen ermittelt. Die Weiterverarbeitung der Zahlenwerte für die Peakflächen erfolgte entsprechend den Ausführung bei der Arzneibuchdestillation (C.1.4.2.). Korrekturfaktoren wurden bei dieser Versuchsreihe nicht angewandt, da nur die Mengen der Einzelkomponenten untereinander verglichen wurden, d.h. wie sich die prozentualen Anteile einer Einzelkomponente auf die verschiedenen Destillationsintervalle verteilt. Die Mengen aller De-

stillationsintervalle, bei denen die Einzelkomponente registriert wurde, wurde 100% gesetzt. Die prozentualen Anteile in jedem Zeitintervall beziehen sich auf diesen 100%-Endwert.

1.4.4. Statistische Hilfsmittel

Die Auswertung der Ergebnisse beschränkte sich zumeist auf die Berechnung von Mittelwert, Standardabweichung und relativer Standardabweichung. Weiterführende statistische Tests sind z.B. beim Destillatvergleich aufgrund der geringen Anzahl an Wiederholungen (meist 3 Destillationen pro Einwaagegröße) wenig aussagekräftig. Zudem ist auch mit den im folgenden beschriebenen Berechnungen eine ausreichende Aussage über die Güte der Resultate möglich.

- *Arithmetische Mittelwert*

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \qquad (11)$$

$\bar{x}$ = arithmetischer Mittelwert
x_i = Meßwert
n = Stichprobenumfang

- *Standardabweichung*

Durch der Standardabweichung kann die Güte eines Verfahrens bezüglich der unsystematischen Fehler angegeben werden. Ein analytisches Ergebnis wird häufig als Mittelwert plus-minus Standardabweichung angegeben. Die Standardabweichung einer Stichprobe gibt den besten Aufschluß über die Variabilität der Werte und eignet sich auch am besten zur Abschätzung der Streuung in der Grundgesamtheit [LOZÁN, KAUSCH, 1998]. Da bei den Versuchsdurchführungen jeweils nur eine endliche Zahl von Meßwerten zur Verfügung stand, konnte jedoch nur eine Näherungsstandardabweichung angeben werden. Diese wird mit *s* anstelle von σ bezeichnet.

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \qquad (12)$$

x_i = Meßwerte
$\bar{x}$ = Mittelwert
n = Stichprobenumfang

- *Relative Standardabweichung*

Die relative Standardabweichung (Variabilitätskoeffizient), die sich aus der Standardabweichung und dem Mittelwert errechnen läßt, ist eine geeignetere Kenngröße zur Beschreibung der Variabilität. Sie erlaubt einen besseren Vergleich der Variabilität der unterschiedlich großen Zahlen, denn bei großen Werten ergeben

sich in der Regel größere Standardabweichungen als bei kleineren. Die Berechnung erfolgt nach:

$$s_{rel}\,(\%) = \frac{s \cdot 100}{\bar{x}} \qquad (13)$$

1.4.5. Untersuchung von Streuungsfaktoren

Ziel bei Ermittlung der Quantitäten war eine möglichst geringe Streuung der erhaltenen Werte. Dies konnte im Fall der Wasserdampfdestillationen erreicht werden durch

- Homogenisieren der Probe
- Erhöhung der Einwaage
- Wiederholungsanalysen

Von Homogenität kann zwar bei pflanzlichen Drogenmaterial nicht gesprochen werden, eine gewisse Erhöhung der Homogenität kann jedoch durch Zerkleinerung bzw. Mahlung einer größeren Probenmenge erreicht werden. Dies wäre z.B. bei den ausgewählten Fenchelfrüchten denkbar, bei denen das Arzneibuch eine Zerkleinerung vorschreibt, die jedoch hierbei in erster Linie der Freilegung von ölführenden Strukturen dienen soll. Wesentlich mehr Einfluß in Bezug auf eine Verkleinerung der Standardabweichung läßt sich – vor allem bei den Kapillardestillationen – durch Erhöhung der Einwaage bzw. der Anzahl an Wiederholungsanalysen nehmen. Allgemein wird bei inhomogenen Proben der Mittelwert der wahren Zusammensetzung aus einzelnen Probennahmen nur durch möglichst viele Einzelproben angenähert. Die Sicherheit einer Probennahme verdoppeln heißt, die Zahl der Einzelproben vervierfachen usw. Immer wenn die Probe ein völlig inhomogenes Material darstellt, gilt als Regel, daß es günstiger ist, viele kleine als wenig große Proben zu nehmen [HARRIS, 1995].

Bei den durchgeführten Versuchsreihen ergaben sich neben den kleinen Einwaagen und dem inhomogenen Ausgangsmaterial noch weitere Faktoren, die zur Streuung der Ergebnisse beitrugen und damit eine zusätzliche Meßunsicherheiten darstellten. Hierzu zählten vor allem:

- die genaue Dosierung der Auffangphase (inkl. innerem Standard) bei der Kapillardestillation mit Hilfe einer 500-µl-Hamilton-Spritze und
- die GC-Analyse.

Im folgenden wurde das Ausmaß dieser beiden Faktoren auf die Streuung ermittelt.

Ermittlung der Streuung bei Dosierung mittels Hamilton-Spritze

Um die Streuung bei der Abmessung der Standardlösungen mittels einer 500-µl-Hamilton-Spritze zu ermitteln, wurden 30mal je 200µl n-Heptan mit der Spritze abgemessen und exakt gewogen. Der Mittelwert aller Messungen lag bei 134,1mg, bei einer relativen Standardabweichung von 0,9%. Demnach ist s_{rel} relativ klein gegenüber den relativen Standardabweichungen, die sich bei Berechnung der Gesamtölgehalte ergaben. Wird der Mittelwert durch die Dichte des n-Heptans dividiert (0,681 g/ml), so müßten sich die mit der Spritze abgemessenen 200µl ergeben. Der berechnete Wert von 196,9µl liegt jedoch 3,1µl darunter. Würden andererseits jedesmal ex-

akt 200µl abgemessen, müßte sich in etwa ein Mittelwert von 136,2 mg ergeben. Somit liegen die Abmessungen im Schnitt um 2,1mg bzw. 1,54% zu niedrig.

Ermittlung der Streuung bei der GC-Analyse

Um die Streuung bei der 3fach durchgeführten GC-Analyse zu ermitteln, dient wiederum die relative Standardabweichung. Als Beispiel wurde der Gehalt von 1,8-Cineol bei den verschiedenen Destillationen der Rosmarinblätter ausgewählt. Tab. 8 zeigt die berechneten relativen Standardabweichungen der 3-fach-Injektionen der 5 Arzneibuchdestillationen sowie der 21 Kapillardestillationen bei 7 verschiedenen Einwaagen. Diese Werte schwanken zwischen 0,04 und 0,73%. Sie liegen somit ebenfalls weit unter den Werten, die sich für die relative Standardabweichung der verschiedenen Ölgehaltsbestimmungen ergeben, so daß die Meßunsicherheit, die durch die GC-Analyse bedingt ist, kaum ins Gewicht fällt und vernachlässigbar klein ist.

Tab. 8: Relative Standardabweichungen von 1,8-Cineol, die sich bei 3 GC-Analysen eines Destillats ergeben

	s_{rel} (%)		
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**
300 mg	0,44	0,13	0,43
250 mg	0,09	0,12	0,10
200 mg	0,73	0,49	0,22
150 mg	0,04	0,11	0,08
100 mg	0,18	0,20	0,23
50 mg	0,08	0,23	0,27
25 mg	0,40	0,13	0,28

1.5. Pfefferminzblätter

1.5.1. Beschreibung der Droge Pfefferminzblätter

Pfefferminzblätter (Menthae piperitae folium) bestehen aus den getrockneten ganzen oder geschnittenen Blättern von Mentha x piperita L. Die aus ganzen Blättern bestehende Droge enthält nach dem Europäischen Arzneibuch [PH. EUR. 1997] mindestens 1,2 Prozent (V/m), die geschnittene Droge mindestens 0,9 Prozent (V/m) ätherisches Öl. Das ätherische Öl ist vorwiegend in Drüsenschuppen lokalisiert. Die Droge hat einen charakteristischen, durchdringenden Geruch und einen charakteristischen, aromatischen Geschmack. Sie ist grün bis bräunlichgrün und weist bei einigen Varietäten braunviolette Nerven auf. Die Blattstiele sind grün bis bräunlichviolett [PH. EUR. 1997].
Aufgrund der Typenvielfalt der Pfefferminze unterliegt die Zusammensetzung des Öles beträchtlichen Schwankungen. Das Arzneibuch beschreibt in jeweils einer Monographie die Blattdroge sowie das Öl, wobei in beiden Monographien als Hauptkomponente des ätherischen Öles Menthol genannt wird. Entsprechend der Monographie des Öles enthält dieses neben Menthol (30-55%) auch kleinere Mengen der Stereoisomere: Neomenthol (3%), Isomenthol (3%) sowie Neoisomenthol (<1%). Weitere Komponenten sind Menthon (15-35%), Menthofuran (2-10%), 1,8-Cineol (3-14%), Menthylacetat (3-10%), Menthofuran (2-7%), Isomenthon (2-3%) und Limonen (1-5%). In geringeren Mengen kommen ferner Sesquiterpene vor, wie z.B. Germacren D und Viridiflorol [FORMÁÈEK, KUBECZKA, 1982]. Neben dem ätherischen Öl enthalten Pfefferminzblätter vor allem noch Lamiaceengerbstoffe [HERRMAN, 1960].
Pfefferminzblätter wirken spasmolytisch und choleretisch und werden als Stomachikum und Carminativum sowie bei akuter oder chronischer Gastritis bzw. Enteritis verwendet [FORSTER et al., 1980; BRANDT, 1988; GIACHETTI et al., 1988]. Pfefferminzöl wird vor allem als Einreibemittel bei Erkältungen, Kopfschmerzen und Neuralgien eingesetzt. Außerdem besitzt es eine antimikrobielle Wirksamkeit.

1.5.2. Arzneibuchdestillation von Pfefferminzblättern

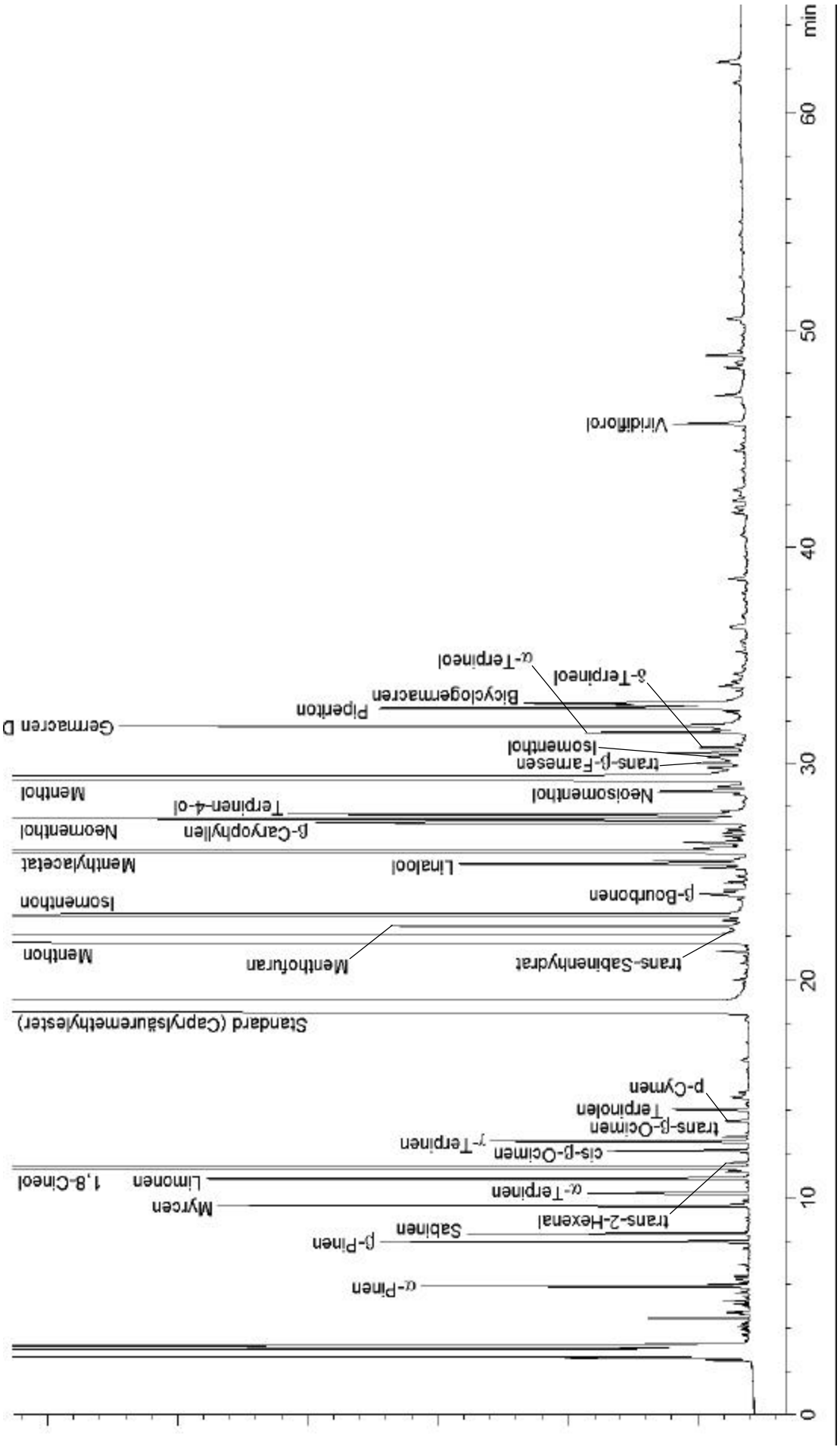
1.5.2.1. Durchführung der Arzneibuchdestillationen

Die Destillationen mit der Apparatur des Arzneibuches erfolgten entsprechend den Ausführungen im Abschnitt C.1.4.2., die auf der Vorschrift des Europäischen Arzneibuches *2.8.12 Gehaltsbestimmung des ätherischen Öles in Drogen* beruhen. Auf die Hilfsphase Xylol wurde jedoch aufgrund der im Abschnitt C.1.2.2. genannten Gründe verzichtet. Entsprechend der Monographie der Pfefferminzblätter erfolgten die Arzneibuchdestillationen unter Verwendung von 20,0g Droge, einem 500-ml-Rundkolben und 200ml Wasser als Destillationsflüssigkeit und es wurde 2 Stunden lang mit einer Destillationsgeschwindigkeit von 3-4ml pro Minute destilliert [PH. EUR. 1997]. Zur Durchführung wurde hierfür unzerkleinerte Droge genommen, da beim Zerkleinern – infolge Verletzung der Drüsenhaare – das austretende ätherische Öl rasch verdunstet [KOMMENTAR ZUM EUROPÄISCHEN ARZNEIBUCH 1997]. 10 Minuten nach Beendigung der Destillation wurde das Volumen des gewonnenen ätherischen Öles am

Meßrohr abgelesen, die fast 400µl quantitativ unter Nachspülen mit n-Heptan in einem 10-ml-Meßkolben aufgefangen und der Kolben aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 5,0ml mit 2,0ml 10%iger Standardlösung (Caprylsäuremethylester) versetzt und auf 10,0ml aufgefüllt. Damit lag eine Lösung vor, die etwa 2% Pfefferminzöl und 2% Standard enthielt. Die Arzneibuchdestillationen der Pfefferminzblätter wurden insgesamt 3mal durchgeführt.
Von den fertigen Lösungen wurden jeweils 2µl unter den im Abschnitt C.1.4.1. beschriebenen GC-Standardbedingungen auf einer DB-Wax-Kapillare (Temperaturprogramm 46°-220°C, 3°/min, danach isotherm) 3mal gaschromatographisch analysiert. Aus den hierdurch erhaltenen Meßwerten (C.1.4.1.) wurden schließlich die Mittelwerte der 3fach Analyse eines Destillats gebildet und diese in die Konzentrationsangabe Mikrogramm Substanz (bzw. Gesamtöl) pro Gramm Droge umgerechnet.

1.5.2.2. Zusammensetzung des durch Arzneibuchdestillation gewonnenen Pfefferminzöles

Im Gaschromatogramm des Pfefferminzöles (Abb. 11) lassen sich 2 Gruppen von Substanzpeaks erkennen, zwischen denen der zugesetzte Standard liegt. Die 1. Gruppe bis etwa 15 Minuten umfaßt in erster Linie Monoterpenkohlenwasserstoffe, sowie den Monoterpenether 1,8-Cineol und den aliphatischen Aldehyd trans-2-Hexenal. Diese Komponentengruppe macht nur etwa 9% des Gesamtöles aus, wobei die beiden einzigen Substanzen, deren Gehalt über 1% liegt 1,8-Cineol (3,7%) und Limonen (1,1%) sind. Als weitere Monoterpenkohlenwasserstoffe sind noch α- und β-Pinen, Sabinen, Myrcen, α-Terpinen, cis- und trans-β-Ocimen, γ-Terpinen, p-Cymen und Terpinolen zu erwähnen. Genaueren Aufschluß über die prozentualen Anteile der Einzelkomponenten im Öl gibt Tab. 14.
Den weitaus größeren Anteil am Gesamtöl bildet jedoch die 2. Gruppe (ca. 91%), deren Komponenten nach der Standardsubstanz eluiert wurden. Hierbei handelt es sich vor allem um oxygenierte Monoterpene (ca. 86%). Der Hauptanteil dieser Gruppe wird durch Menthon (ca. 47%) und Menthol (ca. 23%) bestimmt. Nimmt man das Arzneibuch als Richtlinie für die Zusammensetzung, so fällt auf, daß nicht Menthol, sondern Menthon die Hauptkomponente in der untersuchten Droge ist. Die Anteile der übrigen Komponenten der 2. Gruppe liegen in den Bereichen, wie sie in der Pfefferminzöl-Monographie beschrieben sind. Hierbei handelt es sich in erster Linie um Isomenthon (ca. 5%), Menthylacetat (ca. 4%), Neomenthol (ca. 2%), Terpinen-4-ol (ca. 1,2%) und Piperiton (ca. 1%). Weitere oxygenierte Monoterpene, deren Gehalt jedoch unter 1% liegt, sind u.a. Menthofuran, Linalool, Neoisomenthol und δ-Terpineol. Ebenfalls zur 2. Gruppe gehören noch die geringen Mengen an Sesquiterpenen (ca. 4,3%), die sich in erster Linie auf Germacren D (ca. 2%), β-Caryophyllen (ca. 1,2%), Bicyclogermacren (0,7%) und Viridiflorol (ca. 0,2%) verteilen. Der Nachweis der letztgenannten Substanz ist zudem ein Kriterium für die Echtheit eines Pfefferminzöles und fehlt in den ähnlich zusammengesetzten Minzölen.


α-Pinen
β-Pinen
Sabinen
trans-2-Hexenal
α-Terpinen
Myrcen
Limonen
1,8-Cineol
cis-β-Ocimen
γ-Terpinen
trans-β-Ocimen
Terpinolen
p-Cymen
Standard (Caprylsäuremethylester)
trans-Sabinenhydrat
Menthofuran
Menthon
Isomenthon
β-Bourbonen
Linalool
Menthylacetat
β-Caryophyllen
Neomenthol
Terpinen-4-ol
Neoisomenthol
Menthol
trans-β-Farnesen
Isomenthol
Germacren D
Piperiton
Bicyclogermacren
δ-Terpineol
α-Terpineol
Viridiflorol
0
10
20
30
40
50
60
min

1.5.2.3. Diskussion der ermittelten Werte

Einen Überblick über die bei jeder einzelnen der 3 Destillationen ermittelten Mengen an Gesamtöl bzw. von ausgesuchten Einzelkomponenten gibt Tab. 9. Zwei zusätzliche Spalten geben den daraus berechneten Mittelwert, sowie als Maß für die Streuung die relative Standardabweichung an. Bei Berechnung dieser Werte sind auch die unter C.1.3.2. ermittelten Korrekturfaktoren berücksichtigt, die in Tab. 12 nicht einbezogen wurden. Die Wahl für die ausgesuchten Einzelkomponenten, deren Gehalt in einem g Droge näher untersucht wurde, fiel auf Limonen, Menthon, β-Caryophyllen und Menthol. Limonen besitzt unter den Monoterpenkohlenwasserstoffen den größten Anteil, Menthon und Menthol sind die beiden Hauptkomponenten im Öl und β-Caryophyllen wurde als einer der Hauptvertreter der Sesquiterpene ausgewählt. Die relativen Standardabweichungen liegen zwischen 1,5 und 4,9%, womit die Streuung dieser Werte in etwa der des Gesamtöles entspricht, unabhängig davon wie hoch deren Anteil im Öl ist bzw. mit welcher Retentionszeit sie eluiert wurden. Eine ausführliche Diskussion der erhaltenen Werte erfolgt beim Vergleich mit den Ergebnissen der Kapillardestillationen (C.1.5.3.3.).

Tab. 9: Ermittelte Werte für das Gesamtöl und ausgesuchter Einzelkomponenten der Arzneibuchdestillationen von Pfefferminzblättern (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	Gehalt (µg/g)			$\bar{x}$	s_{rel}	Anteil im
	Dest. 1	Dest. 2	Dest. 3	(µg/g)	(%)	Öl (%)
Limonen	157	155	152	155	1,5	0,90
Menthon	7.926	7.982	7.647	7.852	2,3	45,80
β-Caryophyllen	156	165	150	157	4,9	0,92
Menthol	3.644	3.693	3.469	3.602	3,3	21,01
Gesamtöl	17.306	17.530	16.598	17.145	2,8	

Werden die bei den 3 Destillationen ermittelten Massenprozentgehalte durch das Volumen dividiert, das am Ende der Destillationen an der Meßskala abgelesenen wurde, ergeben sich Werte für die Dichte des Öles (Tab. 10). Sie soll beim Pfefferminzöl nach dem Arzneibuch zwischen 0,900 und 0,912 liegen. Nur Destillation 3 weicht mit einer ermittelten Dichte von 0,885g/ml etwas stärker von diesem Bereich ab.

Tab. 10: Ermittelte Volumina, Massen und Dichten des durch Arzneibuchdestillation gewonnenen Pfefferminzöles

	Dest. 1	Dest. 2	Dest. 3
Volumen	0,385 ml	0,385 ml	0,375 ml
Masse	0,346 g	0,351 g	0,332 g
Dichte	0,899 g/ml	0,911 g/ml	0,885 g/ml

1.5.3. Kapillardestillation von Pfefferminzblättern

1.5.3.1. Durchführung der Kapillardestillationen

Die Kapillardestillationen der Pfefferminzblätter erfolgten weitestgehend entsprechend den Beschreibungen zur allgemeinen Handhabung des Gerätes (C.1.1.1.) und zur Durchführung dieser Versuchsreihe (C.1.4.3.1.) und wurden mit insgesamt 7 verschiedenen Einwaagen durchgeführt, wobei jede Einwaage 3mal erfolgte. In Tab. 11 sind in der 1. Spalte die angestrebten Einwaagen und in den nachfolgenden 3 Spalten die tatsächlichen Einwaagen angegeben. Zudem enthält die Tabelle Angaben über die Auffangphase, in der sich der innere Standard befand. Konzentration und Volumen, die für die jeweilige Destillation verwendet wurden, richteten sich dabei nach der zu erwartenden Ölmenge. Hierbei wurde davon ausgegangen, daß entsprechend den Ergebnissen der Arzneibuchdestillationen bei Destillation der Pfefferminzblätter mit einem Ölgehalt von ca. 2% zu rechnen war, was z.B. bei einer Einwaage von 200mg Droge etwa 4µl Öl entspricht. Diese Menge sollte in etwa gleich der Menge an vorgelegter Standardsubstanz sein.

Tab. 11: Einwaagen sowie Konzentrationen und Volumina der Standardlösung bei den Kapillardestillationen von Pfefferminzblättern

	Einwaagen (mg)			Standard-Lösung	
	Dest. 1	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Konz.(%)**	**Vol. (ml)**
25 mg	24,6	25,5	26,2	0,25	0,200
50 mg	49,6	49,8	50,3	0,50	0,200
100 mg	101,8	99,0	99,3	1,00	0,200
150 mg	149,5	152,5	150,1	1,00	0,300
200 mg	199,6	201,9	203,8	2,00	0,200
250 mg	249,2	249,5	251,2	2,00	0,250
300 mg	299,5	300,3	300,8	2,00	0,300

Die Pflanzendroge wurde wie bei den Arzneibuchdestillationen abweichend zur Vorschrift des Arzneibuches und unter Berücksichtigung der kritischen Anmerkung im Kommentar zur Ph. Eur. 1997 in nicht zerkleinertem Zustand destilliert. Die Destillationszeit betrug jeweils 2 Stunden bei 110°C Heiz- und -2°C Kühltemperatur. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Auffangphase entsprechend den Ausführungen im Abschnitt C.1.4.3.1. mit einer Pipette abgenommen, in den 150-µl-Mikroeinsatz eines 1,5-ml-Probenfläschchens gefüllt und verschlossen. Anschließend wurde das Destillat 3mal unter Standardbedingungen gaschromatographisch analysiert (DB-Wax-Kapillare). Die erhaltenen Werte für die einzelnen Peakflächen wurden anschließend entsprechend den Ausführungen im Abschnitt C.1.4.1. in die Konzentrationsangabe Mikrogramm Substanz (bzw. Gesamtöl) pro Gramm Droge umgerechnet.

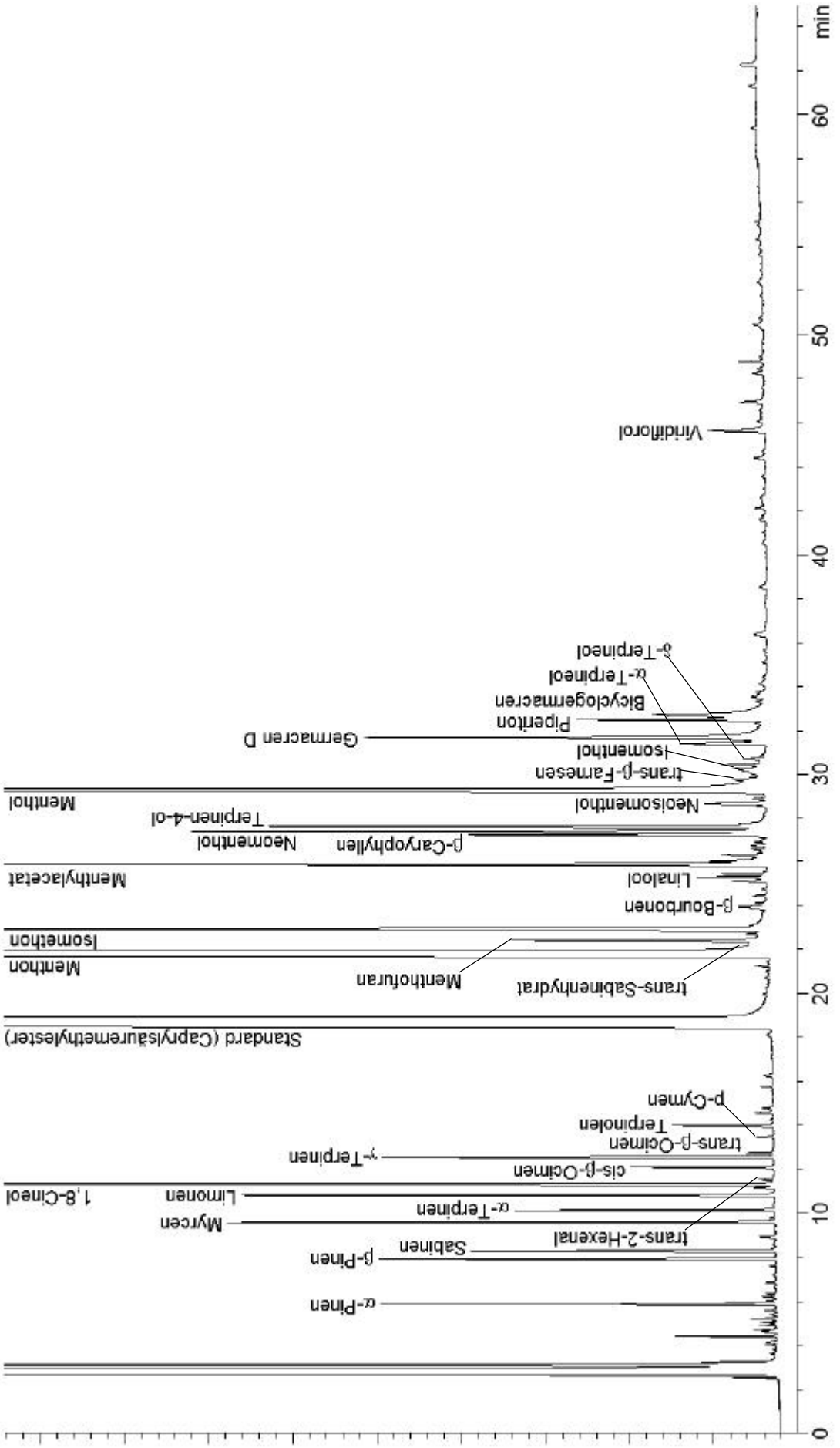
1.5.3.2. Zusammensetzung des durch Kapillardestillation gewonnenen Pfefferminzöles

Auch beim Gaschromatogramm des ätherischen Öles, das durch Kapillardestillation von 200mg Pfefferminzblättern gewonnen wurde (Abb. 12), läßt sich eine Komponentengruppe im vorderen Bereich (ca. 11,7%) aus Monoterpenkohlenwasserstoffen (inkl. 1,8-Cineol und trans-2-Hexenal), sowie eine im hinteren Bereich ab der 20. Minute erkennen, die aus oxygenierten Monoterpenen und Sesquiterpenkohlenwasserstoffen (ca. 88,3%) besteht. Zwischen beiden Gruppen liegt wiederum der Peak des zugesetzten Standards. Alle benannten Komponenten der Arzneibuchdestillation sind auch beim Destillat der Kapillardestillation detektiert worden. Auffallend ist lediglich ein sehr viel geringerer prozentualer Anteil von Linalool im Gaschromatogramm der Kapillardestillation. Eingehender werden die bei den Arzneibuch- und Kapillardestillationen erhaltenen Resultate im nachfolgenden Abschnitt vergleichend diskutiert und auf eventuelle Unterschiede untersucht.

1.5.3.3. Vergleich von Arzneibuch- und Kapillardestillaten von Pfefferminzblättern

Gegenüberstellung von je 3 Arzneibuch- und 3 Kapillardestillaten

Nachdem sich beim Vergleich der Gaschromatogramme der Pfefferminzöle, die durch Arzneibuchdestillation und Kapillardestillation gewonnen wurden (Abb. 11 und 12) kaum Unterschiede feststellen ließen, werden die genauen quantitativen Ergebnisse der beiden Destillattypen tabellarisch gegenübergestellt. In Tab. 12 sind die Mittelwerte der 3 Arzneibuchdestillationen denen der 3 Kapillardestillationen, die mit den 200-mg-Einwaagen durchgeführt wurden, gegenübergestellt.
Beim Vergleich der *µg Substanz pro g Droge* fällt auf, daß die Größenordnung bei beiden Destillattypen zwar die gleiche ist, jedoch insgesamt die Werte bei der Arzneibuchdestillation etwas höher liegen. Dies betrifft besonders die oxygenierten Verbindungen, deren Mengen bei den Arzneibuchdestillationen zum Teil deutlich höher liegen. Da diese zudem etwa 90% des Gesamtöles ausmachen, resultiert hieraus auch der wesentlich höhere Gesamtölgehalt bei den Arzneibuchdestillationen von 19.568µg/g gegenüber 15.729µg/g bei den Kapillardestillationen. Dem gegenüber sind die Mengen der Komponenten der zu etwa 10% vorkommenden Monoterpenkohlenwasserstoffe zum Teil höher bei der Kapillardestillation. Dies wird noch deutlicher, wenn die Mittelwerte der prozentualen Anteile miteinander verglichen werden. Diese liegen bei den Monoterpenkohlenwasserstoffen der Kapillardestillationen häufig wesentlich über denen der Arzneibuchdestillationen.
Der Gehalt an Linalool liegt erstaunlicherweise bei den Kapillardestillationen höher, obwohl dessen Peak im Gaschromatogramm deutlich niedriger war als in dem der Arzneibuchdestillationen. Dies liegt daran, daß die Linalool-Werte bei den 3 aufgeführten Kapillardestillationen die höchste Streuung aller Komponenten zeigten (s_{rel} = 133,4%), die sich aus den Linalool-Werten von 599, 75 und 34µg/g ergaben.


α-Pinen
Sabinen
β-Pinen
trans-2-Hexenal
Myrcen
α-Terpinen
Limonen
1,8-Cineol
cis-β-Ocimen
γ-Terpinen
trans-β-Ocimen
Terpinolen
p-Cymen
Standard (Caprylsäuremethylester)
trans-Sabinenhydrat
Menthofuran
Menthon
Isomenthon
β-Bourbonen
Linalool
Menthylacetat
β-Caryophyllen
Neomenthol
Terpinen-4-ol
Menthol
Neoisomenthol
trans-β-Farnesen
Isomenthol
Germacren D
Piperiton
Bicyclogermacren
α-Terpineol
δ-Terpineol
Viridiflorol
0
10
20
30
40
50
60
min

Tab. 12: Zusammensetzung des durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Pfefferminzöles[1] (Korrekturfaktoren nicht berücksichtigt)

			Arzneibuchdestillation			Kapillardestillation		
Peak Nr.	**Ret.-zeit**	**Komponenten**	$\bar{x}$ **(µg/g)**	$\bar{x}$ **(%)**	s_{rel} **(%)**	$\bar{x}$ **(µg/g)**	$\bar{x}$ **(%)**	s_{rel} **(%)**
1	5,90	α-Pinen	88	0,45	3,9	109	0,69	1,9
2	5,97		10	0,05	2,3	13	0,08	8,8
3	7,96	β-Pinen	122	0,62	3,1	134	0,85	2,3
4	8,33	Sabinen	93	0,47	3,4	96	0,61	8,1
5	9,62	Myrcen	192	0,98	2,1	187	1,19	11,0
6	10,18	α-Terpinen	62	0,31	3,4	89	0,57	10,6
7	10,86	Limonen	213	1,09	1,5	241	1,53	26,5
8	11,19		10	0,05	1,7	8	0,05	6,6
9	11,36	1,8-Cineol	724	3,70	3,4	703	4,47	6,8
10	12,14	cis-β-Ocimen	57	0,29	2,2	56	0,36	8,3
11	12,58	γ-Terpinen	109	0,55	3,7	148	0,94	11,1
12	12,78	trans-β-Ocimen	11	0,05	2,0	11	0,07	10,0
13	13,50	p-Cymen	9	0,05	6,3	7	0,05	64,1
14	14,03	Terpinolen	33	0,17	3,0	40	0,25	12,1
15	22,02	Menthon	9.229	47,13	2,3	7.254	46,08	7,6
16	22,47	Menthofuran	175	0,90	2,4	123	0,78	12,9
17	23,01	Isomenthon	1.006	5,14	3,0	786	5,00	6,3
18	23,96	β-Bourbonen	37	0,19	3,9	24	0,16	37,6
19	25,16		23	0,12	3,5	17	0,11	12,1
20	25,33	Linalool	133	0,68	4,7	236	1,50	133,4
21	25,48		51	0,26	3,2	30	0,19	31,5
22	25,94	Menthylacetat	777	3,97	4,4	574	3,65	5,4
23	26,04		29	0,15	2,9	29	0,18	21,0
24	26,34		46	0,24	2,6	28	0,18	22,4
25	27,24	β-Caryophyllen	233	1,19	4,9	177	1,12	20,4
26	27,41	Neomenthol	374	1,91	5,5	282	1,79	4,5
27	27,63	Terpinen-4-ol	236	1,20	9,9	231	1,46	6,4
28	28,66	Neoisomenthol	50	0,26	4,8	37	0,23	5,6
29	29,38	Menthol	4.465	22,80	3,3	3.329	21,15	7,1
30	29,77		25	0,13	13,4	21	0,13	20,2
31	30,48	δ-Terpineol	38	0,19	4,0	22	0,14	43,3
32	30,77		24	0,12	4,6	21	0,13	4,3
33	31,47	α-Terpineol	78	0,40	4,5	43	0,27	8,1
34	31,77	Germacren D	384	1,96	2,0	266	1,69	15,0
35	32,58	Piperiton	201	1,03	5,0	105	0,67	15,1
36	32,81	Bicyclogermacren	136	0,69	5,4	183	1,17	53,4
37	45,67	Viridiflorol	45	0,23	2,8	41	0,26	15,2
38	46,98		16	0,08	4,5	18	0,11	10,2
39	48,81		22	0,11	5,3	15	0,09	11,5
		Gesamtöl	**19.568**	**99,99**	**2,8**	**15.729**	**100,03**	**4,8**

[1] $\bar{x}$ gibt jeweils den Mittelwert der Ergebnisse aus 3 Arzneibuch-, sowie den 3 Kapillardestillationen der 200-mg-Einwaagen an; (µg/g) = µg Substanz pro g Droge ; s_{rel} = relative Standardabweichung

Betrachtet man die Streuwerte alle Komponenten der Tab. 12, so erkennt man, daß die relative Standardabweichung bei den Arzneibuchdestillationen im Durchschnitt deutlich niedriger liegen (meist zwischen 2 und 6%). Lediglich im hinteren Bereich sind mit Terpinen-4-ol und einer unbekannten Substanz – die beide jedoch nur einen geringen Anteil ausmachen (1,20% bzw. 0,13%) – zwei Komponenten zu finden, deren relative Standardabweichung höher liegt (9,9 bzw. 13,4%). Bei den Kapillardestillationen reichen die relativen Standardabweichungen hingegen bei 32 der 39 Verbindungen bis 23%. Noch größere Streuwerte besitzen Limonen (26,5%), eine Unbekannte bei 25,48min (31,5%), β-Bourbonen (37,6%), δ-Terpineol (43,3%), Bicyclogermacren (53,4%), p-Cymen (64,1%) und das bereits erwähnte Linalool (133,4%). Da diese Komponenten jedoch ebenfalls nur einen geringen Anteil am Gesamtöl ausmachen (insgesamt 4,73%), liegt der Streuwert für das Gesamtöl der Kapillardestillationen bei erstaunlich guten 4,8%, und damit nur wenig über dem der Arzneibuchdestillationen (2,8%).

Vergleich der durch Kapillardestillation und Arzneibuchdestillation ermittelten Ölgehalte

In Tab. 13 sind die bei allen durchgeführten Kapillardestillationen ermittelten Mengen Gesamtöl, die in einem Gramm Droge enthalten sind, detailliert aufgeführt und den Werten der Arzneibuchdestillationen gegenübergestellt. Die Werte der Kapillardestillationen zeigen dabei eine erstaunliche Konstanz, vor allem wenn die aus 3 Destillationen einer Einwaage gebildeten Mittelwerte betrachtet werden. Lediglich der Mittelwert der kleinsten Einwaage (25mg) weicht mit 15.751µg/g etwas stärker von den übrigen ab. Diese reichen von 13.780µg/g bis 14.574µg/g, liegen jedoch deutlich unter denen, die für die Arzneibuchdestillationen ermittelt wurden ($\bar{x}$ = 17.145µg/g). Mögliche Ursachen hierfür könnten die unterschiedlichen Destillationsprinzipien und verschiedene Weiterverarbeitung des Destillats sowie die höhere Wasserlöslichkeit der in großen Anteilen vorliegenden oxygenierten Verbindungen sein. Wird der Mittelwert der Arzneibuchdestillationen in Relation zum Mittelwert der Kapillardestillationen der Einwaagen 100-300mg (14.243µg/g; Tab. 15) gesetzt, so ergibt sich ein Verhältnis von 1,204 zu 1. Will man den Gesamtölgehalt von Pfefferminzblättern durch Kapillardestillation bestimmen, so wäre es angebracht, diesen Korrekturfaktor zusätzlich zu berücksichtigen.
Betrachtet man die dreifach durchgeführten Kapillardestillationen einer bestimmten Einwaage, so liegen die relativen Standardabweichungen bei den Einwaagen zwischen 100 und 300mg bei 2,0 bis 8,3%. Lediglich bei den beiden kleinsten Einwaagen von 25 und 50mg ist sie mit 12,1 bzw. 9,7% etwas höher. Die Größe der Einwaage hat demnach zumindest bei Einwaagen ab 100mg keine signifikante Auswirkung auf die Streuung der Werte. Diese reichen jedoch nicht an die der Arzneibuchdestillationen heran (2,8%), die insgesamt die konstanteren Werte liefert.

Tab. 13: Durch Kapillardestillation erhaltene Ölausbeuten von Pfefferminzblättern (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	Ölgehalt (µg/g)			$\bar{x}$	s_{rel}
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**(µg/g)**	**(%)**
AB: 20 g	17.306	17.530	16.598	17.145	2,8
300 mg	14.482	15.483	13.296	14.420	7,6
250 mg	13.177	15.279	15.267	14.574	8,3
200 mg	13.514	13.293	14.534	13.780	4,8
150 mg	14.842	13.246	14.947	14.345	6,6
100 mg	13.790	14.149	14.349	14.096	2,0
50 mg	15.950	13.341	13.794	14.362	9,7
25 mg	17.103	16.576	13.573	15.751	12,1

Vergleich der durch Kapillardestillation und Arzneibuchdestillation ermittelten Gehalte ausgesuchter Einzelkomponenten

Im folgenden sollen – entsprechend dem Vergleich der Gesamtölgehalte des vorherigen Abschnitts – die bei allen durchgeführten Kapillardestillationen ermittelten Gehalte ausgesuchter Einzelkomponenten pro Gramm Droge mit denen der Arzneibuchdestillationen verglichen werden. In Tab. 14 sind neben den Werten der Kapillardestillationen zum Vergleich auch die entsprechenden Resultate der 3 Arzneibuchdestillationen aufgeführt. Die ausgesuchten Komponenten sind wie bei den Arzneibuchdestillationen Limonen, Menthon, β-Caryophyllen und Menthol.
Vergleicht man die Gehaltswerte in den Kapillardestillaten mit denen der Arzneibuchdestillationen, so bestätigt sich die Tendenz, die sich bei Interpretation von Tab. 12 zeigte. Die Werte für Limonen in den Kapillardestillaten liegen im Bereich der Arzneibuchdestillationen. Bei den übrigen drei Substanzen sind sie hingegen deutlich niedriger, was bei den oxygenierten Verbindungen Menthon und Menthol eventuell mit einer höheren Wasserlöslichkeit zu erklären ist. Doch liegen auch die Werte für β-Caryophyllen deutlich unter denen der Arzneibuchdestillationen.
Während die Werte der Gesamtölgehalte der Kapillardestillationen noch relativ konstant waren, zeigen sich bei der Auswertung der Einzelkomponenten zum Teil große Streuungen. Die relative Standardabweichung der 4 Komponenten zeigten bei den Arzneibuchdestillationen ähnlich gute Werte (1,5 bis 4,9%) wie bei der Auswertung des Gesamtöles. Bei den Kapillardestillationen sind die Streuwerte der Einzelkomponenten hingegen deutlich erhöht, reichen bis 39,7% (β-Caryophyllen bei der 300-mg-Einwaage) und zeigen auch nicht mehr die Konstanz wie bei der Bestimmung des Gesamtölgehaltes. Die Streuung scheint hierbei mit dem prozentualen Gehalt der jeweiligen Komponente zu korrelieren. Relativ konstante Werte werden bei den Hauptkomponenten Menthol und Menthon erreicht. Bei Limonen (mit einem Gehalt von ca. 1% am Gesamtöl) treten deutlich größere Schwankungen auf und bei β-Caryophyllen (ca. 0,8% des Gesamtöles) kann aufgrund der immensen Streuung bestenfalls noch die Größenordnung dessen Gehaltes durch Kapillardestillation bestimmt werden.

Tab. 14: Gehalte ausgewählter Einzelkomponenten des Pfefferminzöles (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	Limonen (µg/g)			$\bar{x}$	s_{rel}	Anteil im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl (%)**
AB: 20 g	157	155	152	155	1,5	0,90
300 mg	143	152	154	150	3,8	1,04
250 mg	130	148	164	147	11,4	1,01
200 mg	138	227	160	175	26,5	1,27
150 mg	165	117	147	143	16,7	1,00
100 mg	149	155	148	151	2,5	1,07
50 mg	183	156	129	156	17,4	1,09
25 mg	159	195	118	157	24,3	1,00

	Menthon (µg/g)			$\bar{x}$	s_{rel}	Anteil im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl (%)**
AB: 20 g	7.926	7.982	7.647	7.852	2,3	45,80
300 mg	6.359	7.248	6.111	6.573	9,1	45,58
250 mg	5.824	6.638	6.626	6.363	7,3	43,66
200 mg	5.978	5.828	6.708	6.171	7,6	44,78
150 mg	6.341	5.039	6.544	5.975	13,7	41,65
100 mg	5.785	6.299	6.182	6.088	4,4	43,19
50 mg	6.882	4.840	5.973	5.898	17,3	41,07
25 mg	5.747	6.254	5.182	5.728	9,4	36,36

	β-Caryophyllen (µg/g)			$\bar{x}$	s_{rel}	Anteil im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl (%)**
AB: 20 g	156	165	150	157	4,9	0,92
300 mg	62	118	148	109	39,7	0,76
250 mg	89	100	116	102	13,6	0,70
200 mg	100	147	111	119	20,4	0,87
150 mg	124	85	88	99	22,0	0,69
100 mg	129	94	74	99	28,6	0,70
50 mg	152	157	104	138	21,3	0,96
25 mg	124	133	103	120	12,6	0,76

Fortsetzung Tab. 14

	Menthol (µg/g)			$\bar{x}$	s_{rel}	Anteil im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl (%)**
AB: 20 g	3.644	3.693	3.469	3.602	3,3	21,01
300 mg	3.046	2.945	2.249	2.747	15,8	19,05
250 mg	2.991	3.311	3.037	3.113	5,6	21,36
200 mg	2.567	2.586	2.905	2.686	7,1	19,49
150 mg	2.778	2.949	2.748	2.825	3,8	19,69
100 mg	2.545	2.580	2.653	2.593	2,1	18,39
50 mg	2.688	3.052	2.444	2.728	11,2	19,00
25 mg	4.327	3.308	2.737	3.457	23,3	21,95

Zusammenfassung des Destillatvergleiches

In Tab. 15 sind die Mittelwerte der Kapillardestillationen den Werten der Arzneibuchdestillationen gegenübergestellt. Bei den Kapillardestillationen wurde zusätzlich neben einer Spalte, die alle Werte der 21 Destillationen berücksichtigt, eine Spalte erstellt, die nur die Werte der Einwaagen von 100-300mg umfaßt. Diese Unterteilung wurde vorgenommen, um die Auswirkung zu erkennen, wenn die Werte der beiden kleinsten Einwaagen, die die größte Streuung zeigten, nicht mit einbezogen werden. Auch in diesem Fall stehen noch immerhin 15 Werte zur Verfügung, aus denen Mittelwert und relative Standardabweichung berechnet worden sind. Aber auch durch diese höhere Anzahl an Werten und die Nichtberücksichtigung der kleinen Einwaagen werden nicht die niedrigen Streuwerte der Arzneibuchdestillationen erreicht.

Tab. 15: Vergleich der Mittelwerte unterschiedlicher Wasserdampfdestillationen von Pfefferminzblättern (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	Arzneibuch-destillation		Kapillardestillation			
			alle Werte		100-300 mg	
	$\bar{x}$ (µg/g)	s_{rel} (%)	$\bar{x}$ (µg/g)	s_{rel} (%)	$\bar{x}$ (µg/g)	s_{rel} (%)
Gesamtöl	17.145	2,8	14.475	7,9	14.243	5,7
Limonen	155	1,5	154	16,2	153	15,6
Menthon	7.852	2,3	6.114	9,8	6.234	8,3
β-Caryophyllen	157	4,9	112	23,4	106	23,7
Menthol	3.602	3,3	2.878	14,9	2.793	9,6

1.5.3.4. Versuch zur Erhöhung der Ölausbeute durch Kochsalzzusatz

Die einzelnen Komponenten des ätherischen Öles befinden sich im Auffanggefäß des MicroDistillers im Gleichgewicht zwischen der organischen Vorlage n-Heptan und dem während der Wasserdampfdestillation in relativ großen Mengen übergehenden Wasser. Dieses Gleichgewicht wird vor allem durch die Polarität der jeweiligen Komponente bestimmt. So werden apolare Kohlenwasserstoffe nur in sehr geringen Mengen in die wäßrige Phase übertreten. Je polarer die Verbindung jedoch ist, um so eher verschiebt sich der Verteilungskoeffizient zugunsten der wäßrigen Phase. Hinzu kommt, daß am Ende einer 2stündigen Destillation das Volumen des Wassers (ca. 10ml) etwa 50mal größer ist als das der organischen Vorlage (0,2ml). Die Wasserlöslichkeit kann jedoch herabgesetzt werden, wenn dem Wasser Salze in hoher Konzentration zugesetzt werden. Dieser Aussalzeffekt von starken Elektrolyten auf nichtionogene Substanzen ergibt sich aus dem Bestreben der Ionen, die Moleküle des Lösungsmittels durch Solvatation zu binden [NEUMÜLLER, 1988].
Wird zu Beginn der Kapillardestillation in das Auffanggefäß z.B. Kochsalz in hoher Konzentration zugegeben, so ist zu erwarten, daß sich polare Verbindungen – hierbei vor allem hydroxylierte Terpene – vermehrt im vorgelegten n-Heptan anreichern. Da das gewonnene Pfefferminzöl zu einem großen Teil aus oxygenierten Komponenten besteht (80-90%), eignet es sich besonders gut, um den Einfluß dieses Aussalzeffektes zu überprüfen. Die Salzmenge, die zu Beginn in das Auffanggefäß gegeben wird, orientiert sich an dessen Sättigungskonzentration in Wasser. Diese liegt bei wäßriger NaCl-Lösung bei 35,5% (0°C) bzw. 35,8°C (20°C)[1]. Da bis zum Ende einer 2stündigen Destillation etwa 10ml Wasser in das Auffanggefäß übergehen, ergibt sich eine Kochsalzmenge von etwa 3,6g, die zu Destillationsbeginn in das Auffanggefäß gegeben werden muß, um nach Abschluß der Destillation eine gesättigte Kochsalzlösung zu erhalten.
Destilliert wurde nach dem gleichen Schema wie bei den vorangegangenen Versuchsreihen. Es wurden bei je 200mg Drogeneinwaage und Vorlage von je 200µl 2%iger Standardlösung (Caprylsäuremethylester) jeweils 6 Kapillardestillationen mit Salzzusatz und 6 ohne Salzzusatz durchgeführt. Aus den Ergebnissen der anschließenden GC-Analysen wurden jeweils die Mittelwerte und die resultierenden relativen Standardabweichungen berechnet. Außerdem wurde die Auswirkung des Salzzusatzes bestimmt, indem der prozentuale Gewinn bzw. Verlust gegenüber Destillationen ohne Salz berechnet wurde.
Die Ergebnisse finden sich in den Tab. 16 a) bis c) wieder, in denen die Kohlenwasserstoffe (inkl. 1,8-Cineol) und die oxygenierten Verbindungen separat aufgeführt sind. Tab. 16 c) gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse. Auf die Ausbeute an apolaren Monoterpenkohlenwasserstoffen hatte der Salzzusatz keinen steigernden Einfluß, die Werte liegen sogar meist niedriger als bei Destillationen ohne Salz, denn insgesamt wurden bei Salzzusatz nur noch 1.910 statt 1.945µg/g registriert. Lediglich der Anteil an Bicyclogermacren wurde durch Salzzusatz gesteigert (um 35% !). Diese Substanz machte jedoch nur 0,88% am Gesamtöl aus.
Bei den oxygenierten Verbindungen ließ sich hingegen bei Salzzusatz eine Steigerung der Ausbeute um 4,9% von 13.849µg/g auf 14.534µg/g feststellen. Dies betraf jedoch nicht alle oxygenierten Komponenten, sondern in erster Linie die hydroxylierten Verbindungen, wie z.B. Menthol, Linalool und α-Terpineol. Da die sauerstoffhaltigen Komponenten den bei weitem größten Teil des Öles ausmachten (ca. 84%),

[1] Die Temperatur hat somit zumindest in diesem Bereich nur geringen Einfluß auf die Sättigungskonzentration.

nahm auch die Ölausbeute zu und stieg um 4,9%. Erstaunlicherweise wurden von der Hauptkomponente Menthon (ca. 45% des Gesamtöles) im Mittel 1,6% weniger registriert, wenn Salz in das Auffanggefäß gegeben wurde. Wird Menthon in der Tabelle der oxygenierten Verbindungen nicht berücksichtigt, so steigert sich die Ausbeute dieser Gruppe immerhin um 12,6% statt nur um 4,9%.
Insgesamt muß jedoch festgestellt werden, daß durch den Salzzusatz zwar eine Steigerung der Ölausbeute – bedingt durch einen leichten Anstieg bei der Gewinnung oxygenierter Verbindungen – zu verzeichnen ist, daß dieser Effekt jedoch geringer als erwartet ausfiel.

Tab. 16: Einfluß des Kochsalzzusatzes auf die Ausbeute einzelner Ölkomponenten und des Gesamtöles[1] (Korrekturfaktoren nicht berücksichtigt)

a) Kohlenwasserstoffe

			ohne Salz			mit Salz			
Peak-Nr.	**Ret.-zeit**	**Komponenten**	$\bar{x}$ **(µg/g)**	$\bar{x}$ **(%)**	s_{rel} **(%)**	$\bar{x}$ **(µg/g)**	$\bar{x}$ **(%)**	s_{rel} **(%)**	**Auswirkung (%)**
1	5,74	α-Pinen	85	0,52	18,7	71	0,41	9,8	-16,8
2	7,81	β-Pinen	109	0,66	18,0	92	0,53	10,3	-15,8
3	8,18	Sabinen	63	0,38	17,8	54	0,31	10,6	-13,8
4	9,49	Myrcen	87	0,53	18,0	74	0,43	10,1	-15,0
5	10,05	α-Terpinen	67	0,41	13,5	63	0,36	7,8	-6,7
6	10,73	Limonen	119	0,72	11,3	107	0,62	9,5	-10,2
7	11,18	1,8-Cineol	646	3,92	15,8	642	3,72	9,8	-0,6
8	12,04	cis-β-Ocimen	21	0,13	14,9	17	0,10	19,5	-18,4
9	12,47	γ-Terpinen	118	0,72	12,1	112	0,65	8,6	-4,7
10	13,93	Terpinolen	29	0,17	12,7	27	0,15	9,0	-6,3
11	27,10	β-Caryophyllen	213	1,29	11,5	207	1,20	11,8	-2,5
12	31,60	Germacren D	244	1,48	15,2	249	1,44	15,8	1,8
13	32,59	Bicyclogermacren	145	0,88	4,5	196	1,13	19,6	35,0
		Gesamt	**1.945**	**11,82**	**11,0**	**1.910**	**11,06**	**10,0**	**-1,8**

[1] $\bar{x}$ (µg/g) = Mittelwert aus je 6 Kapillardestillationen (µg Substanz / g Droge); $\bar{x}$ (%) = Mittelwert aus je 6 Kapillardestillationen (prozentualer Anteil am Gesamtöl); s_{rel} (%) = relative Standardabweichung; Auswirkung (%) = Gewinn bzw. Verlust bei Salzzusatz
Die Gruppe der Kohlenwasserstoffe beinhaltet aufgrund der geringen Polarität auch den Monoterpenether 1,8-Cineol.

Fortsetzung Tab. 16

b) Oxygenierte Verbindungen

			ohne Salz			mit Salz			
Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	$\bar{x}$ (µg/g)	$\bar{x}$ (%)	s_{rel} (%)	$\bar{x}$ (µg/g)	$\bar{x}$ (%)	s_{rel} (%)	Auswirkung (%)
1	21,76	Menthon	7.470	45,40	13,3	7.354	42,59	10,0	-1,6
2	22,34	Menthofuran	63	0,38	14,4	69	0,40	16,9	9,5
3	22,80	Isomenthon	1.194	7,25	8,3	1.224	7,09	6,7	2,5
4	25,16	Linalool	55	0,33	9,4	77	0,44	30,7	40,0
5	25,77	Menthylacetat	760	4,62	11,0	717	4,15	12,0	-5,6
6	27,24	Neomenthol	329	2,00	8,0	344	1,99	6,2	4,5
7	27,44	Terpinen-4-ol	223	1,35	7,7	302	1,75	10,5	35,6
8	29,17	Menthol	3.641	22,12	5,4	4.239	24,55	7,3	16,4
9	31,27	α-Terpineol	39	0,24	9,6	69	0,40	10,6	75,2
10	32,17	Piperiton	26	0,16	12,2	87	0,51	13,3	232,5
11	45,44	Viridiflorol	49	0,30	12,1	52	0,30	11,0	6,7
		Gesamt	**13.849**	**84,16**	**8,9**	**14.534**	**84,18**	**7,4**	**4,9**

c) Gesamtbetrachtung

	ohne Salz			mit Salz			
	$\bar{x}$ (µg/g)	$\bar{x}$ (%)	s_{rel} (%)	$\bar{x}$ (µg/g)	$\bar{x}$ (%)	s_{rel} (%)	Auswirkung (%)
Kohlenwasserstoffe	1.945	11,82	11,0	1.910	11,06	10,0	-1,8
Ox. Verbindungen	13.849	84,16	8,9	14.534	84,18	7,4	4,9
Sonstige	662	4,03	5,1	822	4,76	7,1	24,2
Gesamtöl	**16.456**	**100,00**	**8,9**	**17.266**	**100,00**	**7,5**	**4,9**

1.5.3.5. Untersuchung des Destillationsverlaufes bei Kapillardestillation von Pfefferminzblättern

Basis für die Untersuchung des Destillationsverlaufes bildeten die unter C.1.4.3.3. gemachten Ausführungen zur allgemeinen Versuchsdurchführung. Bei Pfefferminzblättern wurden dabei 200mg Droge über einen Gesamtdestillationszeitraum von 120 Minuten untersucht. Diese Einwaage erwies sich nach den bisherigen Ergebnissen als die günstigste, da sich zum einen die Streuwerte nicht signifikant durch weitere Erhöhung der Einwaage erniedrigen ließen und zum anderen noch mit einem Volumen der Auffangphase von 200µl gearbeitet werden konnte. Vorversuche hatten ergeben, daß eine Destillation über 120 Minuten hinaus bei Pfefferminzblättern keinen weiteren Ölgewinn erbrachten. Es wurde nach 15, 30, 60 und 120 Minuten das Auffanggefäß ausgetauscht, die organische Phase mit dem darin befindlichen inneren Standard und dem im jeweiligen Zeitintervall destillierten Öl abgenommen und auf

der DB-Wax-Kapillare gaschromatographisch analysiert. In Tab. 17 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Die Berechnung der Gesamtölmenge durch Addition der Ölmengen aller Intervalle ergab unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors für Pfefferminzöl 16.211µg/g.
Das Öl befindet sich bei den Pfefferminzblättern vorwiegend in Drüsenschuppen und ist aufgrund des Fehlens stärkerer Diffusionsbarrieren dementsprechend leicht und vor allem schnell durch Wasserdampfdestillation zu gewinnen. Die Tabelle läßt erkennen, daß bereits nach 15 Minuten fast 95% des nach 120 Minuten erfaßten Gesamtöles in das Auffanggefäß übergegangen sind. Nach 30 Minuten steigt dieser Anteil auf fast 99%, womit die Destillation zu diesem Zeitpunkt bereits praktisch abgeschlossen ist. Die beiden einzigen Komponenten, die noch zwischen der 30. und 120. Minute registriert wurden sind β-Caryophyllen und Germacren D. Hierbei handelt es sich um die beiden Komponenten mit dem höchsten Anteil (0,99 bzw. 1,51%) unter den nur in geringen Mengen vorkommenden Sesquiterpenen. Da sie ein relativ hohes Molekulargewicht und keine polaren funktionellen Gruppen besitzen, ist ihre Diffusionsgeschwindigkeit herabgesetzt. Die beiden anderen Sesquiterpene Bicyclogermacren (0,34%) und Viridiflorol (0,16%) lagen anscheinend schon in zu geringer Konzentration vor, als daß sie auch in den beiden letzten Zeitintervallen registriert werden konnten. Aber dennoch gehören auch diese beiden Substanzen trotz geringen Anteils am Gesamtöl zu den ca. 50% Einzelkomponenten, die auch noch nach 15 Minuten Destillationszeit nachgewiesen werden konnten. Bei den Monoterpenen, die ca. 97% der registrierten Einzelkomponenten ausmachten, läßt sich die Tendenz erkennen, daß die Monoterpenkohlenwasserstoffe trotz ihres relativ geringen Anteils zumeist auch noch zwischen der 15. und 30. Minute übergehen und registriert werden können, während sauerstoffhaltige Monoterpene entweder schon zu einem sehr hohen Prozentsatz im ersten Zeitintervall registriert werden oder gar nicht mehr im zweiten Messungsintervall auftauchen. So sind die beiden Hauptkomponenten Menthon (51,75%) und Menthol (20,19%) nach 15 Minuten schon zu 99 bzw. 95% in die Auffangphase übergegangen.
Ein weiterer Grund, warum Monoterpenkohlenwasserstoffe auch noch in sehr kleinen Mengen zu späteren Destillationszeiten registriert werden, liegt sicher in ihrem kleinen Retentionszeiten. Durch die relativ frühe Elution sind ihre Peaks weniger breit, dafür jedoch höher als bei vergleichbaren Mengen später eluierter Peaks. Dadurch erreichen sie eher den Schwellenwert für die Mindestpeakhöhe des GC-Integrators.

Tab. 17: Destillationsverlauf bei Kapillardestillation von Pfefferminzblättern[1]
(Korrekturfaktoren nicht berücksichtigt)

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Substanzmenge (%) 15 min	30 min	60 min	120 min	Anteil im Öl (%)
1	5,85	α-Pinen	72	100			0,64
2	5,92		100				0,06
3	7,89	β-Pinen	80	100			0,86
4	8,26	Sabinen	87	100			0,64

[1] Die Rubrik *Substanzmenge (%)* gibt an, wieviel Prozent der Einzelkomponente insgesamt bis zu dem jeweiligen Destillationsintervall überdestilliert sind. Die nachfolgende Prozentzahl einer Zeile schließt die Anteile der vorherigen Intervalle mit ein, so daß sich für das Intervall, in dem die Substanz zuletzt registriert wurde und wo dessen Destillation praktisch abgeschlossen ist, immer 100% ergeben.

Fortsetzung Tab. 17

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Substanzmenge (%) 15 min	30 min	60 min	120 min	Anteil im Öl (%)
5	9,54	Myrcen	79	100			1,13
6	10,10	α-Terpinen	87	100			0,50
7	10,78	Limonen	81	100			1,18
8	11,11		100				0,04
9	11,29	1,8-Cineol	100				4,41
10	12,06	trans-2-Hexenal	76	100			0,30
11	12,50	cis-β-Ocimen	86	100			0,84
12	12,69	γ-Terpinen	100				0,04
13	13,41	trans-β-Ocimen	100				0,07
14	13,94	p-Cymen	100				0,19
15	14,52	Terpinolen	100				0,06
16	21,89	Menthon	99	100			51,75
17	22,34	Menthofuran	100				0,62
18	22,88	Isomenthon	97	100			5,28
19	25,04		100				0,10
20	25,22	Linalool	100				0,60
21	25,39		100				0,18
22	25,81	Menthylacetat	81	100			3,06
23	25,94		100				0,16
24	26,24		100				0,15
25	27,12	β-Caryophyllen	27	52	75	100	0,99
26	27,31	Neomenthol	100				1,62
27	27,53	Terpinen-4-ol	90	100			1,32
28	28,56	Neoisomenthol	100				0,18
29	29,24	Menthol	95	100			20,19
30	29,65		100				0,14
31	30,37	δ-Terpineol	100				0,08
32	31,37	α-Terpineol	100				0,20
33	31,48		100				0,06
34	31,65	Germacren D	25	57	80	100	1,51
35	32,47	Piperiton	100				0,32
36	32,70	Bicyclogermacren	71	100			0,34
37	45,61	Viridiflorol	51	100			0,16
		% Öl pro Intervall	**94,4**	**4,5**	**0,6**	**0,5**	
		% Gesamtöl	**94,4**	**98,9**	**99,5**	**100,0**	

1.6. Rosmarinblätter

1.6.1. Beschreibung der Droge Rosmarinblätter

Rosmarinblätter (Folia Rosmarini) sind die während und nach der Blüte gesammelten, schonend getrockneten Laubblätter von Rosmarinus officinalis L. (Lamiaceae), einem immergrünen, 1-2m hohen Kleinstrauch der Mittelmeerregion. Die 1 bis 3cm langen und 2 bis 4mm breiten Blätter sind schmallanzettlich, ungestielt, ledrig und brüchig, ihr Rand ist nach unten umgerollt. Die Oberseite junger Blätter zeigt Büschelhaare. Alte Blätter sind auf der Oberseite kahl, runzelig und durch die eingesenkte Mittelrippe gefurcht, diese springt auf der dicht weißbehaarten Unterseite stark vor. Rosmarinblätter sollten mindestens 1,2 Prozent (V/m) ätherisches Öl enthalten. Es befindet sich wie bei der Pfefferminze vorwiegend in Drüsenschuppen [DAC 98].
Rosmarinöl ist eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, mit einer Dichte von 0,895 bis 0,915, von campherartigem Geruch und würzig bitterem Geschmack. Die Zusammensetzung des Rosmarinöles ist im einzelnen stark von der verarbeiteten Wild- bzw. Kulturform, von der Erntezeit und anderen Faktoren abhängig. Es besteht zum überwiegenden Teil aus Monoterpenen. Das Verhältnis der einzelnen Verbindungen zueinander kann je nach Kultivar oder Chemotyp, aber auch je nach Entwicklungsstadium beträchtlich variieren [TUCKER, MACIARELLO, 1986]. Wesentliche Bestandteile des Rosmarinöles sind entsprechend der Arzneibuchmonographie zum Rosmarinöl 1,8-Cineol (15 bis über 30%), Borneol (10-15%), Bornylacetat (5-10%), Camphen (ca. 8%) und α-Pinen (ca. 10%). Ferner sind noch kleinere Anteile Campher und Linalool sowie Spuren an Sesquiterpenen zu erwähnen [KOMMENTAR ZUR PH. EUR. 1997; FORMÁÈEK, KUBECZKA, 1982]. Außerdem enthalten Rosmarinblätter neben dem ätherischen Öl noch u.a. Flavonoide, Diterpenbitterstoffe, Triterpensäuren und den nach ihnen benannten Lamiaceen-Gerbstoff Rosmarinsäure [WICHTL, 1989].
Angewendet wird Rosmarinöl hauptsächlich äußerlich als Hautreizmittel bei Muskelschmerzen in Form von Einreibungen und Badezusätzen [WICHTL, 1989].

1.6.2. Arzneibuchdestillation von Rosmarinblättern

1.6.2.1. Durchführung der Arzneibuchdestillationen

Die Destillationen mit der Apparatur des Arzneibuches erfolgten wiederum entsprechend den Ausführungen des Abschnitts C.1.4.2., die auf der Vorschrift des Europäischen Arzneibuches *2.8.12 Gehaltsbestimmung des ätherischen Öles in Drogen* beruhen [PH. EUR. 1999]. Auf die Hilfsphase Xylol wurde aufgrund der im Abschnitt C.1.2.2. genannten Gründe verzichtet. Entsprechend der Monographie der Rosmarinblätter erfolgten die Arzneibuchdestillationen mit 10,0g Droge und 250ml Wasser als Destillationsflüssigkeit in einem 500-ml-Rundkolben. Die Destillation dauerte 2 Stunden bei einer Destillationsgeschwindigkeit von 2 bis 3ml pro Minute [DAC 98]. 10 Minuten nach Beendigung der Destillation wurde das Volumen des gewonnenen

ätherischen Öles im Meßrohr abgelesen, die etwa 150µl quantitativ unter Nachspülen mit n-Heptan in einem 10-ml-Meßkolben aufgefangen, mit 1,5ml 10%iger Standardlösung (Caprylsäuremethylester) versetzt und auf 10,0ml aufgefüllt. Damit lag eine Lösung vor, die etwa 1,5% Rosmarinöl und 1,5% Standard enthielt. Die Arzneibuchdestillationen des Rosmarinblätter wurden insgesamt 5mal durchgeführt.
Von den fertigen Lösungen wurden jeweils 2µl unter den im Abschnitt C.1.4.1. beschriebenen GC-Standardbedingungen auf einer DB-Wax-Kapillare (Temperaturprogramm 46-220°C, 3°C/min, danach isotherm) 3mal gaschromatographisch analysiert. Aus den hierdurch erhaltenen Meßwerten (C.1.4.1.) wurden schließlich die Mittelwerte der 3fach Analyse eines Destillats gebildet und diese in die Konzentrationsangabe Mikrogramm Substanz (bzw. Gesamtöl) pro Gramm Droge umgerechnet.

1.6.2.2. Zusammensetzung des durch Arzneibuchdestillation gewonnenen Rosmarinöles

Im Gaschromatogramm des Rosmarinöles (Abb. 13) lassen sich wie beim Pfefferminzöl 2 Gruppen von Substanzpeaks erkennen, zwischen denen der zugesetzte Standard liegt. Jedoch verhalten sich beim Rosmarinöl die prozentualen Anteile der beiden Gruppen in einem anderen Verhältnis als beim Pfefferminzöl. Die 1. Gruppe reicht bis etwa 14 Minuten bis zur Elution des Terpinolens und besteht aus Monoterpenkohlenwasserstoffen sowie dem Monoterpenether 1,8-Cineol. Diese Komponentengruppe macht etwa 57% des Gesamtöles aus, wobei die Hauptanteile auf 1,8-Cineol (22,3%) und α-Pinen (14,6%) entfallen. Quantitativ bedeutsam sind außerdem noch Camphen (6,4%), Limonen (3,7%), Myrcen (3,0%), p-Cymen (2,1%) und trans-β-Ocimen (1,1%). Nachgewiesen wurden ferner noch einige Monoterpenkohlenwasserstoffe, deren prozentualer Anteil unter 1% liegt, wie z.B. Tricyclen, β-Pinen, Sabinen, 3-Caren, α-Phellandren, α-Terpinen, cis-β-Ocimen, γ-Terpinen und Terpinolen. Genaueren Aufschluß über die prozentualen Anteile der Einzelkomponenten im Öl gibt Tab. 21.
Bei der 2. Komponentengruppe, deren Anteil bei ca. 43% liegt und deren Komponenten nach der Standardsubstanz eluiert werden, handelt es sich vor allem um oxygenierte Monoterpene (31,8%), deren Anteil in erster Linie durch den hohen Gehalt an Campher (24,3%) bestimmt wird[1]. Weitere sauerstoffhaltige Monoterpene sind Borneol (4,8%), Verbenon (2,8%), α-Terpineol (1,9%), Bornylacetat (1,3%), Linalool (1,1%), Terpinen-4-ol (0,7%) und Isoborneol (0,3%). Zur 2. Gruppe zählen auch die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, die jedoch lediglich etwa 1% des Gesamtöles ausmachen und sich auf β-Caryophyllen (0,7%) und α-Humulen (0,3%) verteilen.

[1] Dieser hohe Camphergehalt widerspricht den Beschreibungen des Arzneibuches in der Monographie zum Rosmarinöl, in der von lediglich kleinen Anteilen an Campher gesprochen wird [KOMMENTAR ZUR PH. EUR. 1997].

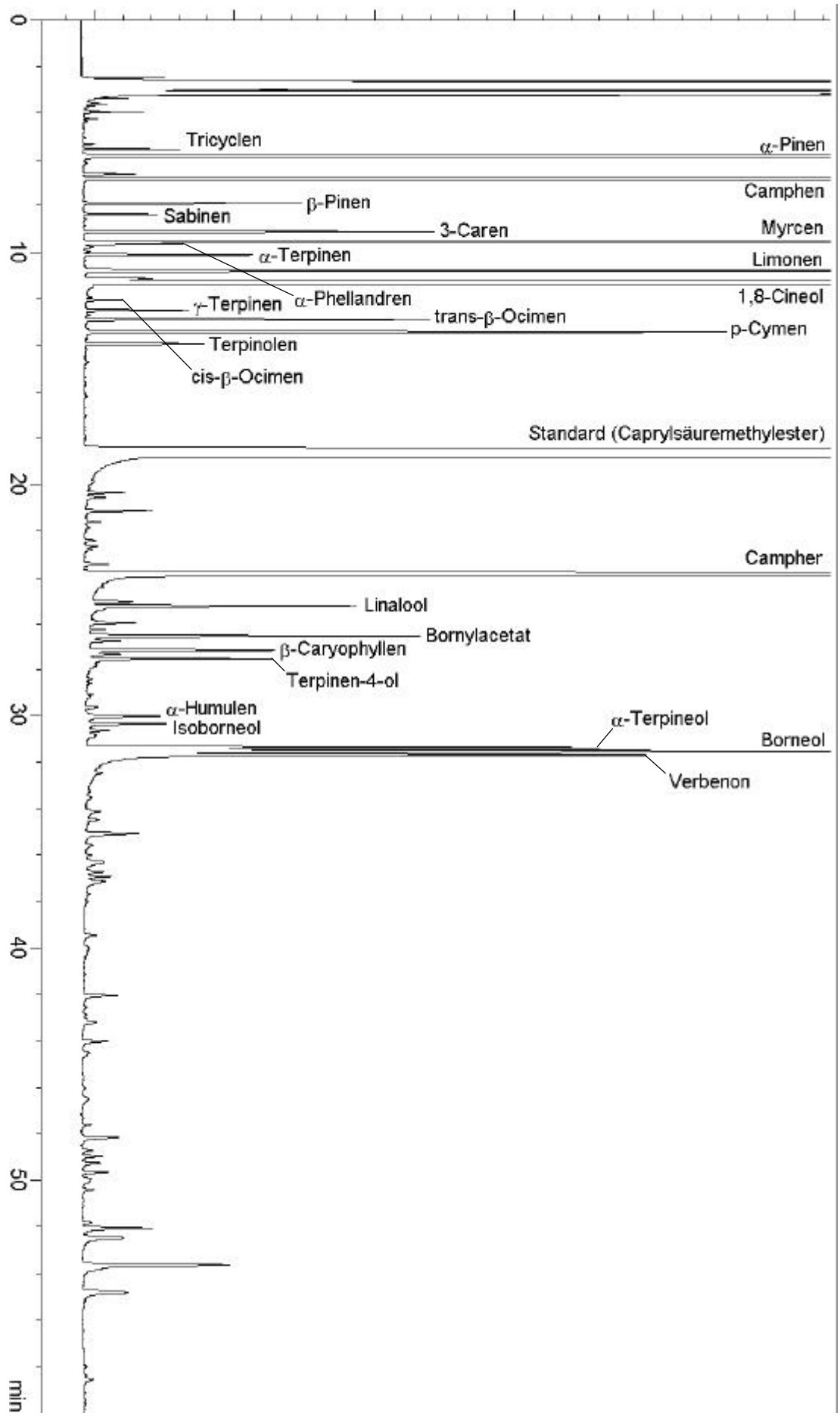


Abb. 13: Gaschromatogramm des nach dem Arzneibuch gewonnenen Wasserdampfdestillates von Rosmarinblättern (DB-Wax-Kapillare)

1.6.2.3. Diskussion der ermittelten Werte

Einen Überblick über die bei jeder einzelnen der 5 Destillationen ermittelten Mengen an Gesamtöl bzw. von ausgesuchten Einzelkomponenten gibt Tab. 18. Zwei zusätzliche Spalten geben den daraus berechneten Mittelwert sowie als Maß für die Streuung die relative Standardabweichung an. Bei Berechnung dieser Werte sind auch die unter C.1.3.2. ermittelten Korrekturfaktoren berücksichtigt, die in Tab. 21 nicht einbezogen wurden. Die relative Standardabweichung für das Gesamtöl liegt bei 1,0% und ist damit noch besser als bei den Pfefferminzblättern (s_{rel} = 2,8%). Mögliche Ursachen hierfür könnten der geringere Anteil an relativ gut wasserlöslichen oxygenierten Verbindungen, sowie die 5malige statt nur 3malige Durchführung der Destillation sein. Die Wahl für die ausgesuchten Einzelkomponenten, deren Gehalt in einem Gramm Droge näher untersucht wurde, fiel auf 1,8-Cineol, Campher, β-Caryophyllen und Borneol. 1,8-Cineol besitzt unter den Monoterpenkohlenwasserstoffen, Campher unter den oxygenierten Monoterpenen den größten Anteil. β-Caryophyllen wurde als Vertreter der Sesquiterpene ausgesucht und steht zudem stellvertretend für eine Substanz, die nur in sehr geringem Anteil im Öl vorliegt. Borneol wurde als Vertreter der hydroxylierten Monoterpene mit dem höchsten Anteil am Gesamtöl ausgewählt. Die relativen Standardabweichungen bei 1,8-Cineol und Borneol liegen bei 1,4 bzw. 2,1%, beim Campher ist sie bedingt durch den etwas höheren Gehalt bei der 4. Destillation etwas größer (3,7%). Wird der Wert der 4. Destillation nicht in die Rechnung mit einbezogen, ergibt sich auch für Campher eine relative Standardabweichung von 1,5%. Die relativ hohe Streuung der Werte des β-Caryophyllens (s_{rel} = 7,1%) beruht in erster Linie auf dessen geringen Gehalt im Öl. Als weiterer Grund für die etwas erhöhte Streuung kommt die relativ späte Elution (Retentionszeit ca. 27min) in Betracht, wodurch der Peak verbreitert ist und damit die exakte Flächenintegration bei einer solch geringen Konzentration unsicherer wird. Bei Betrachtung des β-Caryophyllens in Tab. 24 fällt jedoch auf, daß wiederum lediglich der Wert der 4. Destillation (62µg/g) etwas von den übrigen abweicht. Bei Nichtberücksichtigung dieses Wertes ergibt sich auch für β-Caryophyllen eine relative Standardabweichung von 2,3%. Eine ausführlichere Diskussion der erhaltenen Werte erfolgt beim Vergleich mit den Ergebnissen der Kapillardestillationen (C.1.6.3.3.).

Tab. 18: Ermittelte Werte für das Gesamtöl und ausgesuchter Einzelkomponenten der Arzneibuchdestillationen von Rosmarinblättern (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	Gehalt (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	% im
	Dest.1	Dest.2	Dest.3	Dest.4	Dest.5	(µg/g)	(%)	Öl
1,8-Cineol	2.625	2.696	2.626	2.692	2.626	2.653	1,4	21,46
Campher	2.707	2.744	2.790	2.976	2.790	2.801	3,7	22,66
β-Caryophyllen	74	75	71	62	71	71	7,1	0,57
Borneol	525	547	521	523	521	527	2,1	4,27
Gesamtöl	12.246	12.520	12.291	12.465	12.291	12.363	1,0	

Wie bei den Arzneibuchdestillationen der Pfefferminzblätter erhält man auch bei den Rosmarinblättern durch Division der ermittelten Massenprozentgehalte durch das an der Meßskala der Apparatur abgelesene Volumen einen Wert für die Dichte des Öles

(Tab. 19). Diese soll nach dem Arzneibuch zwischen 0,891 und 0,917 liegen. Bei Destillation 2 und 4 liegen die berechneten Dichten jedoch etwas über diesem Bereich.

Tab. 19: Ermittelte Volumina, Massen und Dichten des durch Arzneibuchdestillationen gewonnenen Rosmarinöles

	Dest. 1	Dest. 2	Dest. 3	Dest. 4	Dest. 5
Volumen	0,135 ml	0,135 ml	0,135 ml	0,135 ml	0,135 ml
Masse	0,122 g	0,125 g	0,123 g	0,125 g	0,123 g
Dichte	0,907 g/ml	0,927 g/ml	0,910 g/ml	0,923 g/ml	0,910 g/ml

1.6.3. Kapillardestillation von Rosmarinblättern

1.6.3.1. Durchführung der Kapillardestillationen

Die Kapillardestillationen der Rosmarinblätter erfolgten weitestgehend entsprechend den Beschreibungen zur allgemeinen Handhabung des Gerätes (C.1.1.1.) und zur Durchführung dieser Versuchsreihe (C.1.4.3.1.). Sie wurden mit insgesamt 7 verschiedenen Einwaagen durchgeführt, wobei die Destillation jeder Einwaage 3mal erfolgte. In Tab. 20 sind in der 1. Spalte die angestrebten Einwaagen und in den nachfolgenden 3 Spalten die tatsächlichen Einwaagen angegeben. Zudem enthält die Tabelle Angaben über die Auffangphase, in der sich der innere Standard befand. Konzentration und Volumen, die für die jeweilige Destillation verwendet wurden, richteten sich dabei nach der zu erwartenden Ölmenge. Hierbei wurde davon ausgegangen, daß entsprechend den Ergebnissen der Arzneibuchdestillationen bei Rosmarinblättern mit einem Ölgehalt von ca. 1,5% zu rechnen ist, was z.B. bei einer Einwaage von 200mg Droge etwa 3µl Öl entspricht. Diese Menge sollte in etwa gleich der Menge an vorgelegter Standardsubstanz sein.
Die Destillationsparameter entsprachen den Standardbedingungen (C.1.4.3.1.) mit einer Destillationszeit von jeweils 2 Stunden bei 110°C Heiz- und -2°C Kühltemperatur. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Auffangphase entsprechend den Ausführungen im Abschnitt C.1.4.3.1. mit einer Pipette abgenommen, in den 150-µl-Mikroeinsatz eines 1,5-ml-Probenfläschchens gefüllt und verschlossen. Anschließend wurde das Destillat 3mal unter Standardbedingungen gaschromatographisch analysiert (DB-Wax-Kapillare). Die erhaltenen Werte für die einzelnen Peakflächen wurden anschließend entsprechend den Ausführungen im Abschnitt C.1.4.1. in die Konzentrationsangabe Mikrogramm Substanz (bzw. Gesamtöl) pro Gramm Droge umgerechnet.

Tab. 20: Einwaagen sowie Konzentrationen und Volumina der Standardlösung bei den Kapillardestillationen von Rosmarinblättern

	Einwaagen (mg)			Standard-Lösung	
	Dest. 1	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Konz.(%)**	**Vol. (ml)**
25 mg	25,8	26,6	25,0	0,25	0,200
50 mg	50,3	49,6	50,9	0,50	0,200
100 mg	101,7	100,5	101,1	1,00	0,200
150 mg	149,5	150,4	151,1	1,00	0,300
200 mg	201,0	199,7	200,4	2,00	0,200
250 mg	250,1	250,2	250,9	2,00	0,250
300 mg	302,1	300,7	300,5	2,00	0,300

1.6.3.2. Zusammensetzung des durch Kapillardestillation gewonnenen Rosmarinöles

Auch beim Gaschromatogramm des ätherischen Öles, das durch Kapillardestillation von 200mg Rosmarinblättern gewonnen wurde (Abb. 14), läßt sich wiederum eine Komponentengruppe im vorderen Bereich aus Monoterpenkohlenwasserstoffen (inkl. 1,8-Cineol) erkennen, deren Hauptkomponenten α-Pinen und 1,8-Cineol sind. Die 2. Gruppe, die nach dem Standard etwa ab der 20. Minute beginnt, besteht aus den bei der Arzneibuchdestillation benannten oxygenierten Monoterpenen und Sesquiterpenkohlenwasserstoffen. Der bei weitem größte Anteil der sauerstoffhaltigen Monoterpene entfällt auf Campher. Alle bei der Arzneibuchdestillation erkannten Komponenten sind auch beim Destillat der Kapillardestillation detektiert worden. Auch die unbekannten Substanzen tauchen fast ausnahmslos im Destillat der Kapillardestillation auf. Eingehender werden die bei den Arzneibuch- und Kapillardestillationen erhaltenen Resultate im nachfolgenden Abschnitt vergleichend diskutiert und auf eventuelle Unterschiede untersucht.

1.6.3.3. Vergleich von Arzneibuch- und Kapillardestillaten von Rosmarinblättern

Gegenüberstellung von 5 Arzneibuch- und 3 Kapillardestillaten

Nachdem sich beim Vergleich der Gaschromatogramme der Rosmarinöle, die durch Arzneibuchdestillation und Kapillardestillation gewonnen wurden (Abb. 13 und 14) kaum Unterschiede feststellen ließen, werden die genauen quantitativen Ergebnisse der beiden Destillattypen tabellarisch gegenübergestellt. In Tab. 21 sind die Mittelwerte der 5 Arzneibuchdestillationen denen der 3 Kapillardestillationen, die mit den 200-mg-Einwaagen durchgeführt wurden, gegenübergestellt. Beim Vergleich der *µg Substanz pro g Droge* fällt auf, daß die Mengen fast aller Komponenten der vorderen Fraktion – die die Monoterpenkohlenwasserstoffe und 1,8-Cineol umfaßt – bei den

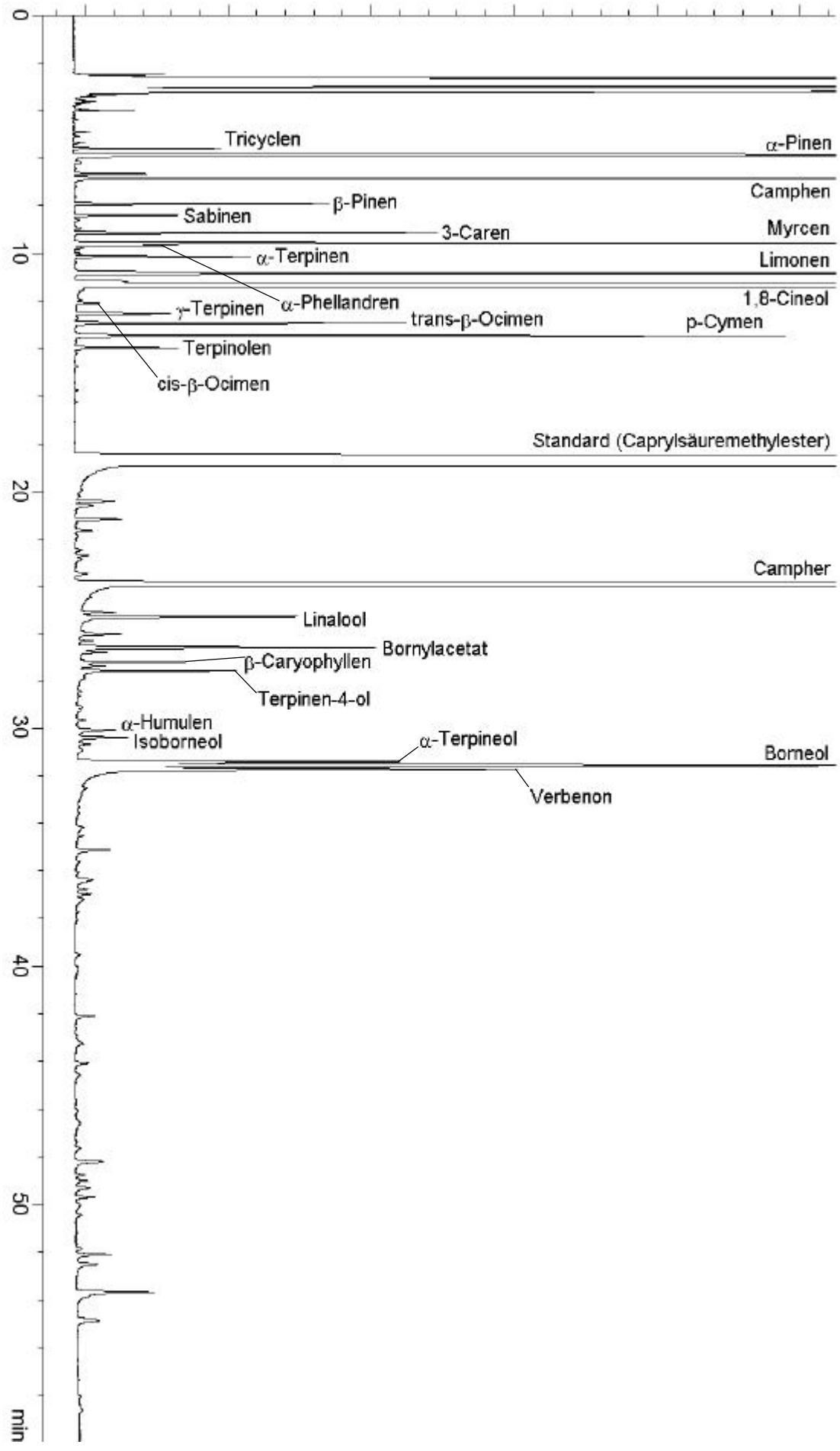


Abb. 14: Gaschromatogramm des durch Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillates von Rosmarinblättern (DB-Wax-Kapillare)

Tab. 21: Zusammensetzung des durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Rosmarinöles[1] (Korrekturfaktoren nicht berücksichtigt)

			Arzneibuchdestillation			Kapillardestillation		
Peak Nr.	**Ret.-zeit**	**Komponenten**	$\bar{x}$ **(µg/g)**	$\bar{x}$ **(%)**	s_{rel} **(%)**	$\bar{x}$ **(µg/g)**	$\bar{x}$ **(%)**	s_{rel} **(%)**
1	5,57	Tricyclen	29	0,20	2,4	50	0,30	5,7
2	5,88	α-Pinen	2.109	14,63	0,8	3.385	20,37	5,4
3	6,63		17	0,12	1,6	27	0,16	8,4
4	6,84	Camphen	923	6,40	1,7	1.421	8,55	5,1
5	7,89	β-Pinen	75	0,52	6,2	100	0,60	9,8
6	8,37	Sabinen	27	0,19	3,1	45	0,27	13,2
7	9,11	3-Caren	138	0,96	3,1	171	1,03	11,4
8	9,55	Myrcen	425	2,95	2,3	521	3,14	25,8
9	9,63	α-Phellandren	34	0,23	2,9	39	0,23	12,6
10	10,10	α-Terpinen	67	0,46	3,1	83	0,50	7,7
11	10,80	Limonen	539	3,74	1,6	634	3,82	8,0
12	11,14		34	0,24	1,8	26	0,16	31,4
13	11,36	1,8-Cineol	3.220	22,33	1,4	4.193	25,24	4,4
14	12,06	cis-β-Ocimen	14	0,10	13,0	11	0,06	4,2
15	12,49	γ-Terpinen	42	0,29	8,2	45	0,27	3,9
16	12,90	trans-β-Ocimen	163	1,13	7,1	178	1,07	18,0
17	13,43	p-Cymen	302	2,10	2,5	369	2,22	7,9
18	13,94	Terpinolen	52	0,36	5,6	54	0,33	7,6
19	20,35		18	0,13	3,0	21	0,12	8,3
20	20,54		11	0,08	2,7	14	0,08	21,0
21	21,12		33	0,23	3,7	25	0,15	9,0
22	21,67					8	0,05	19,7
23	23,41		20	0,14	6,4	13	0,08	0,3
24	23,90	Campher	3.507	24,33	3,7	3.345	20,13	1,0
25	25,04		21	0,15	7,3	20	0,12	4,5
26	25,22	Linalool	151	1,05	2,6	131	0,79	5,1
27	25,95		29	0,20	2,6	28	0,17	2,0
28	26,23		9	0,07	1,9	9	0,05	
29	26,51	Bornylacetat	184	1,27	8,5	161	0,97	14,3
30	26,72		18	0,12	2,4	17	0,10	5,3
31	27,11	β-Caryophyllen	105	0,73	7,1	71	0,43	25,5
32	27,28		17	0,12	2,1	14	0,09	7,7
33	27,51	Terpinen-4-ol	106	0,73	2,7	95	0,57	7,6
34	30,04	α-Humulen	48	0,33	11,5	25	0,15	22,4
35	30,37	Isoborneol	43	0,30	3,7	28	0,17	9,4
36	30,66		11	0,07	5,6			
37	31,39	α-Terpineol	278	1,93	4,6	188	1,13	12,9
38	31,55	Borneol	692	4,80	2,1	479	2,89	3,1
39	31,71	Verbenon	399	2,77	5,3	347	2,09	7,3
40	35,08		42	0,29	5,7	27	0,16	8,9

[1] $\bar{x}$ gibt jeweils den Mittelwert der Ergebnisse aus 5 Arzneibuch-, sowie den 3 Kapillardestillationen der 200-mg-Einwaagen an; (µg/g) = µg Substanz pro g Droge ; s_{rel} = relative Standardabweichung

Fortsetzung Tab. 21

Peak Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Arzneibuchdestillation $\bar{x}$ (µg/g)	Arzneibuchdestillation $\bar{x}$ (%)	Arzneibuchdestillation s_{rel} (%)	Kapillardestillation $\bar{x}$ (µg/g)	Kapillardestillation $\bar{x}$ (%)	Kapillardestillation s_{rel} (%)
41	36,39					17	0,10	34,5
42	36,93		14	0,10	10,6			
43	37,14		20	0,14	8,0			
44	42,06		25	0,17	7,4	17	0,10	8,1
45	44,02		20	0,14	7,8			
46	48,15		30	0,21	4,7	20	0,12	18,1
47	48,97		16	0,11	7,1			
48	49,27		17	0,12	10,2			
49	49,65		19	0,13	2,9	13	0,08	2,2
50	52,07		55	0,38	4,7	24	0,15	13,1
51	52,47		49	0,34	6,9	20	0,12	10,4
52	53,64		146	1,01	4,4	77	0,46	12,7
53	54,84		57	0,39	5,0	27	0,16	7,7
		Gesamt	**14.417**	**100,03**	**1,0**	**16.615**	**100,10**	**4,2**

Kapillardestillationen signifikant höher liegen als bei den Arzneibuchdestillaten, was sich schließlich auch auf die prozentuale Verteilung aller Komponenten auswirkt. Um dies zu verdeutlichen sind in Tab. 22 die Arzneibuch- und Kapillardestillate getrennt nach erster und zweiter Komponentengruppe gegenübergestellt. Hier sieht man noch deutlicher, daß bei der Kapillardestillation die 1. Gruppe mit 11.353µg/g deutlich über dem Wert der Arzneibuchdestillation mit 8.209µg/g liegt. Aus diesem Mengenverhältnis resultiert ein prozentualer Anteil dieser Gruppe bei der Kapillardestillation von 68,3% gegenüber nur 56,9% bei der Arzneibuchdestillation. In der 2. Gruppe bestehen in Bezug auf die destillierten Mengen zwar umgekehrte Verhältnisse, jedoch nicht in einem solch extremen Maß wie bei der 1. Gruppe. Der Anteil der 2. Gruppe bei der Arzneibuchdestillation liegt bei 6.208µg/g (43,1%) gegenüber 5.283µg/g (31,7%) bei der Kapillardestillation. Dies entspricht der bei den Pfefferminzblättern bereits festgestellten Tendenz, daß die Mengen gewonnener oxygenierter Verbindungen bei den Kapillardestillationen geringer ausfällt. Da jedoch die Diskrepanz bei der 1. Gruppe wesentlich größer ist, wirkt sich dies auch stärker auf die gewonnene Gesamtölmenge aus, die bei den Kapillardestillationen höher ausfiel (16.615µg/g gegenüber 14.417µg/g).

Tab. 22: Vergleich der Arzneibuch- und Kapillardestillate nach erster und zweiter Komponentengruppe[1]

	Gruppe 1		Gruppe 2	
	µg/g	%	µg/g	%
Arzneibuchdestillation	8.209	56,9	6.208	43,1
Kapillardestillation	11.353	68,3	5.283	31,7

[1] zusammengefaßt aus allen 5 Arzneibuch-, sowie den 3 Kapillardestillationen der 200-mg-Einwaagen; Gruppe 1 = Substanzen bis zur 15. Minute; Gruppe 2 = Substanzen ab der 20. Minute

Die relativen Standardabweichungen der einzelnen Komponenten liegen bei den Kapillardestillationen zwar relativ gut, reichen jedoch wie bei den Pfefferminzblättern nicht an die der Arzneibuchdestillationen heran. Bei den aufgeführten 51 Komponenten der Arzneibuchdestillationen wurde für 20 Komponenten eine relative Standardabweichung bis maximal 3%, für 18 eine von 3 bis 7% und für 13 eine von 7 bis 13% ermittelt. Demgegenüber verteilen sich die relativen Standardabweichungen der 46 registrierten Komponenten der Kapillardestillationen wie folgt: 4 Komponenten bis 3%, 23 von 3 bis 9%, 13 von 9 bis 20% und die übrigen 6 Komponenten zeigen Streuwerte von 20 bis 36%. Bei dieser letztgenannten Gruppe sind nicht nur Komponenten mit geringem Anteil, sondern auch noch quantitativ bedeutsame Substanzen wie trans-β-Ocimen (s_{rel} = 18,0%) und Myrcen (s_{rel} = 25,8%) zu finden. Die Komponenten, die jedoch den maßgeblichen Anteil am Gesamtöl ausmachen, zeigen auch bei den Kapillardestillationen geringe Streuwerte (α-Pinen 5,4%, Camphen 5,1%, 1,8-Cineol 4,4%, Campher 1,0%, Borneol 3,1%), so daß sich für das Gesamtöl eine relative Standardabweichung von guten 4,2% ergibt[1]. Noch konstanter sind allerdings wiederum die Gesamtölwerte der Arzneibuchdestillationen, deren relative Standardabweichung 1,0% beträgt.

Vergleich der durch Kapillardestillation und Arzneibuchdestillation ermittelten Ölgehalte

In Tab. 23 sind die bei allen durchgeführten Kapillardestillationen ermittelten Mengen Gesamtöl, die in einem Gramm Droge enthalten sind, detailliert aufgeführt und den Werten der Arzneibuchdestillationen gegenübergestellt. Hier bestätigt sich die im vorangegangenen Abschnitt bei Diskussion der Tab. 21 festgestellte Tendenz, daß die Ölausbeute bei den Kapillardestillationen höher ausfällt als bei den Arzneibuchdestillationen. Die Mittelwerte der Ölgehalte einer Einwaage liegen bei den Kapillardestillationen zumeist zwischen 14.000 und 15.000µg/g und damit deutlich über dem der Arzneibuchdestillationen mit einem Mittelwert von 12.363µg/g. Lediglich bei den 50-mg-Einwaagen wird mit 16.751µg/g dieser Bereich deutlich überschritten. Die Mittelwerte der Kapillardestillationen zeigen – bis auf den der 50-mg-Einwaage – eine erstaunliche Konstanz, wohingegen die dazu berechneten relativen Standardabweichungen nur zum Teil befriedigend sind. Bei der Auswertung der Tab. 21, in der alle Komponenten der Kapillardestillationen der 200-mg-Einwaagen berücksichtigt wurden, ergab sich für das Gesamtöl eine relative Standardabweichung von 4,2%. Dies ist jedoch auch gleichzeitig der beste Streuwert aller 7 verschiedenen Einwaagen. Vor allem die Streuwerte der 3 kleinsten Einwaagen (25, 50 und 100mg) können nicht voll befriedigen. Die Mittelwerte der 100-mg- und 25-mg-Einwaagen liegen zwar im oben genannte Bereich, jedoch weisen die für die Mittelwertberechnung verwendeten Werte der je 3 Destillationen eine große Streuung auf. Auch bei den Rosmarinblättern scheint sich zu bestätigen, daß zu kleine Einwaage zum Quantifizieren des Gesamtöles (und der Einzelkomponenten) weniger geeignet sind. Erstaunlicherweise verbessern sich die Streuwerte jedoch auch nicht bei höheren Einwaagen als 200mg. So liegen die relativen Standardabweichungen der 250-mg- und 300-mg-Einwaagen mit 7,1 bzw. 9,4% noch über denen der 200-mg-Einwaage. Diese Tendenz war schon bei den Pfefferminzblättern zu beobachten. Eine mögliche Ursache für diese erhöhte Streuung könnte u.a. das größere Volumen der Auffangphase sein (Tab. 20).

[1] Diese 5 Komponenten machten bei den Kapillardestillationen ca. 77% des Gesamtöles aus.

Tab. 23: Durch Kapillardestillation erhaltene Ölausbeuten von Rosmarinblättern (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	Ölgehalt (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**
AB: 10 g	12.304	12.520	12.291	12.465	12.236	12.363	1,0
300 mg	12.019	14.348	14.013			13.460	9,4
250 mg	13.292	14.745	15.256			14.431	7,1
200 mg	14.883	13.704	14.157			14.248	4,2
150 mg	14.049	13.837	15.112			14.333	4,8
100 mg	14.658	15.620	12.803			14.360	10,0
50 mg	18.979	15.624	15.649			16.751	11,5
25 mg	12.980	12.534	17.470			14.328	19,1

Vergleich der durch Kapillardestillation und Arzneibuchdestillation ermittelten Gehalte ausgesuchter Einzelkomponenten

Im folgenden sollen – entsprechend dem Vergleich der Gesamtölgehalte des vorherigen Abschnitts – die bei allen durchgeführten Kapillardestillationen ermittelten Gehalte ausgesuchter Einzelkomponenten pro Gramm Droge mit denen der Arzneibuchdestillationen verglichen werden. In Tab. 24 sind neben den Werten der Kapillardestillationen zum Vergleich auch die entsprechenden Resultate der 5 Arzneibuchdestillationen aufgeführt. Die ausgesuchten Komponenten sind wie bei den Arzneibuchdestillationen 1,8-Cineol, Campher, β-Caryophyllen und Borneol.
Die Betrachtung der Mittelwerte erlaubt den gleichen Schluß wie schon bei Diskussion der Tab. 21: die Mengen der durch Kapillardestillation gewonnenen Einzelkomponenten liegen für 1,8-Cineol über, sowie diejenigen für β-Caryophyllen und Borneol unter denen der Arzneibuchdestillationen. Hiermit bestätigt sich die Tendenz, daß bei den Kapillardestillationen die Werte der relativ unpolaren Komponenten der 1. Gruppe über, sowie die zumeist polareren Komponenten der 2. Gruppe unter denen der Arzneibuchdestillationen liegen. Dies traf auch in Tab. 21 – in der der Mittelwert aller Komponenten der 200-mg-Einwaagen der Kapillardestillation dem der 5 Arzneibuchdestillationen gegenübergestellt wurde – für Campher zu, wenn auch nur in geringerem Ausmaß. In der Tab. 24 ist jedoch beim Campher zu sehen, daß die Mittelwerte der Kapillardestillationen der übrigen Einwaagen meist über dem der Arzneibuchdestillationen liegen. Einzige Ausnahme stellen hierbei – neben den 200-mg-Einwaagen – die 25-mg-Einwaagen dar.
Die erhöhten Werte der unpolaren Verbindungen der 1. Komponentengruppe bei den Kapillardestillationen könnte mit der Verwendung einer apolaren Auffangphase zusammenhängen, auf die bei den Arzneibuchdestillationen verzichtet wurde. Daß eine hydroxylierte Verbindung wie z.B. Borneol geringere Werte bei der Kapillardestillation aufweist bestätigt nur die Tendenz, die bereits bei Destillation der Pfefferminzblätter auffiel und dürfte vor allem auf dessen erhöhter Wasserlöslichkeit beruhen.
Die relativen Standardabweichungen der Werte der Kapillardestillationen reichen bei weitem nicht an die der Arzneibuchdestillationen (1,8-Cineol 1,4%, Campher 3,7%, β-Caryophyllen 7,1%, Borneol 2,1%) heran. Bei den Kapillardestillationen sind bezüglich der relativen Standardabweichungen kaum klare Tendenzen erkennbar, sie lie-

gen häufig über 10%. Auffällig ist jedoch wiederum, daß sie für nur in geringen Mengen vorliegende Komponenten sehr hohe Werte annimmt (z.B. s_{rel} bis 41,4% bei β-Caryophyllen). Außerdem scheint sich die Tendenz zu bestätigen, daß sich bei kleinen Einwaagen die Gefahr einer erhöhten Streuung vergrößert. Dies wird in Tab. 25 bestätigt, wo sich geringere Streuwerte ergeben, wenn die beiden kleinsten Einwaagen nicht berücksichtigt werden. Zudem scheint sich wie beim Gesamtöl eine Erhöhung der Einwaage über 200mg nicht positiv auf die Streuung der Werte der Einzelkomponenten auszuwirken. Oft werden bei den 250-mg- und 300-mg-Einwaagen sogar höhere Streuwerte beobachtet. Mögliche Ursache könnte hierbei wiederum das größere Volumen der Auffangphase sein (Tab. 20), was sich ungünstig auf die Reproduzierbarkeit auswirkt. Bei Hauptkomponenten (z.B. 1,8-Cineol und Campher) und den sich als günstig erwiesenen 200-mg-Einwaagen werden hingegen zumeist relative Standardabweichungen unter 10% erzielt, die bei dreimaliger Durchführung der Destillation eine befriedigende Aussage über den Gehalt dieser Komponente in der Droge erlauben.

Tab. 24: Gehalte ausgewählter Einzelkomponenten des Rosmarinöles (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	1,8-Cineol (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	% im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl**
AB: 10 g	2.625	2.696	2.631	2.692	2.623	2.653	1,4	21,46
300 mg	2.998	3.198	3.290			3.162	4,7	23,49
250 mg	3.103	3.515	3.696			3.438	8,8	23,82
200 mg	3.579	3.288	3.499			3.455	4,4	24,25
150 mg	3.615	3.552	3.371			3.512	3,6	24,51
100 mg	3.370	3.798	2.974			3.381	12,2	23,54
50 mg	4.430	3.221	3.925			3.859	15,7	23,04
25 mg	3.098	2.770	4.507			3.458	26,7	24,14

	Campher (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	% im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl**
AB: 10 g	2.707	2.744	2.790	2.976	2.794	2.801	3,7	22,66
300 mg	2.574	3.132	2.965			2.890	9,9	21,47
250 mg	3.055	2.747	2.745			2.849	6,3	19,74
200 mg	2.695	2.679	2.642			2.672	1,0	18,75
150 mg	2.462	2.817	3.234			2.837	13,6	19,80
100 mg	2.988	3.237	3.092			3.106	4,0	21,63
50 mg	3.188	3.159	3.028			3.125	2,7	18,66
25 mg	2.456	2.544	2.960			2.653	10,1	18,52

Fortsetzung Tab. 24

	β-Caryophyllen (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	% im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl**
AB: 10 g	74	75	71	62	71	71	7,1	0,57
300 mg	42	49	35			42	16,9	0,31
250 mg	31	53	59			48	31,5	0,33
200 mg	61	46	36			48	25,5	0,34
150 mg	39	34	39			37	7,7	0,26
100 mg	62	28	38			43	41,4	0,30
50 mg	66	46	41			51	26,0	0,31
25 mg	54		71			63	19,0	0,44

	Borneol (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	% im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl**
AB: 10 g	525	547	521	523	520	527	2,1	4,27
300 mg	362	428	356			382	10,5	2,84
250 mg	368	419	387			391	6,5	2,71
200 mg	365	377	354			365	3,1	2,57
150 mg	385	388	396			389	1,5	2,72
100 mg	435	341	406			394	12,2	2,74
50 mg	416	344	409			389	10,2	2,33
25 mg	319	380	387			362	10,3	2,53

Zusammenfassung des Destillatvergleiches

In Tab. 25 sind die Mittelwerte der Kapillardestillationen den Werten der Arzneibuchdestillationen gegenübergestellt. Bei den Kapillardestillationen wurde zusätzlich neben einer Spalte, die alle Werte der 21 Destillationen berücksichtigt, eine Spalte eingeführt, die nur die Werte der Einwaagen von 100-300mg umfaßt. Diese Unterteilung wurde vorgenommen, um die Auswirkung zu erkennen, wenn die Werte der beiden kleinsten Einwaagen, die die größte Streuung zeigten, nicht mit einbezogen werden. Auch in diesem Fall stehen noch immerhin 15 Werte zur Verfügung, aus denen Mittelwert und relative Standardabweichung berechnet worden sind. Aber auch durch diese höhere Anzahl an Werten und die Nichtberücksichtigung der kleinen Einwaagen werden bei weitem nicht die niedrigen Streuwerte der Arzneibuchdestillationen erreicht. Die Streuung wird jedoch reduziert, wenn die beiden kleinsten Einwaagen nicht in die Rechnung einbezogen werden. Bei in geringen Mengen vorliegende Komponenten – wie z.B. für β-Caryophyllen – liegt sie jedoch immer noch bei 0,25% und ist damit für eine genaue quantitative Aussage deutlich zu hoch.

Tab. 25: Vergleich der Mittelwerte unterschiedlicher Wasserdampfdestillationen von Rosmarinblättern (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	Arzneibuch-destillation		Kapillardestillation			
			alle Werte		100-300 mg	
	$\bar{x}$ (µg/g)	s_{rel} (%)	$\bar{x}$ (µg/g)	s_{rel} (%)	$\bar{x}$ (µg/g)	s_{rel} (%)
Gesamtöl	12.363	1,0	14.559	11,1	14.166	6,8
1,8-Cineol	2.653	1,4	3.466	12,7	3.390	7,3
Campher	2.801	3,7	2.876	9,0	2.871	8,6
β-Caryophyllen	71	7,1	47	26,8	43	25,5
Borneol	527	2,1	382	7,9	382	6,2

1.6.3.4. Untersuchung des Destillationsverlaufes bei Kapillardestillation von Rosmarinblättern

Basis für die Untersuchung des Destillationsverlaufes bildeten die unter C.1.4.3.3. gemachten Ausführungen zur allgemeinen Versuchsdurchführung. Bei Rosmarinblättern wurden dabei 200mg Droge über einen Gesamtdestillationszeitraum von 180 Minuten untersucht. Diese Einwaage erwies sich nach den bisherigen Ergebnissen auch für Rosmarinblätter als die günstigste, da sich zum einen die Streuwerte nicht signifikant durch weitere Erhöhung der Einwaage erniedrigen ließen und zum anderen noch mit einem Volumen der Auffangphase von nur 200µl gearbeitet werden konnte. Vorversuche hatten ergeben, daß eine Destillation über 180 Minuten hinaus bei Rosmarinblättern keinen weiteren Ölgewinn erbrachten. Es wurde nach 15, 30, 60, 120 und 180 Minuten das Auffanggefäß ausgetauscht, die organische Phase mit dem darin befindlichen inneren Standard und dem im jeweiligen Zeitintervall destillierten Öl abgenommen und auf der DB-Wax-Kapillare gaschromatographisch analysiert. In Tab. 26 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Die Berechnung der Gesamtölmenge durch Addition der Ölmengen aller Intervalle ergab unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors für Rosmarinöl 11.989µg/g.
Auch bei den Rosmarinblättern befindet sich das ätherische Öl vorwiegend in Drüsenschuppen, weshalb auch hier stärkere Diffusionsbarrieren fehlen. Dennoch verläuft die Wasserdampfdestillation aus quantitativer Sicht nicht mit der gleichen Geschwindigkeit ab wie bei den Pfefferminzblättern. So sind nach 30 Minuten ca. 85%, nach 60 Minuten ca. 94% und erst nach 120 Minuten 99% des Gesamtöles übergegangen. Diese Werte wurden bei der Destillation der Pfefferminzblätter bereits im jeweils davor liegenden Zeitabschnitt erreicht. Hauptgrund hierfür dürfte mit hoher Wahrscheinlichkeit die deutlich andersartigen Anteile von Kohlenwasserstoffen und oxygenierten Terpenen im Rosmarinöl sein. In Tab. 27 sind die Anteile der verschiedenen Stoffgruppen der beiden Öle vergleichend gegenübergestellt. Im Pfefferminzöl überwiegen mit 85,2% die oxygenierten Monoterpene, die durch ein kleines Molekulargewicht und relativ hohe Polarität gekennzeichnet sind und damit vergleichsweise schnell mit dem Wasserdampf übergehen. Beim Rosmarinöl nehmen hingegen die Monoterpenkohlenwasserstoffe mit 73,6% einen wesentlich größeren Anteil am Gesamtöl ein. Diese Gruppe ist jedoch aufgrund ihrer geringen Polarität durch eine

Tab. 26: Destillationsverlauf bei Kapillardestillation von Rosmarinblättern[1] (Korrekturfaktoren nicht berücksichtigt)

			Substanzmenge (%)					%
Peak-Nr.	**Ret.-zeit**	**Komponenten**	**15 min**	**30 min**	**60 min**	**120 min**	**180 min**	**im Öl**
1	5,56	Tricyclen	61	76	89	100		0,36
2	5,87	α-Pinen	59	73	86	96	100	24,97
3	6,61		100					0,11
4	6,82	Camphen	59	76	89	98	100	10,23
5	7,87	β-Pinen	60	78	91	100		0,77
6	8,35	Sabinen	53	78	100			0,29
7	9,08	3-Caren	55	73	88	100		1,03
8	9,52	Myrcen	68	86	96	100		3,26
9	9,60	α-Phellandren	70	100				0,19
10	10,07	α-Terpinen	63	84	100			0,50
11	10,76	Limonen	57	77	93	100		4,21
12	11,10		68	100				0,18
13	11,31	1,8-Cineol	77	95	99	100		23,79
14	12,46	γ-Terpinen	73	100				0,25
15	12,87	trans-β-Ocimen	100					1,00
16	13,39	p-Cymen	62	87	100			2,22
17	13,91	Terpinolen	71	100				0,26
18	20,30		100					0,07
19	21,08		100					0,16
20	23,80	Campher	70	96	100			17,56
21	24,99		100					0,08
22	25,18	Linalool	84	100				0,57
23	25,91		100					0,10
24	26,46	Bornylacetat	51	84	100			0,80
25	27,07	β-Caryophyllen	31	31	31	100		0,51
26	27,48		74	100				0,36
27	30,02	Isoborneol				100		0,12
28	31,36		71	100				0,40
29	31,48	Borneol	56	93	100			3,00
30	31,66		34	79	100			2,41
31	53,63				47	100		0,26
		%Öl pro Intervall	**65,3**	**19,9**	**8,6**	**5,1**	**1,2**	
		%Gesamtöl	**65,3**	**85,2**	**93,8**	**98,8**	**100,0**	

[1] Die Rubrik *Substanzmenge (%)* gibt an, wieviel Prozent der Einzelkomponente insgesamt bis zu dem jeweiligen Destillationsintervall überdestilliert sind. Die nachfolgende Prozentzahl einer Zeile schließt die Anteile der vorherigen Intervalle mit ein, so daß sich für das Intervall, in dem die Substanz zuletzt registriert wurde und wo dessen Destillation praktisch abgeschlossen ist, immer 100% ergeben.

niedrige Diffusionsgeschwindigkeit in Wasser gekennzeichnet (siehe B.1.4.3.). Da auch im Rosmarinöl der Anteil an Sesquiterpenen sehr gering ist, wird somit die benötigte Destillationszeit im wesentlichen durch den hohen Anteil an Monoterpenkohlenwasserstoffen bestimmt.

Tab. 27: Vergleich der prozentualen Anteile einzelner Komponentengruppen des Pfefferminz- und Rosmarinöles[1] (Angaben in %)

	Pfeffer-minzöl	**Rosma-rinöl**
Monoterpenkohlenwasserstoffe	10,96	73,62
oxygenierte Monoterpene	85,24	22,04
Sesquiterpenkohlenwasserstoffe	2,84	0,51
oxygenierte Sesquiterpene	0,16	0,00
Sonstige	0,81	3,83

[1] Die Prozentangaben beruhen auf den Angaben in der Spalte *% im Öl* der jeweiligen Tabelle zum Destillationsverlauf (Tab. 17 bzw. 26). Die Gruppe der Monoterpenkohlenwasserstoffe umfaßt dabei alle Komponenten, die bis zur 15. Minute eluiert wurden.

1.7. Fenchelfrüchte

1.7.1. Beschreibung der Droge Fenchelfrüchte

Bitterer Fenchel (Foeniculi amari fructus) besteht aus den getrockneten, ganzen Früchten und Teilfrüchten von Foeniculum vulgare MILLER ssp. vulgare, var. vulgare (Apiaceae). Die Droge enthält mindestens 4,0 Prozent (V/m) ätherisches Öl, berechnet auf die wasserfreie Droge [PH. EUR. 1997, NACHTRAG 1999].
Fenchelöl (Foeniculi aetheroleum) ist eine farblose Flüssigkeit mit einem bittersüßen, später fast brennenden Geschmack und einer Dichte von 0,960 bis 0,970. Es ist in den Ölstriemen der Früchte lokalisiert, die schizogenen Ursprungs sind. Nach dem Arzneibuch soll das Öl mindestens 60,0% trans-Anethol, mindestens 15,0% Fenchon und höchstens 5,0% Estragol enthalten. Weitere Ölbestandteile sind α-Pinen (4-7%) und kleine Mengen (meist unter 0,5%) einiger anderer Monoterpene, wie z.B. 3-Caren und Limonen, sowie Oxidationsprodukte des Anethols, wie Anisaldehyd und Anissäure [FORMÁÈEK, KUBECZKA, 1982; KRAUS, HAMMERSCHMIDT, 1980]. Neben dem ätherischen Öl sind als weitere Inhaltsstoffe der Fenchelfrüchte noch fettes Öl (12-18%), Zucker (ca. 5%), Eiweiß (ca. 20%), organische Säuren, Flavonoide und kleine Mengen Furanocumarine zu nennen [ZOBEL, BROWN, 1991; KOMMENTAR ZUR PH. EUR. 1997].
Fenchelfrüchte bzw. Fenchelöl haben sekretolytische, spasmolytische, carminative und antibakterielle Eigenschaften. Sie finden daher als Stomachikum, Carminativum und Expektorans Anwendung. Äußerlich dient Fenchelöl ferner in Verdünnung mit Wasser (Aqua Foeniculi) zu Augenbädern und -kompressen [HÄNSEL, HAAS, 1983; BRAUN, FROHNE, 1987].

1.7.2. Zerkleinerung der Fenchelfrüchte

Vorschrift des Arzneibuches

Im Arzneibuch ist in der Monographie zu Fenchelfrüchten vorgeschrieben, daß die Gehaltsbestimmung durch Wasserdampfdestillation mit unmittelbar vorher grob zerkleinerter Droge (1400) zu erfolgen hat. Die Angabe 1400 gibt die lichte Maschenweite des Siebes in µm an, das zum Klassieren der zerkleinerten Droge zu verwendenden ist [PH. EUR. 1997, NACHTRAG 1999]. Um richtige Werte zu erzielen, ist das unmittelbar vor der Bestimmung vorzunehmende Zerkleinern der Droge wesentlich, wobei die Probe möglichst nur geringen thermischen Belastungen ausgesetzt sein soll. Zum Zerkleinern sollte nur ein Mörser oder eine Kugelmühle benutzt werden, da bei Verwendung von Schlagkreuzmühlen hohe Verluste an ätherischem Öl während des Mahlvorgangs eintreten [KOMMENTAR ZUM DAB 1996]. Die pulverisierte Probe wird durch das vorgeschriebene Sieb gegeben, der Rückstand wird, falls erforderlich, noch einmal in gleicher Weise zerkleinert und gesiebt. Anschließend wird die Masse des gesiebten Drogenpulvers und des Rückstandes bestimmt. Für die jeweiligen Bestimmungen werden die Einwaagen anteilmäßig aus gesiebtem Drogenpulver und Rückstand zusammengesetzt [V.4.N8 Pulverisieren von Drogen für analytische Zwecke (DAB 1996)].

Bei dieser Arzneibuchvorschrift ist jedoch zu beachten, daß beim Absieben nach der Zerkleinerung vornehmlich die stark ölhaltigen Fragmente der Fruchtwand das Sieb passieren. Werden von einer deutlich überschüssigen Drogenmenge soviele Teilmengen zerkleinert, bis der Siebdurchgang die vorgeschriebenen Bestimmungsmenge erreicht, wird ein deutlich höherer Gehalt gefunden (4,5 bis 5,5%) als nach mehrmaligem Zerkleinern einer die geforderte Einwaage gerade übersteigenden Drogenmenge (2,5 bis 2,75%). Für die Gehaltsbestimmung ist folglich entscheidend, aus welcher Menge Droge die für die Destillation benötigte Einwaage zu zerkleinern ist [HÄNSEL et al., 1992].

Praktische Durchführung der Zerkleinerung und des Klassierens

Bei der praktischen Durchführung wurden sowohl bei den Arzneibuch- als auch bei den Kapillardestillationen ca. 8g Fenchelfrüchte in einer Schlagkreuzmühle (Schlagmessermühle) innerhalb weniger Sekunden gemahlen und anschließend klassiert. Zum Sieben wurden die zur Verfügung stehenden Siebe des DAB 7 verwendet und zwar Sieb-Nr. 3 (lichte Maschenweite = 2000µm) und Sieb-Nr. 5 (lichte Maschenweite = 315µm). Das gemahlene Drogenpulver wurde zunächst durch Schütteln durch Sieb-Nr. 3 gegeben, der Rückstand verworfen, das sich ergebene Siebgut durch Sieb-Nr. 5 gegeben und der hier verbleibende Rückstand anschließend als Probe verwendet. Die Probe gehörte demnach zur Siebfraktion zwischen 315 und 2000µm. Der Rückstand wurde nicht mehrfach gemahlen und klassiert, um möglichst schnell die gemahlene Probe in den Destillationskolben geben zu können und mit der Destillation zu beginnen.

Die Versuchsreihen mit den Fenchelfrüchten wurden sowohl mit den *ganzen* als auch mit den *gemahlenen* Früchten durchgeführt.

1.7.3. Arzneibuchdestillation von Fenchelfrüchten

1.7.3.1. Durchführung der Arzneibuchdestillationen

Die Destillationen mit der Apparatur des Arzneibuches erfolgten wiederum entsprechend den Ausführungen des Abschnitts C.1.4.2., die auf der Vorschrift des Europäischen Arzneibuches *2.8.12 Gehaltsbestimmung des ätherischen Öles in Drogen* beruhen [PH. EUR. 1999]. Auf Xylol als Hilfsphase mußte wiederum aufgrund der im Abschnitt C.1.2.2. genannten Gründe verzichtet werden, jedoch war das generelle Verwenden einer Auffangphase aufgrund der Emulsionsbildung bei Destillation der Fenchelfrüchte erforderlich. Entsprechend der Monographie der Fenchelfrüchte erfolgten die Arzneibuchdestillationen unter Verwendung von 5,0g Droge[1] und 200ml Wasser als Destillationsflüssigkeit in einem 500-ml-Rundkolben. Entgegen der Arzneibuchmonographie wurde nicht Xylol, sondern n-Heptan (0,50ml) als Hilfsphase verwendet. Die Destillation dauerte 2 Stunden bei einer Destillationsgeschwindigkeit von 2

[1] Zur Destillation von gemahlenen Fenchelfrüchten wurden ca. 8g der ganzen Früchte entsprechend den Ausführungen im Abschnitt C.1.7.2. gemahlen und klassiert und hiervon 5,0g innerhalb von 5 Minuten nach Beginn des Mahlvorgangs in den Destillationskolben gebracht.

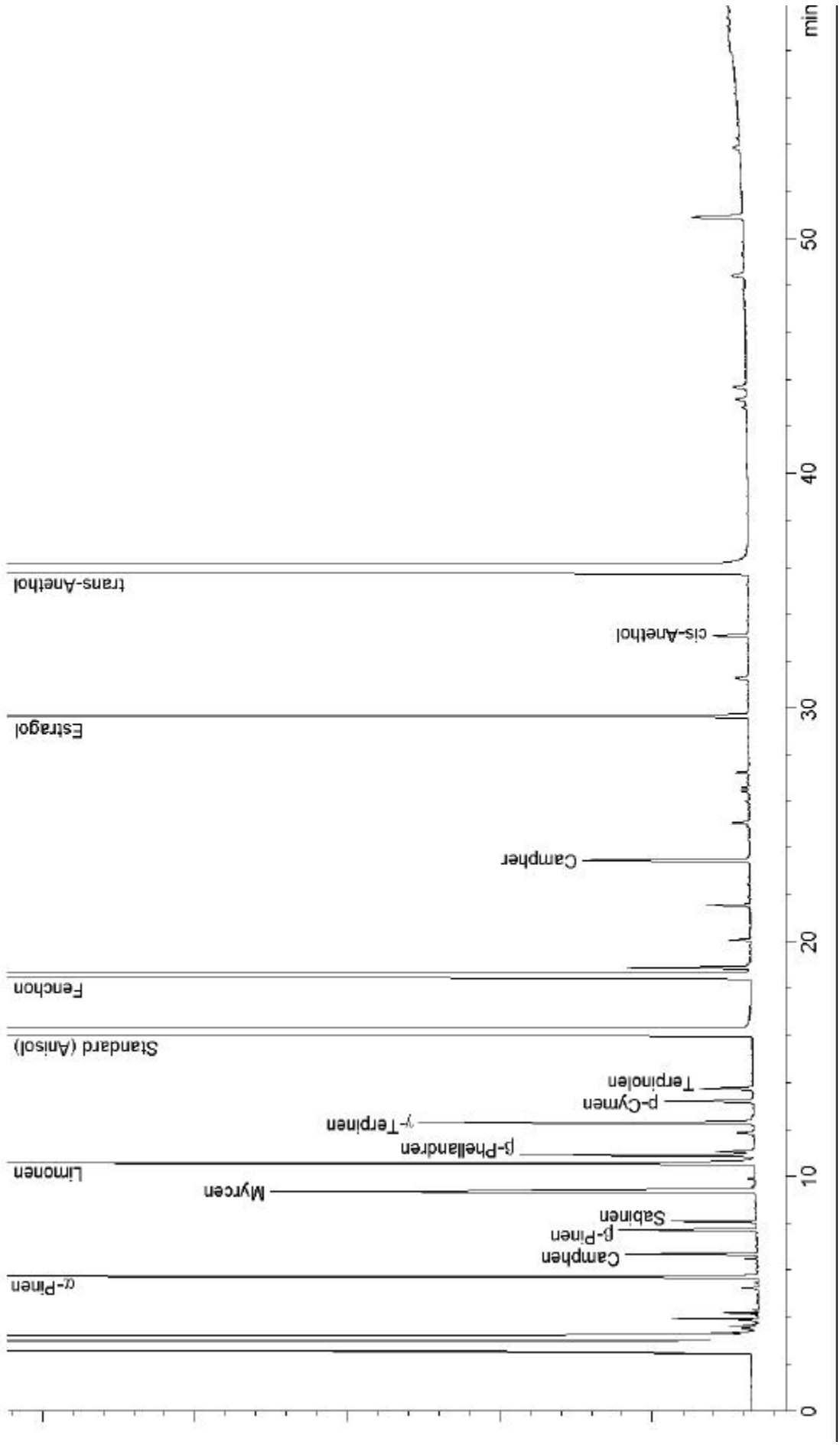
bis 3ml pro Minute [PH. EUR. 1997, NACHTRAG 1999]. 10 Minuten nach Beendigung der Destillation wurde das Volumen des gewonnenen ätherischen Öles im Meßrohr abgelesen, die etwa 200µl quantitativ unter Nachspülen mit n-Heptan in einem 10-ml-Meßkolben aufgefangen, 2ml 10%ige Standardlösung (Anisol) hinzugegeben und der Kolben aufgefüllt. Somit lag eine Lösung vor, die etwa 2,0% Fenchelöl und 2,0% Standard enthielt. Die Arzneibuchdestillationen wurde je 5mal mit den ganzen Fenchelfrüchten und 5mal mit unmittelbar vorher gemahlener Droge durchgeführt.
Von den fertigen Lösungen wurden jeweils 2µl unter den im Abschnitt C.1.4.1. beschriebenen GC-Standardbedingungen auf einer DB-Wax-Kapillare (Temperaturprogramm 46-220°C, 3°C/min, danach isotherm) 3mal gaschromatographisch analysiert. Aus den hierdurch erhaltenen Meßwerten (C.1.4.1.) wurden schließlich die Mittelwerte der 3fach Analyse eines Destillats gebildet und diese in die Konzentrationsangabe Mikrogramm Substanz (bzw. Gesamtöl) pro Gramm Droge umgerechnet.

Problem der Emulsionsbildung

Im Arzneibuch wird bereits darauf hingewiesen, daß aufgrund einer starken Emulsionsbildung für die saubere Abscheidung des ätherischen Öles Xylol als Hilfsmittel unerläßlich sei. Anfänglich erhielte man einen milchig trüben Rücklauf, dem jedoch nach ca. 1 Stunde Klärung folgen sollte [KOMMENTAR ZUR PH. EUR. 1999]. Bei der praktischen Durchführung waren entsprechend alle Arzneibuchdestillationen von einer relativ starken Emulsionsbildung geprägt. Diese ließen sich jedoch weder durch Xylol noch durch n-Heptan als Hilfsphase vermeiden. Es trat auch während der 2stündigen Destillation keine vollkommene Klärung ein. Da auf Xylol auf jeden Fall verzichtet werden sollte, wurde als Auffangphase n-Heptan verwendet, das aufgrund der im Abschnitt C.1.2.2. gemachten Ausführungen am geeignetsten erschien und sich zudem als Lösungsmittel bei allen bisherigen Destillationen bewährt hatte. Ein Nachteil des n-Heptans gegenüber Xylol bei den Arzneibuchdestillationen war jedoch dessen höhere Flüchtigkeit. Hierdurch nimmt das Heptan-Volumen während der jeweils 2stündigen Destillation ab. Da auch die Blindwertbestimmungen mit n-Heptan keine konstanten Werte brachten, war eine reproduzierbare volumetrische Ölgehaltsbestimmung an der Skala des Meßrohres nicht möglich. Aus diesem Grund mußte hierbei auf die Berechnung der Dichte des Öles verzichtet werden.

1.7.3.2. Zusammensetzung des durch Arzneibuchdestillation gewonnenen Fenchelöles

Die Arzneibuchdestillationen wurden sowohl mit den ganzen als auch mit gemahlenen Fenchelfrüchten durchgeführt. Da anhand der erhaltenen Gaschromatogramme jedoch kaum Unterschiede feststellbar waren, wurde lediglich ein Gaschromatogramm des Arzneibuchdestillates ganzer Fenchelfrüchte wiedergegeben (Abb. 15). In diesem Chromatogramm liegt der Standard (Anisol) zwischen 2 Gruppen von Substanzpeaks. Die 1. Komponentengruppe reicht bis etwa 14 Minuten bis zur Elution des Terpinolens und besteht aus Monoterpenkohlenwasserstoffen. Diese Gruppe umfaßt zwar die größere Zahl von Einzelkomponenten, macht jedoch nur einen relativ geringen Anteil des Gesamtöles (4-8%) aus. Hauptkomponenten dieser Gruppe sind α-Pinen, Limonen und Myrcen. Quantitativ bedeutsam sind noch γ-Terpinen, α-



h- (DB-Wax-Kapillare)

und β-Phellandren. Nur in sehr geringen Mengen wurden β-Pinen, p-Cymen, Camphen, Sabinen, Terpinolen und 1,8-Cineol registriert. Genaueren Aufschluß über die prozentualen Anteile der Einzelkomponenten im Öl geben die Tab. 32 und 36. Aus dem Gaschromatogramm läßt sich entnehmen, daß der quantitativ bedeutsamere Anteil des Öles in der 2. Gruppe zu finden ist, in der oxygenierte Verbindungen vertreten sind und die mit der Elution des Fenchons nach etwa 18 Minuten beginnt. Nachgewiesen wurden vor allem die beiden Hauptkomponenten des Fenchelöles trans-Anethol (ca.66%) und Fenchon (ca. 25%), für die das Arzneibuch einen Mindestgehalt von 60 bzw. 15% vorschreibt. Außerdem wurden in dieser Gruppe noch Estragol (ca. 2,5%) – dessen Gehalt nach Arzneibuchvorschrift höchstens 5% betragen darf – sowie Campher (ca. 0,4%) und cis-Anethol (<0,1%) detektiert.

1.7.3.3. Diskussion der ermittelten Werte

Nachdem beim Vergleich der Gaschromatogramme von Arzneibuchdestillaten ganzer und gemahlener Fenchelfrüchte kaum Unterschiede in der Zusammensetzung festgestellt werden konnten, sollten anhand der genauen Analysenwerte (Tab. 32 und 36) Gehalt und Streuung der einzelnen Ölkomponenten betrachtet werden.

Ganze Fenchelfrüchte

Für die Arzneibuchdestillationen ganzer Fenchelfrüchte wurde entsprechend Tab. 32 ein Gesamtölgehalt von 43.911µg pro Gramm Droge ermittelt. Hiervon entfallen nur 3,9% (1.712µg/g) auf die 1. Komponentengruppe aus vornehmlich Monoterpenkohlenwasserstoffen, demgegenüber jedoch 96,1% (42.236µg/g) auf die 2. Gruppe, die sich aus oxygenierten Monoterpenen und Phenylpropanderivaten zusammensetzt. Die qualitative Zusammensetzung der Komponenten der 1. Gruppe entspricht weitestgehend den zum Gaschromatogramm gemachten Beschreibungen, mit α-Pinen (584µg/g entspr. 1,33%) und Limonen (380µg/g entspr. 0,87%) als Hauptvertreter. Die 2. Gruppe besteht in erster Linie aus trans-Anethol (29.369µg/g entspr. 66,9%) und Fenchon (11.157µg/g entspr. 25,4%), die zusammen 92,3% des Gesamtöles ausmachen. Als quantitativ bedeutsame Komponente der 2. Gruppe ist noch Estragol (1.133µg/g entspr. 2,6%) zu nennen.
Bei Betrachtung der relativen Standardabweichungen fällt zunächst auf, das diese wesentlich höher ausfällt als bei den Arzneibuchdestillationen der Blattdrogen. Die Streuwerte der Komponenten der 1. Gruppe liegen fast durchweg über 10%, die der 2. Gruppe zwar meist unter 10%, jedoch immer noch bedeutend höher als bei den vorausgegangenen Arzneibuchdestillationen. Die unterschiedlich hohen relativen Standardabweichungen der beiden Gruppen sind in erster Linie auf deren verschiedene Anteile im Öl zurückzuführen. Die Ursache für die generell erhöhte Streuung ist wohl in erster Linie in der Emulsionsbildung zu suchen, die auch durch die verwendete Auffangphase n-Heptan nicht unterdrückt werden konnte und für die beobachteten Schwankungen bei den 5 Destillation verantwortlich sein dürfte. Da trans-Anethol (s_{rel} = 7,1%) und Fenchon (s_{rel} = 5,7%) über 90% des Öles ausmachen, liegt der Streuwert des Gesamtöles mit 6,7% ebenfalls in diesem Bereich. Solch ein hoher Wert wurde bei den bisherigen Destillationen nur bei den Kapillardestillaten erreicht und ist für eine Arzneibuchdestillation als unbefriedigend zu bewerten.

Tab. 28 gibt einen Überblick über die bei jeder einzelnen der 5 Destillationen ermittelten Mengen an Gesamtöl bzw. an ausgesuchten Einzelkomponenten. Die Wahl für die Einzelkomponenten, deren Gehalt in einem Gramm Droge näher untersucht wurde, fiel auf α-Pinen, Fenchon, Estragol und trans-Anethol. α-Pinen wurde als die quantitativ bedeutsamste Komponente der nur in geringen Mengen vertretenen Monoterpenkohlenwasserstoffe ausgewählt. Trans-Anethol, Fenchon und Estragol sind die Hauptkomponenten der 2. Gruppe und des Gesamtöles. Als Korrekturfaktor des Estragols – der nicht experimentell bestimmt worden ist – wurde der des Anethols verwendet, das sich vom Estragol nur in der Position einer Doppelbindung unterscheidet. Eine ausführliche Diskussion der erhaltenen Werte erfolgt beim Vergleich mit den Ergebnissen der Kapillardestillationen (C.1.7.4.3.).

Tab. 28: Ermittelte Werte für das Gesamtöl und ausgesuchter Einzelkomponenten der Arzneibuchdestillationen von ganzen Fenchelfrüchten (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	Gehalt (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	Anteil im
	Dest.1	Dest.2	Dest.3	Dest.4	Dest.5	(µg/g)	(%)	Öl (%)
α-Pinen	559	540	482	396	494	494	12,9	1,20
Fenchon	11.551	10.751	10.429	9.888	10.785	10.681	5,7	25,98
Estragol	1.244	1.058	1.147	1.028	1.080	1.111	7,8	2,58
t-Anethol	30.870	28.393	28.281	25.860	30.589	28.799	7,1	70,05
Gesamtöl	44.330	40.848	40.360	37.095	42.936	41.114	6,7	

Gemahlene Fenchelfrüchte

Der Mittelwert des Gesamtölgehaltes der 5 Arzneibuchdestillationen gemahlener Fenchelfrüchte liegt nach der Tab. 36 bei 45.287µg/g und damit erwartungsgemäß etwas über dem der ganzen Fenchelfrüchte. Hiervon entfallen 7,4% (3.345µg/g) auf die 1. Gruppe aus Monoterpenkohlenwasserstoffen (inkl. 1,8-Cineol) und 92,6% (41.943µg/g) auf die 2. Gruppe, die aus oxygenierten Ölkomponenten besteht. Auch hier entspricht die qualitative Zusammensetzung der Komponenten der 1. Gruppe weitestgehend den zum Gaschromatogramm gemachten Ausführungen, mit α-Pinen (1.268µg/g entspr. 2,80%) und Limonen (718µg/g entspr. 1,59%) als Hauptvertreter. Die 2. Gruppe besteht vor allem aus trans-Anethol (30.792µg/g entspr. 68,06%) und Fenchon (9.485µg/g entspr. 20,96%). Beide Substanzen zusammen machen somit 89,0% des Gesamtöles aus. Estragol als dritte quantitativ bedeutsame Komponente der 2. Gruppe kommt mit einem Anteil von 2,54% (1.151µg/g) vor.
Die bei den ganzen Fenchelfrüchten gemachte Beobachtung, daß die Streuwerte aller Komponenten erhöht sind, bestätigt sich auch bei den gemahlenen Früchten. Es liegt sogar der Verdacht nahe, daß durch den Zerkleinerungsprozeß die Emulsionsbildung gefördert wurde, da hier ein Großteil der relativen Standardabweichungen der Einzelkomponenten über den Werten der ganzen Früchte liegen. Die höchsten s_{rel}-Werte wurden auch hier bei den Komponenten der 1. Gruppe registriert, die zwischen 14,8 und 28,1% liegen. Die Werte der 2. Gruppe liegen zwischen 2,2 (Estragol) und 15,7% (unbekannte Komponente 22) und damit – bedingt durch ihren zumeist wesentlich höheren Anteil – etwas günstiger; sie sind für eine Arzneibuchdestillationen jedoch als zu hoch einzustufen.

Tab. 29 entspricht der Tab. 28 der ganzen Früchte, wobei als Korrekturfaktor für Estragol wiederum der ermittelte Faktor des trans-Anethols verwendet wurde. Die ausführliche Diskussion der erhaltenen Werte erfolgt beim Vergleich mit den Ergebnissen der Kapillardestillationen (C.1.7.4.4.).

Tab. 29: Ermittelte Werte für das Gesamtöl und ausgesuchter Einzelkomponenten der Arzneibuchdestillationen von gemahlenen Fenchelfrüchten (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	Gehalt (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	Anteil im
	Dest.1	Dest.2	Dest.3	Dest.4	Dest.5	(µg/g)	(%)	Öl (%)
α-Pinen	945	742	1.040	1.078	1.559	1.073	28,1	1,20
Fenchon	8.283	8.191	9.144	9.567	10.217	9.080	9,5	21,92
Estragol	1.117	1.124	1.100	1.138	1.165	1.129	2,2	2,53
t-Anethol	28.499	28.700	30.342	31.546	31.883	30.194	5,2	74,66
Gesamtöl	39.650	39.270	42.459	44.244	46.301	42.385	7,1	

Vergleich der Arzneibuchdestillate ganzer und gemahlener Fenchelfrüchte

Die Streuwerte der Einzelkomponenten wurden bereits im vorherigen Abschnitt vergleichend bewertet. Beim Vergleich der Werte der beiden Tab. 32 und 38 fällt zudem der relativ niedrige Gehalt an Komponenten der 1. Gruppe (vornehmlich Monoterpenkohlenwasserstoffe) bei den ganzen Fenchelfrüchte auf, sowie deren höherer Fenchon-Gehalt gegenüber den gemahlenen Früchten. Die 1. Gruppe macht bei den ganzen Früchten nur 1.712µg/g (3,9%) aus, bei den gemahlenen sind es hingegen 3.345µg/g (7,4%). Als vermutliche Ursache für diesen Unterschied kommt der Hydrodiffusionseffekt (vgl. B.1.4.3.) in Betracht. Das Öl befindet sich bei den Fenchelfrüchten vornehmlich in Ölgängen, die von stark diffusionsbehinderndem Gewebe umgeben sind. Bei den gemahlenen Früchten ist zumindest ein großer Teil dieses Gewebes zerstört, so daß auch die sehr unpolaren Verbindungen der 1. Gruppe innerhalb der 2stündigen Destillationszeit größtenteils in das Destillat übergehen können. Bei den ganzen Fenchelfrüchten reicht diese Destillationszeit anscheinend nicht aus, um einen größeren Teil der Monoterpenkohlenwasserstoffe aus den Ölgängen in das Wasser diffundieren zu lassen[1]. Ursache für den um 15% niedrigeren Fenchon-Gehalt bei den gemahlenen Früchten könnten sowohl Verluste beim Mahlvorgang als auch eine stärkere Emulsionsbildung sein.

[1] Vorliegen bzw. Ausmaß eines Hydrodiffusionseffektes bei Destillation von Fenchelfrüchten wurde in den Versuchen zum Destillationsverlauf (C.1.7.4.5. und C.1.7.4.6.) eingehender untersucht.

1.7.4. Kapillardestillation von Fenchelfrüchten

1.7.4.1. Durchführung der Kapillardestillationen

Die Kapillardestillationen der Fenchelfrüchte wurden ebenfalls mit ganzen und gemahlenen Früchten gemäß den Ausführungen der Abschnitte C.1.1.1. und C.1.4.3.1. durchgeführt. Für die Destillationen wurden 5 verschiedene Einwaagen gewählt, wobei die Destillation jeder Einwaage wiederum 3mal durchgeführt wurde. In den Tab. 30 und 31 sind in der 1. Spalte die angestrebten Einwaagen und in den nachfolgenden 3 Spalten die tatsächlichen Einwaagen angegeben[1]. Zudem enthalten die beiden Tabellen Angaben über die Auffangphase, in der sich der innere Standard befand. Konzentrationen und Volumina, die für die jeweiligen Destillationen verwendet wurden, richteten sich dabei nach der zu erwartenden Ölmenge. Bei der Destillation der Fenchelfrüchte wurde davon ausgegangen, daß entsprechend den Ergebnissen der Arzneibuchdestillationen mit einem Ölgehalt von ca. 4% zu rechnen ist, was z.B. bei einer Einwaage von 100mg Droge etwa 4µl Öl entspricht. Diese Menge sollte in etwa gleich der Menge an vorgelegter Standardsubstanz sein.

Tab. 30: Einwaagen sowie Konzentrationen und Volumina der Standardlösung der Kapillardestillationen ganzer Fenchelfrüchte

	Einwaagen (mg)			Standard-Lösung	
	Dest. 1	Dest. 2	Dest. 3	Konz.(%)	Vol. (ml)
12,5 mg	12,6	11,9	12,1	0,25	0,200
25 mg	25,7	27,7	27,2	0,50	0,200
50 mg	53,1	48,6	55,1	1,00	0,200
100 mg	104,7	104,1	99,7	2,00	0,200
200 mg	200,6	202,8	203,5	2,00	0,400

Tab. 31: Einwaagen sowie Konzentrationen und Volumina der Standardlösung der Kapillardestillationen gemahlener Fenchelfrüchte

	Einwaagen (mg)			Standard-Lösung	
	Dest. 1	Dest. 2	Dest. 3	Konz.(%)	Vol. (ml)
12,5 mg	12,8	12,8	13,1	0,25	0,200
25 mg	25,8	25,7	26,8	0,50	0,200
50 mg	50,1	52,2	49,8	1,00	0,200
100 mg	100,1	101,3	100,2	2,00	0,200
200 mg	205,0	203,4	202,7	2,00	0,400

[1] Auch bei den Kapillardestillationen der gemahlenen Fenchelfrüchte wurden wie bei den Arzneibuchdestillationen ca. 8g entsprechend den Ausführungen im Abschnitt C.1.7.2. gemahlen, klassiert und hiervon die jeweils erforderliche Menge innerhalb von 5 Minuten nach Beginn des Mahlvorgangs in das Probengefäß gebracht, d.h. die Probe wurde aus einer gleich großen, durch den Mahlvorgang „homogenisierten“ Menge, wie bei den Arzneibuchdestillationen entnommen.

Die Destillationsparameter entsprachen den Standardbedingungen (C.1.4.3.1.) mit einer Destillationszeit von jeweils 2 Stunden bei 110°C Heiz- und -2°C Kühltemperatur. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Auffangphase entsprechend den Ausführungen im Abschnitt C.1.4.3.1. mit einer Pipette abgenommen, in einen 150-µl-Mikroeinsatz eines 1,5-ml-Probenfläschchens gefüllt und verschlossen. Anschließend wurde das Destillat 3mal unter Standardbedingungen gaschromatographisch analysiert (DB-Wax-Kapillare). Die erhaltenen Werte für die einzelnen Peakflächen wurden anschließend entsprechend den Ausführungen im Abschnitt C.1.4.1. in die Konzentrationsangabe Mikrogramm Substanz (bzw. Gesamtöl) pro Gramm Droge umgerechnet.

1.7.4.2. Zusammensetzung des durch Kapillardestillation gewonnenen Fenchelöles

Beim Vergleich der Gaschromatogramme der Kapillardestillate von Fenchelfrüchten mit den entsprechenden Arzneibuchdestillaten ließen sich ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen Blattdrogen keine signifikanten Unterschiede feststellen. Da zudem auch beim Vergleich der Kapillardestillate ganzer und gemahlener Früchte kaum Unterschiede auszumachen waren, wurden in Abb. 16 exemplarisch nur je ein Gaschromatogramm vom Arzneibuch- und Kapillardestillat gemahlener Fenchelfrüchte einander gegenüber gestellt. Wie aus den Gaschromatogrammen zu entnehmen ist, setzt sich das wiedergegebene Kapillardestillat ebenfalls aus 2 Komponentengruppen zusammen, zwischen denen sich der Standard (Anisol) befindet. Die vordere Gruppe reicht etwa bis 14 Minuten, besteht aus Monoterpenkohlenwasserstoffen (inkl. 1,8-Cineol) und macht etwa 6-8% aus. Die 2. Gruppe beginnt mit der Elution des Fenchons nach 18,6 Minuten, besteht in erster Linie aus oxygenierten Verbindungen und besitzt einen Anteil von 92-94% am Gesamtöl. In dieser hinteren Gruppe befindet sich auch die den Ölgehalt bestimmende Komponente trans-Anethol mit einem Anteil von ca. 70%. Eingehender werden die bei den Arzneibuch- und Kapillardestillationen erhaltenen Resultate in den beiden nachfolgenden Abschnitten vergleichend diskutiert.

1.7.4.3. Vergleich von Arzneibuch- und Kapillardestillaten *ganzer* Fenchelfrüchte

Gegenüberstellung von 5 Arzneibuch- und 3 Kapillardestillaten

Nachdem bei Vergleich der Gaschromatogramme von Arzneibuch- und Kapillardestillaten ganzer Fenchelfrüchte kaum Unterschiede festzustellen waren, werden die genauen quantitativen Ergebnisse der beiden Destillattypen tabellarisch gegenübergestellt. In Tab. 32 sind die Mittelwerte der 5 Arzneibuchdestillationen denen der 3 Kapillardestillationen gegenübergestellt, die mit den 100-mg-Einwaagen der ganzen Fenchelfrüchte durchgeführt worden sind.

enen Fenchelfrüchten (DB-Wax-Kapillare)

Tab. 32: Zusammensetzung des durch Wasserdampfdestillation gewonnenen ätherischen Öles *ganzer* Fenchelfrüchte[1] (Korrekturfaktoren nicht berücksichtigt)

			Arzneibuchdestillation			Kapillardestillation		
Peak Nr.	**Ret.-zeit**	**Komponente**	$\bar{x}$ **(µg/g)**	$\bar{x}$ **(%)**	s_{rel} **(%)**	$\bar{x}$ **(µg/g)**	$\bar{x}$ **(%)**	s_{rel} **(%)**
1	5,75	α-Pinen	584	1,33	12,9	1.238	2,52	12,1
2	6,69	Camphen	46	0,10	10,6	90	0,18	7,9
3	7,73	β-Pinen	46	0,11	12,6	86	0,17	10,8
4	8,10	Sabinen	30	0,07	11,1	45	0,09	13,6
5	9,36	Myrcen	157	0,36	13,1	276	0,56	4,2
6	9,44	α-Phellandren	85	0,19	10,1	146	0,30	4,0
7	10,58	Limonen	380	0,87	11,5	603	1,23	10,6
8	10,91	β-Phellandren	94	0,21	12,0	144	0,29	9,4
9	11,06	1,8-Cineol	37	0,08	12,5	40	0,08	13,6
10	12,29	γ-Terpinen	164	0,37	13,1	253	0,52	24,3
11	13,20	p-Cymen	64	0,14	5,6	81	0,17	13,5
12	13,73	Terpinolen	25	0,06	9,4	38	0,08	8,9
13	18,66	Fenchon	11.157	25,42	5,7	12.031	24,49	4,7
14	18,91		90	0,21	1,7	103	0,21	4,5
15	21,57		35	0,08	9,4			
16	23,47	Campher	189	0,43	4,9	184	0,37	3,3
17	29,70	Estragol	1.133	2,58	7,8	1.152	2,34	5,3
18	33,11	cis-Anethol	29	0,07	9,6	33	0,07	3,4
19	36,07	trans-Anethol	29.369	66,91	7,1	32.276	65,69	4,7
20	48,36					120	0,24	
21	50,91		75	0,17	19,5	132	0,27	51,0
22	75,76		102	0,23	15,2	65	0,13	
		Gesamt	**43.911**	**99,99**	**6,7**	**49.158**	**99,99**	**2,2**

Beim Vergleich der Werte der Einzelwerte in *µg pro g Droge* fällt auf, daß fast alle Werte der Kapillardestillation über denen der Arzneibuchdestillation liegen. Hieraus resultiert auch der um ca. 12% höhere Gesamtölgehalt bei den Kapillardestillationen (49.158µg/g gegenüber 43.911µg/g). Besonders auffällig ist der höhere Gehalt an Monoterpenkohlenwasserstoffen (1. Gruppe) bei der Kapillardestillation (3.040 µg/g gegenüber 1.712µg/g). Aber auch der Gehalt an oxygenierten Substanzen (2. Gruppe) liegt über dem der Arzneibuchdestillation (46.096µg/g gegenüber 42.179µg/g). Ob dies generell für alle durchgeführten Destillationen gilt, wird die Auswertung der Gesamtölgehalte aller Kapillardestillationen im nächsten Abschnitt zeigen. Der niedrige Ölgehalt bei den Arzneibuchdestillationen wurde im Abschnitt C.1.7.3.3. auf Hydrodiffusionseffekte zurückgeführt. Diese treten jedoch auch bei den Kapillardestillationen auf, so daß sie nicht die alleinige Ursache für die höheren Gehalte bei den Kapillardestillationen sein können.
Durch den höheren Gehalt an Monoterpenkohlenwasserstoffen bei den Kapillardestillationen haben sich auch die prozentualen Anteile der Einzelkomponenten ver-

[1] $\bar{x}$ gibt jeweils den Mittelwert der Ergebnisse aus 5 Arzneibuch- und den 3 Kapillardestillationen der 100-mg-Einwaagen an; (µg/g) = µg Substanz pro g Droge ; s_{rel} = relative Standardabweichung

schoben. Die Verbindungen der 1. Gruppe haben gegenüber den Arzneibuchdestillationen deutlich höhere Prozentzahlen, wodurch die prozentualen Anteile der Komponenten der 2. Gruppe niedriger ausfallen, obwohl deren Gehalte auf 1g Droge bezogen bei den Kapillardestillationen höher liegen. Die Streuwerte liegen bei den Kapillardestillationen trotz Emulsionsbildung im Bereich der zuvor bei den Blattdrogen ermittelten Werte. Komponenten mit geringem Anteil zeigen wieder tendenziell die höheren Streuwerte. Insgesamt liegen die Streuwerte der Einzelkomponenten der Kapillardestillationen zudem größtenteils niedriger als bei den Arzneibuchdestillationen. Die relative Standardabweichung des Gesamtöles fällt mit 2,2% gegenüber 6,7% bei den Arzneibuchdestillationen ebenfalls deutlich geringer aus.

Vergleich der durch Kapillardestillation und Arzneibuchdestillation ermittelten Ölgehalte

In Tab. 33 sind die bei allen durchgeführten Kapillardestillationen ermittelten Mengen Gesamtöl, die in einem Gramm Droge enthalten sind, einzeln aufgeführt und den Werten der Arzneibuchdestillationen gegenübergestellt. Bei den Kapillardestillationen zeigen nur die Mittelwerte der Destillationen der 25-, 50- und 100-mg-Einwaagen eine gewisse Übereinstimmung, wobei jedoch der Mittelwert der 25-mg-Einwaagen mit einer sehr großen Streuung (s_{rel} = 20,9%) behaftet ist. Der Mittelwert der 200-mg-Einwaagen liegt deutlich unter diesen 3 Mittelwerten. Bei den vorangegangenen Kapillardestillationen der Blattdrogen fiel auf, daß die größten Einwaagen, bei denen das Volumen der Auffangphase über 200µl lag, nicht unbedingt die konstantesten Wert brachte. Zwar ist der Streuwert der 200-mg-Einwaagen, bei denen 400µl n-Heptan vorgelegt wurden, mit 5,1% für Kapillardestillationen durchaus akzeptabel, jedoch liegt der ermittelte Gesamtölgehalt um ca. 17% unter dem der 100-mg-Einwaagen. Am günstigsten erscheinen deshalb die Einwaagen im mittleren Bereich bei 50 und 100mg, bei denen einerseits die Auffangphase nur ein Volumen von 200µl hatte und andererseits die Einwaagen nicht zu klein sind, wodurch es zu solch großen Streuungen kommt wie bei den beiden kleinsten Einwaagen. Die kleinste Einwaage (ca. 13mg) entspricht etwa nur noch einer Fenchelteilfrucht. Bei Einwaagen dieser Größenordnung lassen sich bei den ganzen Fenchelfrüchten keine zuverlässigen quantitativen Aussagen mehr über den Gesamtölgehalt machen, jedoch ist auch hiermit noch eine Beurteilung der qualitativen Ölzusammensetzung möglich.

Tab. 33: Durch Kapillardestillation erhaltene Ölausbeuten von *ganzen* Fenchelfrüchten (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	Ölgehalt (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**
AB: 5 g	44.330	40.848	40.360	37.095	42.936	41.114	6,7
200 mg	37.201	36.948	40.446			38.198	5,1
100 mg	44.793	46.767	46.115			45.892	2,2
50 mg	52.381	47.942	44.002			48.109	8,7
25 mg	48.063	54.485	35.597			46.048	20,9
12,5 mg	15.102	30.173	23.893			23.056	32,8

Da auch die großen Einwaagen der Arzneibuchdestillationen keine befriedigende Konstanz der Gehalte erbrachten, dürfte daher die beste Möglichkeit den Ölgehalt zu ermitteln und eine relative Standardabweichung von maximal 5% zu erreichen, eine ausreichende Anzahl von schnell und einfach durchzuführenden Kapillardestillationen mit etwa 100-mg-Einwaagen sein.

Vergleich der durch Kapillardestillation und Arzneibuchdestillation ermittelten Gehalte ausgesuchter Einzelkomponenten

Im folgenden sollen – entsprechend dem Vergleich der Gesamtölgehalte des vorherigen Abschnitts – die bei allen durchgeführten Kapillardestillationen ermittelten Gehalte ausgesuchter Einzelkomponenten pro Gramm Droge mit denen der Arzneibuchdestillationen verglichen werden. In Tab. 34 sind neben den Werten der Kapillardestillationen zum Vergleich auch die entsprechenden Resultate der 5 Arzneibuchdestillationen aufgeführt. Die ausgesuchten Komponenten sind wie bei den Arzneibuchdestillationen α-Pinen, Fenchon, Estragol und trans-Anethol. Im folgenden sind die markantesten Merkmale bei Auswertung der Quantitäten der Einzelkomponenten stichwortartig aufgeführt.

- Die Schwankungen der Werte setzen sich wie bei den Ölausbeuten auch bei den Einzelkomponenten fort.
- Je geringer der Anteil im Öl, desto weniger konstant sind die Werte.
- Die beständigsten Werte bei den Kapillardestillationen unter Berücksichtigung aller 4 Einzelkomponenten wurden mit den 50- und 100-mg-Einwaagen erzielt. Ihre Streuwerte liegen im Bereich wie bei den Arzneibuchdestillationen.
- Kapillardestillation 2 der 200-mg-Einwaage hat gegenüber den anderen beiden 200-mg-Destillationen völlig abweichenden Werte und würde normalerweise bei der Bildung des Mittelwertes und der Standardabweichung nicht berücksichtigt. So liegt der trans-Anethol-Gehalt ca.17% unter und der Estragol-Gehalt 124%(!) über den Werten der 1. und 3. Destillation.
- Die relativen Standardabweichungen des trans-Anethols – der den Ölgehalt bestimmenden Komponente (70-75%) – spiegeln die Tendenz bei den Streuwerten der Ölausbeuten wieder, liegen jedoch etwas über diesen.
- Bei den prozentualen Anteilen im Öl wird größtenteils eine akzeptable Übereinstimmung der Kapillardestillationen mit den Arzneibuchdestillationen erreicht. Eine Ausnahme bildet α-Pinen, das – wie bereits erwähnt – während der 2stündigen Arzneibuchdestillationen der ganzen Fenchelfrüchte nur unzureichend in das Destillat übergegangen war und bei den Kapillardestillationen deutlich höhere Werte zeigt.

Tab. 34: Gehalte ausgewählter Einzelkomponenten des aus *ganzen* Fenchelfrüchten gewonnenen Fenchelöles (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	α-Pinen (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	% im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl**
AB: 5 g	559	540	482	396	494	494	12,9	1,20
200 mg	756	1.246	804			935	28,9	2,45
100 mg	1.106	1.134	902			1.047	12,1	2,28
50 mg	1.152	1.054	1.139			1.115	4,8	2,32
25 mg	848	1.113	755			905	20,5	1,97
12,5 mg	432	616	1.108			719	48,7	3,12

	Fenchon (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	% im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl**
AB: 5 g	11.551	10.751	10.429	9.888	10.785	10.681	5,7	25,98
200 mg	9.261	10.840	12.263			10.788	13,9	28,24
100 mg	11.975	11.658	10.920			11.518	4,7	25,10
50 mg	10.801	9.885	10.229			10.305	4,5	21,42
25 mg	11.052	15.121	10.713			12.295	19,9	26,70
12,5 mg	2.512	6.182	3.497			4.064	46,7	17,63

	Estragol (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	% im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl**
AB: 5 g	1.244	1.058	1.147	1.028	1.080	1.111	7,8	2,58
200 mg	981	2.213	993			1.395	50,7	3,60
100 mg	1.062	1.176	1.151			1.130	5,3	2,35
50 mg	1.463	1.339	1.108			1.303	13,8	2,59
25 mg	1.317	1.301	859			1.159	22,4	2,41
12,5 mg	408	848	623			626	35,1	2,62

	trans-Anethol (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	% im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl**
AB: 5 g	30.870	28.393	28.281	25.860	30.589	28.799	7,1	70,05
200 mg	25.901	21.691	26.149			24.580	10,2	64,35
100 mg	29.927	32.456	32.563			31.649	4,7	68,96
50 mg	38.550	35.283	30.775			34.869	11,2	72,48
25 mg	34.712	35.731	22.991			31.145	22,7	67,63
12,5 mg	12.044	23.025	18.634			17.901	30,9	77,64

Zusammenfassung des Destillatvergleiches

In Tab. 35 sind die Mittelwerte der Kapillardestillationen den Werten der Arzneibuchdestillationen gegenübergestellt. Bei den Kapillardestillationen wurde zusätzlich neben einer Spalte, die alle Werte der 15 Destillationen berücksichtigt, eine Spalte eingeführt, die nur die Werte der Einwaagen von 50 und 100mg umfaßt. Diese Unterteilung wurde vorgenommen, um die Auswirkung zu erkennen, wenn bestimmte Werte nicht mit einbezogen werden. Wie bei den Blattdrogen wurden die Werte der beiden kleinsten Einwaagen, welche die mit Abstand größten Streuungen zeigten, nicht berücksichtigt. Außerdem wurden die Werte der 200-mg-Einwaagen unberücksichtigt gelassen, die deutlich zu niedrige Gehalte zeigten. Somit wurden in den beiden letzten Spalten nur noch aus den 6 Kapillardestillationen der 50- und 100-mg-Einwaagen der Mittelwert und die relative Standardabweichung berechnet. Durch das Eliminieren bestimmter Werte werden Streuwerte erreicht, die im Bereich der Arzneibuchdestillate liegen, wobei jedoch die Mittelwerte der Kapillardestillate z.T. deutlich über denen der Arzneibuchdestillate liegen. Vor allem der um 15% höhere trans-Anethol-Gehalt der Kapillardestillate wirkt sich deutlich auf die Ölausbeute aus.

Tab. 35: Vergleich der Mittelwerte unterschiedlicher Wasserdampfdestillationen von ganzen Fenchelfrüchten (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	Arzneibuch-destillation		**Kapillardestillation**			
			alle Werte		**50 u. 100 mg**	
	$\bar{x}$ **(µg/g)**	s_{rel} **(%)**	$\bar{x}$ **(µg/g)**	s_{rel} **(%)**	$\bar{x}$ **(µg/g)**	s_{rel} **(%)**
Gesamtöl	41.114	6,7	40.261	26,8	47.000	6,4
α-Pinen	494	12,9	944	24,9	1.081	8,7
Fenchon	10.681	5,7	9.794	33,9	10.911	7,4
Estragol	1.111	7,8	1.123	36,7	1.216	12,6
t-Anethol	28.799	7,1	28.029	26,3	33.259	9,6

1.7.4.4. Vergleich von Arzneibuch- und Kapillardestillaten *gemahlener* Fenchelfrüchte

Bei den Kapillardestillationen der gemahlenen Fenchelfrüchte wurden – entsprechend den Ausführungen im Abschnitt C.1.7.4.1. – wie bei den Arzneibuchdestillationen ca. 8g Droge gemahlen, klassiert und hiervon die jeweils erforderliche Menge in das Probengefäß gebracht, d.h. die Probe wurde aus einer gleich großen – durch den Mahlvorgang „homogenisierten“ – Menge wie bei den Arzneibuchdestillationen entnommen. Beim Vergleich der Arzneibuch- und Kapillardestillate gemahlener Fenchelfrüchte ist somit zu erwarten, daß sich die unterschiedlichen Einwaagen nicht so stark auf die Höhe der Streuwerte auswirken wie bei den bisher diskutierten unzerkleinerten Fenchelfrüchten.

Gegenüberstellung von 5 Arzneibuch- und 3 Kapillardestillaten

Nachdem bei den Gaschromatogrammen der Arzneibuch- und Kapillardestillate gemahlener Fenchelfrüchte kaum Unterschiede festzustellen waren, werden auch hier die genauen quantitativen Ergebnisse der beiden Destillattypen tabellarisch einander gegenübergestellt und diskutiert. In Tab. 36 sind die Mittelwerte von 5 Arzneibuchdestillationen denen der 3 Kapillardestillationen aufgeführt, die mit den 100-mg-Einwaagen der gemahlenen Fenchelfrüchte durchgeführt wurden.
Beim Vergleich der Gehalte der einzelnen Ölkomponenten in *µg Substanz pro g Droge* ist zu erkennen, daß die Werte der 1. Komponentengruppe – die vor allem aus Monoterpenkohlenwasserstoffen besteht – bei den Arzneibuchdestillaten im Bereich der Kapillardestillate und somit weit über denen der Arzneibuchdestillate ganzer Fenchelfrüchte liegen. Durch den Zerkleinerungsprozeß konnten somit auch von den sehr unpolaren Komponenten der 1. Gruppe ein deutlich höherer Anteil bei den Arzneibuchdestillationen übergehen. Trotzdem liegen auch hier die Werte bei den Kapillardestillaten leicht über denen der Arzneibuchdestillate. Einzige Ausnahmen hiervon bilden der Fenchon- und der Campher-Gehalt. Entscheidend auf die Ölausbeute wirkt sich jedoch der um immerhin ca. 11% höhere trans-Anethol-Gehalt des Kapillardestillates aus, da diese Komponente fast 70% des Öles ausmacht. Somit ergibt sich für die Kapillardestillate im Mittel eine um ca. 8% höhere Ölausbeute (48.906µg/g gegenüber 45.287µg/g).
Deutlicher als die Gehaltswerte stimmen die prozentualen Anteile der Einzelkomponenten überein. Bis auf trans-Anethol (Abweichung 1,89%), Fenchon (1,78%) und α-Pinen (0,15%) liegen die Abweichungen zwischen den beiden Destillattypen unter 0,1%. trans-Anethol und α-Pinen liegen bei den Kapillardestillaten über, Fenchon hingegen unter dem Prozentgehalt der Arzneibuchdestillate.
Bei Betrachtung der relativen Standardabweichungen zeigt sich, daß die Streuwerte der Kapillardestillate nicht wesentlich schlechter als die der Arzneibuchdestillate sind. Sie liegen bei der 1. Komponentengruppe der Kapillardestillate meist zwischen 11 und 16% und damit günstiger als bei den Arzneibuchdestillaten (15-28%). Bei der 2. Gruppe aus oxygenierten Verbindungen weisen die Arzneibuchdestillate die geringeren Streuungen auf. Beim Vergleich der Ölausbeuten ergibt sich ein etwas niedrigerer Streuwert der Kapillardestillate (6,7% gegenüber 7,0%). Diese Werte würden vermutlich bei beiden Destillationstypen niedriger ausfallen, wenn nicht das Problem der Emulsionsbildung bestanden hätte. Aufgrund der Ergebnisse der Tab. 36 scheint jedoch zum Quantifizieren eines Destillates aus gemahlenen Fenchelfrüchten die Kapillardestillation der Arzneibuchdestillation ebenbürtig. Mehr Informationen bezüglich dieser Vermutung ergeben die beiden folgenden Abschnitte, in denen die Ölausbeuten und die Werte der ausgesuchten Einzelkomponenten aller Kapillardestillationen detaillierter ausgewertet werden.

Tab. 36: Zusammensetzung des durch Wasserdampfdestillation gewonnenen ätherischen Öles *gemahlener* Fenchelfrüchte[1] (Korrekturfaktoren nicht berücksichtigt)

			Arzneibuchdestillation			Kapillardestillation		
Peak Nr.	**Ret.-zeit**	**Komponente**	**$\bar{x}$ (µg/g)**	**$\bar{x}$ (%)**	**s_{rel} (%)**	**$\bar{x}$ (µg/g)**	**$\bar{x}$ (%)**	**s_{rel} (%)**
1	5,75	α-Pinen	1.268	2,80	28,1	1.441	2,95	15,7
2	6,68	Camphen	77	0,17	25,7	85	0,17	14,5
3	7,72	β-Pinen	88	0,19	23,0	94	0,19	14,1
4	8,08	Sabinen	54	0,12	23,4	54	0,11	16,4
5	9,35	Myrcen	331	0,73	17,0	334	0,68	18,7
6	9,43	α-Phellandren	154	0,34	20,6	170	0,35	14,5
7	10,57	Limonen	718	1,59	17,3	757	1,55	12,7
8	10,90	β-Phellandren	182	0,40	18,2	186	0,38	13,6
9	11,05	1,8-Cineol	34	0,08	14,8	35	0,07	
10	12,28	γ-Terpinen	307	0,68	20,1	349	0,71	6,3
11	13,19	p-Cymen	84	0,19	17,9	98	0,20	7,2
12	13,73	Terpinolen	50	0,11	16,6	55	0,11	11,3
13	18,63	Fenchon	9.485	20,96	9,5	9.375	19,18	11,1
14	18,88		91	0,20	11,4	104	0,21	1,7
15	20,06		18	0,04	11,9			
16	21,54		37	0,08	5,6			
17	23,45	Campher	160	0,35	7,9	149	0,30	12,6
18	29,69	Estragol	1.151	2,54	2,2	1.221	2,50	7,6
19	33,10	cis-Anethol	29	0,06	5,0			
20	36,11	trans-Anethol	30.792	68,06	5,2	34.201	69,95	7,2
21	50,89		75	0,17	12,6	91	0,19	13,4
22	75,76		104	0,23	15,7	106	0,22	18,1
		Gesamt	**45.287**	**100,08**	**7,0**	**48.906**	**100,01**	**6,7**

Vergleich der durch Kapillardestillation und Arzneibuchdestillation ermittelten Ölgehalte

In Tab. 37 sind die bei allen durchgeführten Kapillardestillationen ermittelten Mengen Gesamtöl – umgerechnet auf 1g Droge – aufgeführt und den Werten der Arzneibuchdestillationen gegenübergestellt.
Beim Vergleich der Mittelwerte der Ölgehalte bestätigt sich die bereits bei Diskussion der Tab. 36 und bei den Destillaten der ganzen Fenchelfrüchte festgestellte Tendenz, daß die Ölgehalte der Kapillardestillate über denen der Arzneibuchdestillate liegen. Weitere Parallelen zu den Kapillardestillaten der ganzen Fenchelfrüchte sind die relativ guten Übereinstimmungen der Mittelwerte der 50- und 100-mg-Einwaagen, während die Werte der beiden kleinsten Einwaagen hiervon wieder große Abweichungen zeigen. Dies ist insofern etwas erstaunlich, da bei allen Kapillardestillationen die Probe aus etwa 8g gemahlener Droge entnommen wurde und somit auch bei

[1] $\bar{X}$ gibt jeweils den Mittelwert der Ergebnisse aus 5 Arzneibuch- und den 3 Kapillardestillationen der 100-mg-Einwaagen an; (µg/g) = µg Substanz pro g Droge ; s_{rel} = relative Standardabweichung

relativ kleinen Einwaagen mit einer größeren Konstanz der Werte zu rechnen war. Weitere Parallelen zu den Destillationen der ganzen Fenchelfrüchte sind, daß der Mittelwert der 200-mg-Einwaagen unter denen der 50- und 100-mg-Einwaagen liegt, jedoch mit diesen besser übereinstimmt als bei den unzerkleinerten Früchten. Der Mittelwert der kleinsten Einwaage liegt deutlich unter den Werten der übrigen Einwaagen. Auch bei den gemahlenen Früchten ist demnach eine Einwaage von mindestens 50mg zum exakteren Quantifizieren erforderlich.
Beim Vergleich der Streuwerte zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den beiden verschiedenen Destillattypen. Die in Tab. 36 herangezogenen Werte der 100-mg-Einwaagen ergaben mit 6,7% in etwa den gleichen Streuwert wie bei den Arzneibuchdestillationen (7,1%), die der 50- und 200-mg-Einwaagen liegen sogar noch günstiger (2,3% bzw. 4,7%). Auch die Streuwerte der Ölgehalte der beiden kleinsten Einwaagen liegen bei der gemahlenen Droge im Bereich der Arzneibuchdestillate. In Bezug zu den Arzneibuchdestillaten ließen sich allerdings im Ölgehalt deutliche Unterschiede feststellen.

Tab. 37: Durch Kapillardestillation erhaltene Ölausbeuten von *gemahlenen* Fenchelfrüchten (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	Ölgehalt (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**
AB: 5 g	39.650	39.270	42.459	44.244	46.301	42.385	7,1
200 mg	44.608	40.868	44.134			43.203	4,7
100 mg	48.661	42.537	46.042			45.747	6,7
50 mg	48.281	46.230	47.941			47.484	2,3
25 mg	49.901	58.836	55.923			54.887	8,3
12,5 mg	41.476	37.625	36.630			38.577	6,6

Vergleich der durch Kapillardestillation und Arzneibuchdestillation ermittelten Gehalte ausgesuchter Einzelkomponenten

Im folgenden sollen – entsprechend dem Vergleich der Gesamtölgehalte des vorherigen Abschnitts – die bei allen durchgeführten Kapillardestillationen ermittelten Gehalte ausgesuchter Einzelkomponenten pro Gramm Droge mit denen der Arzneibuchdestillationen verglichen werden. In Tab. 38 sind neben den Werten der Kapillardestillationen zum Vergleich auch die entsprechenden Resultate der 5 Arzneibuchdestillationen aufgeführt. Die ausgesuchten Komponenten sind wie bei den Arzneibuchdestillationen α-Pinen, Fenchon, Estragol und trans-Anethol. Im folgenden sind die markantesten Merkmale bei Auswertung der Quantitäten der Einzelkomponenten stichwortartig aufgeführt.

- Die Streuung Werte der Kapillardestillate – vor allem bei 50mg Einwaage – sind z.T. geringer als die der Arzneibuchdestillate.
- Je geringer der Anteil einer Komponente im Öl ist, desto weniger konstant sind die Werte. Extremes Beispiel hierfür ist α-Pinen, für das bei den Arzneibuchdestillaten ein Streuwert von 28,1% registriert wurde.

- Am besten korreliert der trans-Anethol-Wert mit den Streuwerten der Ölausbeuten. Für diese Hauptkomponente liegen die relativen Standardabweichungen zwischen 2,2% (bei der kleinsten Einwaage !) und 7,2% (100-mg-Einwaage).
- Die beständigsten Werte unter den Kapillardestillationen bei Betrachtung aller 4 Einzelkomponenten wurden mit den 50-, 100- und 200-mg-Einwaagen erzielt.
- Estragol zeigt trotz eines Anteils im Öl von 2-3% – ähnlich wie bei den Resultaten der ganzen Fenchelfrüchte – einige erstaunlich hohe Streuwerte (54,0% bei 25-mg- bzw. 93,4% bei 12,5-mg-Einwaage).
- Bei den prozentualen Anteilen im Öl wird größtenteils eine akzeptable Übereinstimmung bei allen Destillationen erreicht. Einige Abweichungen sind lediglich bei den beiden kleinsten Einwaagen zu verzeichnen.
- Beim Quantifizieren der Einzelkomponenten des Destillates aus gemahlenen Fenchelfrüchte sind durch Kapillardestillation Resultate erreichbar, die – wenn man die Streuwerte als Maß nimmt – mit denen der Arzneibuchdestillation vergleichbar sind.

Tab. 38: Gehalte ausgewählter Einzelkomponenten des aus *gemahlenen* Fenchelfrüchten gewonnenen Fenchelöles (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	α-Pinen (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	% im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl**
AB: 5 g	945	742	1.040	1.078	1.559	1.073	28,1	1,20
200 mg	1.317	1.024	1.136			1.159	12,8	2,45
100 mg	1.003	1.286	1.369			1.219	15,7	2,28
50 mg	1.551	1.540	1.292			1.461	10,0	2,32
25 mg	1.197	1.906	1.650			1.584	22,7	1,97
12,5 mg	1.586	1.142	894			1.207	29,0	3,12

	Fenchon (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	% im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl**
AB: 5 g	8.283	8.191	9.144	9.567	10.217	9.080	9,5	21,92
200 mg	9.781	9.278	9.922			9.660	3,5	22,88
100 mg	9.683	7.838	9.405			8.975	11,1	20,07
50 mg	8.766	9.762	8.670			9.066	6,7	19,48
25 mg	9.241	11.315	13.860			11.472	20,2	21,32
12,5 mg	7.652	6.413	6.380			6.815	10,6	17,89

Fortsetzung Tab. 38

	Estragol (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	% im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl**
AB: 5 g	1.117	1.124	1.100	1.138	1.165	1.129	2,2	2,53
200 mg	1.117	1.024	1.098			1.080	4,5	2,38
100 mg	1.293	1.185	1.113			1.197	7,6	2,50
50 mg	1.140	1.062	1.146			1.116	4,2	2,25
25 mg	1.304	3.129	1.351			1.928	54,0	3,36
12,5 mg	4.086	929	882			1.966	93,4	4,91

	trans-Anethol (µg/g)					$\bar{x}$	s_{rel}	% im
Einwaage	**Dest. 1**	**Dest. 2**	**Dest. 3**	**Dest. 4**	**Dest. 5**	**(µg/g)**	**(%)**	**Öl**
AB: 5 g	28.499	28.700	30.342	31.546	31.883	30.194	5,2	74,66
200 mg	31.146	28.249	30.997			30.131	5,4	73,09
100 mg	36.174	31.424	33.012			33.537	7,2	76,83
50 mg	35.764	32.286	35.993			34.681	6,0	76,31
25 mg	37.135	40.792	36.781			38.236	5,8	72,79
12,5 mg	27.212	28.429	28.009			27.884	2,2	74,97

Zusammenfassung des Destillatvergleiches

In Tab. 39 sind die Mittelwerte der Kapillardestillation den Werten der Arzneibuchdestillation gegenübergestellt. Bei den Kapillardestillationen wurde zusätzlich neben einer Spalte, die alle Werte der 15 Destillationen berücksichtigt, eine Spalte eingeführt, die nur die Werte der Einwaagen von 50-200mg umfaßt.

Tab. 39: Vergleich der Mittelwerte unterschiedlicher Wasserdampfdestillationen von gemahlenen Fenchelfrüchten (Korrekturfaktoren berücksichtigt)

	Arzneibuch-destillation		Kapillardestillation			
			alle Werte		50-200 mg	
	$\bar{x}$ (µg/g)	s_{rel} (%)	$\bar{x}$ (µg/g)	s_{rel} (%)	$\bar{x}$ (µg/g)	s_{rel} (%)
Gesamtöl	42.385	7,1	45.980	13,2	45.478	5,9
α-Pinen	1.073	28,1	1.326	20,9	1.280	15,5
Fenchon	9.080	9,5	9.198	20,1	9.234	7,4
Estragol	1.129	2,2	1.457	61,8	1.131	6,8
t-Anethol	30.194	5,2	32.894	12,3	32.783	8,3

Diese Unterteilung wurde vorgenommen, um die Auswirkung zu erkennen, wenn die Werte der beiden kleinsten Einwaagen, die die größte Streuung zeigten, nicht mit einbezogen werden. Auch in diesem Fall stehen noch immerhin 9 Werte zur Verfügung, aus denen Mittelwert und relative Standardabweichung berechnet worden sind. Vor allem bei Nichtberücksichtigung der beiden kleinsten Einwaagen sind die Streuwerte der Kapillardestillate vergleichbar mit denen der Arzneibuchdestillate. Auf den Mittelwert hat diese Nichtberücksichtigung jedoch nur minimale Auswirkung. Es ist jedoch zu erkennen, daß die Werte für Ölausbeute und für die Einzelkomponenten bei den Kapillardestillaten etwas höher ausfallen.

1.7.4.5. Untersuchung des Destillationsverlaufes bei Kapillardestillation von ganzen Fenchelfrüchten

Basis für die Untersuchung des Destillationsverlaufes bildeten die unter C.1.4.3.3. gemachten Ausführungen zur allgemeinen Versuchsdurchführung. Bei ganzen Fenchelfrüchten wurden 100mg Droge über einen Gesamtdestillationszeitraum von 240 Minuten untersucht. Diese Einwaage erwies sich nach den bisherigen Ergebnissen als die günstigste, da sich zum einen die Streuwerte nicht signifikant durch weitere Erhöhung der Einwaage erniedrigen ließen und zum anderen noch mit einem Volumen der Auffangphase von nur 200µl gearbeitet werden konnte. Vorversuche hatten ergeben, daß eine Destillation über 240 Minuten hinaus bei den ganzen Fenchelfrüchten keinen weiteren Ölgewinn erbrachten. Es wurde nach 15, 30, 60, 120, 180 und 240 Minuten das Auffanggefäß ausgetauscht, die organische Phase mit dem darin befindlichen inneren Standard und dem im jeweiligen Zeitintervall destillierten Öl abgenommen und auf der DB-Wax-Kapillare gaschromatographisch analysiert. In Tab. 40 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Die Berechnung der Gesamtölmenge durch Addition der Ölmengen aller Intervalle ergab unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors für Fenchelöl 35.064µg/g.
Bei den Fenchelfrüchten befindet sich das ätherische Öl vorwiegend in Ölstriemen, die von Gewebe umgeben sind, das den Diffusionsprozeß des Öles während der Wasserdampfdestillation offensichtlich behindert. Besonders bei den ganzen Fenchelfrüchten, bei denen vor der Destillation keine Freilegung des Öles durch zumindest teilweises Zerstören der Ölbehälter erfolgte, verläuft die Destillation relativ gleichmäßig. Es kommt nicht wie bei den Blattdrogen schon zu Beginn der Destillation zum Übergehen großer Menge ätherischen Öles mit anschließend starker Abnahme innerhalb kürzester Zeit. Innerhalb der ersten Stunde scheint das Öl relativ gleichmäßig überzugehen. Nach 15 Minuten sind 16,5%, nach 30 Minuten 36,4% und nach 60 Minuten genau 60,0% der gesamten Ölmenge übergegangen. Erst während der nachfolgenden Zeitabschnitte vermindert sich die pro Zeiteinheit destillierte Ölmenge merklich. Nach 120 Minuten sind insgesamt 84,2% und nach 180 Minuten 99,6% übergegangen. Dies zeigt, daß die für den Destillatvergleich eingesetzte Destillationszeit von 2 Stunden für ein komplettes Übergehen des ätherischen Öles aus ungemahlenen Fenchelfrüchten zu kurz ist. Die Menge des destillierten Öles wird dabei entscheidend durch die Hauptkomponente trans-Anethol (ca. 70%) bestimmt, deren destillierte Menge mit der übergegangenen Gesamtölmenge korreliert. Bezüglich des Hydrodiffusionseffektes (vgl. B.1.4.3.) läßt sich bei den ungemahlenen Fenchelfrüchten eine ähnliche Tendenz wie bei den Blattdrogen feststellen. Im Zeitintervall zwischen der 180. und 240. Minute sind nur noch die Monoterpenkohlenwasser-

stoffe α-Pinen und Limonen in der Auffangphase nachweisbar. Es handelt sich dabei um die beiden Substanzen mit dem höchsten Anteil unter den Monoterpenkohlenwasserstoffen (4,13 bzw. 1,65%). Die Hauptkomponenten trans-Anethol (ca. 70%) und Fenchon (ca. 20%) sind dagegen aufgrund ihrer höheren Polarität sowie der damit verbundenen größeren Diffusionsgeschwindigkeit im letzten Zeitintervall nicht mehr in der Auffangphase nachweisbar.

Tab. 40: Destillationsverlauf bei Kapillardestillation von *ganzen* Fenchelfrüchten[1] (Korrekturfaktoren nicht berücksichtigt)

			Substanzmenge (%)						Anteil
Peak-Nr.	**Ret.-zeit**	**Komponenten**	**15 min**	**30 min**	**60 min**	**120 min**	**180 min**	**240 min**	**im Öl (%)**
1	5,74	α-Pinen	4	9	21	53	93	100	4,13
2	6,70	Camphen			14	57	100		0,21
3	7,74	β-Pinen			14	54	100		0,20
4	8,10	Sabinen			23	75	100		0,09
5	9,36	Myrcen	3	8	22	60	100		0,69
6	9,44	α-Phellandren		6	23	62	100		0,39
7	10,58	Limonen	5	11	26	61	97	100	1,65
8	11,75				15	57	100		0,34
9	12,29	γ-Terpinen	5	11	28	65	100		1,00
10	13,21	p-Cymen	30	52	70	91	100		0,30
11	13,71	Terpinolen				61	100		0,05
12	18,55	Fenchon	23	50	75	93	100		20,16
13	18,93		19	39	58	79	100		0,31
14	23,50	Campher	23	56	89	100			0,25
15	29,72	Estragol	17	38	61	85	100		2,45
16	35,91	trans-Anethol	15	34	58	84	100		71,62
		% Öl pro Intervall	**16,5**	**19,9**	**23,6**	**24,2**	**15,4**	**0,4**	
		% Gesamtöl	**16,5**	**36,4**	**60,0**	**84,2**	**99,6**	**100,0**	

1.7.4.6. Untersuchung des Destillationsverlaufes bei Kapillardestillation von gemahlenen Fenchelfrüchten

Durch den Mahlvorgang wurden die ölführenden Teile der Fenchelfrüchte größtenteils freigelegt und Diffusionsbarrieren durch umgebendes Gewebe größtenteils beseitigt. Daher war bei den gemahlenen Fenchelfrüchten zu erwarten, daß die benötigte Destillationszeit geringer als bei ungemahlenen Früchten ausfallen würde. Zur

[1] Die Rubrik *Substanzmenge (%)* gibt an, wieviel Prozent der Einzelkomponente insgesamt bis zu dem jeweiligen Destillationsintervall überdestilliert sind. Die nachfolgende Prozentzahl einer Zeile schließt die Anteile der vorherigen Intervalle mit ein, so daß sich für das Intervall, in dem die Substanz zuletzt registriert wurde und wo dessen Destillation praktisch abgeschlossen ist, immer 100% ergeben.

Untersuchung des Destillationsverlaufes bei den gemahlenen Fenchelfrüchten wurden wie bei der ungemahlenen Droge 100mg eingesetzt, die jedoch nur über einen Gesamtdestillationszeitraum von 180 Minuten untersucht wurden, da Vorversuche ergeben hatten, daß eine Destillation über 180 Minuten hinaus bei gemahlenen Fenchelfrüchten keinen weiteren Ölgewinn erbrachten. Das Auffanggefäß wurde nach 15, 30, 60, 120 und 180 Minuten ausgetauscht, die organische Phase mit dem darin befindlichen inneren Standard und dem im jeweiligen Zeitintervall destillierten Öl abgenommen und auf der DB-Wax-Kapillare gaschromatographisch analysiert. In Tab. 41 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Die Berechnung der Gesamtölmenge durch Addition der Ölmengen aller Intervalle ergab unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors für Fenchelöl 38.685µg/g.

Tab. 41: Destillationsverlauf bei Kapillardestillation von *gemahlenen* Fenchelfrüchten[1] (Korrekturfaktoren nicht berücksichtigt)

			Substanzmenge (%)					Anteil
Peak-Nr.	**Ret.-zeit**	**Komponenten**	**15 min**	**30 min**	**60 min**	**120 min**	**180 min**	**im Öl (%)**
1	5,72	α-Pinen	42	45	62	85	100	3,95
2	6,66	Camphen	53	53	74	100		0,20
3	7,71	β-Pinen	56	56	76	100		0,21
4	8,07	Sabinen	100					0,08
5	9,33	Myrcen	53	56	72	92	100	0,82
6	9,41	α-Phellandren	55	59	78	100		0,41
7	10,54	Limonen	55	58	75	93	100	1,89
8	10,87	β-Phellandren	60	64	81	100		0,44
9	11,02	1,8-Cineol	100					0,07
10	12,24	γ-Terpinen	55	59	77	93	100	0,85
11	13,16	p-Cymen	100					0,16
12	13,68	Terpinolen	100					0,08
13	18,56	Fenchon	89	92	99	100		17,25
14	18,87			100				0,03
15	23,44	Campher	94	100				0,23
16	29,67	Estragol	81	86	97	100		2,32
17	33,09	cis-Anethol	100					0,05
18	36,00	trans-Anethol	76	81	95	99	100	70,97
		% Öl pro Intervall	**76,2**	**4,5**	**13,2**	**4,7**	**1,4**	
		% Gesamtöl	**76,2**	**80,7**	**93,9**	**98,6**	**100,0**	

Das Profil dieser Tabelle weicht von dem der ungemahlenen Fenchelfrüchte deutlich ab und entspricht eher der Tabelle zum Destillationsverlauf der Rosmarinblätter (Tab.

[1] Die Rubrik *Substanzmenge (%)* gibt an, wieviel Prozent der Einzelkomponente insgesamt bis zu dem jeweiligen Destillationsintervall überdestilliert sind. Die nachfolgende Prozentzahl einer Zeile schließt die Anteile der vorherigen Intervalle mit ein, so daß sich für das Intervall, in dem die Substanz zuletzt registriert wurde und wo dessen Destillation praktisch abgeschlossen ist, immer 100% ergeben.

26). Das Gesamtöl ist bereits nach 15 Minuten zu ca. 67% und nach 120 Minuten zu etwa 99% übergegangen. Die Destillationszeit von 2 Stunden erwies sich somit als ausreichend. Auffallend ist, daß zwischen der 15. und 30. Minute nur 4,5% des Öles, hingegen zwischen der 30. und 60. Minute 13,2% übergegangen sind. Die Werte für das Gesamtöl werden wiederum maßgeblich durch die Hauptkomponente trans-Anethol bestimmt. Auch bei dieser Untersuchung zeigte sich, daß im letzten Zeitabschnitt 4 der 5 noch registrierten Komponenten Monoterpenkohlenwasserstoffe sind, die allerdings nur einen geringen Anteil am ätherischen Öl ausmachen. Die 5. noch registrierte Komponente ist trans-Anethol, das wegen seines hohen Gehaltes noch im Destillat des letzten Zeitabschnitt auftritt.

1.7.4.7. Abnahme des ätherischen Ölgehaltes bei Lagerung gemahlener Fenchelfrüchte

Ziel der Untersuchung

In dieser Versuchsreihe sollte mit Hilfe der Kapillardestillation das Ausmaß der Abnahme bzw. Veränderung des ätherischen Öles aus gemahlenen Fenchelfrüchten bei der Lagerung untersucht werden. Bei den bisherigen Destillationen der gemahlenen Fenchelfrüchte war spätestens 5 Minuten nach Beginn des Mahlvorganges die Droge in das Probengefäß gebracht und dieses verschlossen worden. Dieser Zeitraum war nötig um die Vorgänge Mahlen, Klassieren, Einwaage, Hinzufügen des Wassers und Verschließen der Probengefäße durchzuführen. In der folgenden Untersuchung sollte nun bestimmt werden, wie sich ein größerer Zeitraum zwischen dem Zerkleinerungsvorgang und dem Beginn der Destillation auf Gehalt und Zusammensetzung des ätherischen Öles auswirkt.

Praktische Durchführung

Begonnen wurde die Versuchsdurchführung mit dem Mahlen und Klassieren von etwa 8g Fenchelfrüchten in der unter C.1.7.2. beschriebenen Weise. Anschließend wurde das Mahlgut auf einem Blatt Papier in ca. 3mm dicker Schicht ausgebreitet, davon 100mg eingewogen, 200µl Auffangphase mit dem darin befindlichen inneren Standard in die Auffangfläschchen eingefüllt und die Destillation unter Standardbedingungen (C.1.4.3.1.) mit einer Destillationszeit von jeweils 2 Stunden gestartet. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Auffangphase entsprechend den Ausführungen im Abschnitt C.1.4.3.1. abgenommen, in einen 150-µl-Mikroeinsatz eines 1,5-ml-Probenfläschchens gefüllt und verschlossen. Anschließend wurde das Destillat 3mal unter Standardbedingungen gaschromatographisch analysiert (DB-Wax-Kapillare). Korrekturfaktoren wurden bei der anschließenden Berechnung nicht berücksichtigt, da es sich lediglich um einen Vergleich von prozentualen Anteilen gleicher Komponenten handelt. Die Probennahme aus dem ausgebreiteten Mahlgut erfolgte nach 5 und 30 Minuten, 1, 2, 4 und 17 Stunden, sowie nach 1, 5, 13, 120 und 170 Tagen.

Auswertung der Ergebnisse

In Tab. 42 sind die prozentualen Anteile jeder Einzelkomponente und die Ölgehalte bei den jeweiligen Destillationen nach den oben genannten Zeitabständen aufgeführt. Die Resultate der ersten Destillation – 5 Minuten nach Beginn des Mahlvorgangs – wurden 100% gesetzt. Jede Zeile beschreibt die ermittelten prozentualen Gehalte jeder Komponente in Bezug zu dieser ersten Destillation. Je kleiner der Gehalt einer Einzelkomponente zu Beginn ist, desto schwerer lassen sich Aussagen über eine gewisse Tendenz machen, denn schon kleine Gewichtsschwankungen besitzen eine große Auswirkung auf den prozentualen Anteil. Daher ist es am günstigsten, sich bei der Auswertung am Gehalt der grau unterlegten Hauptkomponenten α-Pinen (4,1%), Limonen (1,89%), Fenchon (21,60%), Estragol (2,39%) und trans-Anethol (65,19%), sowie am Gesamtöl zu orientieren. Die genannten Hauptkomponenten machten bei der ersten Destillation 95,16% des Gesamtöles aus.
Trotz der bereits zuvor erwähnten Unsicherheiten bei der Analyse von Fenchelfrüchten (Emulsionsbildung) lassen sich aus Tab. 42 einige Tendenzen eindeutig ablesen. So sieht man generell eine deutliche Gehaltsabnahme aller Komponenten im Laufe der Zeit. Man erkennt weiterhin, daß bereits in den ersten 30 Minuten vor allem die relativ leichtflüchtigen Monoterpene α-Pinen (von 100 auf 37%) und Limonen (von 100 auf 52%) stark abnehmen, während sich die höhersiedenden Phenylpropane Estragol und trans-Anethol nur unwesentlich verringert haben (auf 96 bzw. 93%). Das Monoterpenketon Fenchon nimmt dabei eine Zwischenstellung ein (Abnahme auf 69%). Diese Tendenzen korrelieren mit der Flüchtigkeit bzw. mit den Siedepunkten (Tab. 54) der einzelnen Komponenten. Da die Hauptkomponente trans-Anethol wenig flüchtig ist, sinkt auch der Gesamtölgehalt zu Beginn nur wenig (auf 83%).
Bei der Destillation nach 4 Stunden ist mit der Abnahme des Ölgehaltes auf 58% des ursprünglichen Wertes eine erste deutliche Verringerung des Ölgehaltes zu beobachten. Dieser sinkt nach 17 Stunden weiter auf 31%, sowie auf 22% nach einem Tag. Spätestens ab diesem Zeitpunkt tritt eine gewisse Stagnation bei der Verflüchtigung des ätherischen Öles ein. Das sich noch in der gemahlenen Droge befindliche Öl ist höchstwahrscheinlich durch noch unzerstörte Zellen vor der Verdunstung geschützt. Die Monoterpene verflüchtigten sich zwar sehr rasch (innerhalb von 1-2 Stunden auf ein Drittel bis zur Hälfte des Ausgangswertes), das relativ schwerflüchtige und den Ölgehalt bestimmende trans-Anethol benötigt jedoch wesentlich länger zur Verflüchtigung aus den zerstörten Zellverbänden. Mit zunehmender Zeitdauer nähern sich die Relationen von schwerflüchtigem trans-Anethol gegenüber den leichterflüchtigen Monoterpenkohlenwasserstoffen wieder dem Verhältnis, daß zu Beginn bei der ersten Destillation nach 5 Minuten ermittelt wurde (Abb. 17).
Anisaldehyd als Oxidationsprodukt des trans-Anethols war selbst nach 170 Tagen Lagerung gaschromatographisch praktisch nicht nachweisbar, allerdings könnte die vorübergehende Zunahme des cis-Anetholgehaltes nach 1 bzw. 2 Stunden Lagerung auf Sauerstoff- und die zu Beginn bestehende Lichteinwirkung zurückzuführen sein [LIDDLE, BOSSARD, 1984].

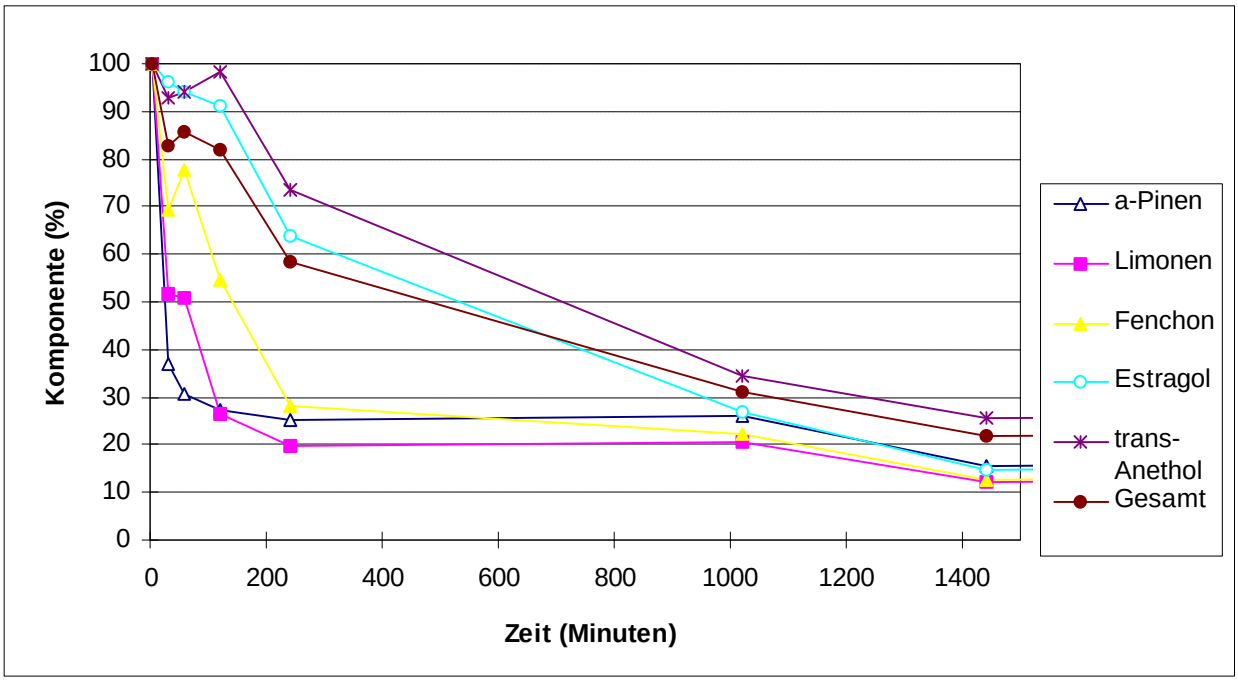
Peak-Nr.	Ret.-zeit	Kompo-nenten	Anteil im Öl (%)	5 min	30 min	1 h	2 h	4 h	17 h	1 d	5 d	13 d	120 d	170 d
1	5,61	α-Pinen	4,10	100	37	31	27	25	26	15	22	27	22	20
2	6,32		0,02	100										
3	6,51	Camphen	0,25	100	31	31	23	22	24	13	19	27	22	15
4	7,52	β-Pinen	0,26	100	42	35	26	25	26	14	22	25	20	18
5	7,87	Sabinen	0,15	100	41	30	24	21	26		20	21	20	15
6	9,11	Myrcen	0,89	100	45	44	22	20	18	12	15	22	17	12
7	9,19	α-Phellandren	0,42	100	47	41	26	23	22	14	22	25	22	17
8	10,31	Limonen	1,89	100	52	51	27	20	21	12	17	23	20	14
9	10,62	β-Phellandren	0,48	100	53	49	26	18	20	11	17	21	17	12
10	10,78	1,8-Cineol	0,08	100	59	54								
11	11,55		0,04	100										
12	11,98	γ-Terpinen	0,78	100	64	63	41	20	23	14	20	25	20	14
13	12,87	p-Cymen	0,20	100	70	80	66	43	42	a	45	62	48	39
14	13,40	Terpinolen	0,13	100	59	68	38							
15	18,30	Fenchon	21,60	100	69	78	55	28	22	13	19	23	21	16
16	21,19		0,04	100										
17	23,08	Campher	0,33	100	75	86	72	40	21	15	19	22	20	15
18	29,29	Estragol	2,39	100	96	94	91	64	27	15	21	27	18	14
19	32,69	cis-Anethol	0,07	100	83	142	128	80	42			35		
20	35,70	trans-Anethol	65,19	100	93	94	98	73	35	26	28	25	20	15
21	50,40		0,17	100	90	74	95	76	62	55	68	48	28	20
		Gesamt	**100,00**	**100**	**83**	**86**	**82**	**58**	**31**	**22**	**25**	**25**	**20**	**15**

[8] (Korrekturfak-

erücksichtigt)

Prozentangaben in Bezug zur Menge bei der ersten Destillation nach 5 Minuten, die gleich 100% gesetzt wurde.

Abb. 17: Abnahme der Hauptkomponenten des ätherischen Öles aus gemahlenen Fenchelfrüchten (%-Angaben in Bezug zur Menge bei der ersten Destillation nach 5min.)



Tab. 43 zeigt die Abnahme der 5 Hauptkomponenten in Abhängigkeit von der Lagerungszeit. An den Werten ist zu erkennen, daß der Gehalt an Monoterpenkohlenwasserstoffen wie α-Pinen und Limonen zu Beginn deutlich abnimmt, während der Gehalt an trans-Anethol im Gesamtöl aufgrund dieser Abnahme zunimmt. Diese relative Zunahme erreicht nach 4 Stunden ihren höchsten Wert, stagniert dann etwas und nähert sich nach einem Tag allmählich wieder ihrem Ursprungswert von etwa 65%. Die größte Annäherung an die Ausgangswerte ist schließlich bei der Destillation nach 120 Tagen zu beobachten.

Tab. 43: Zusammensetzung des Wasserdampfdestillates aus gemahlenen Fenchelfrüchten nach bestimmter Zeitdauer (Angaben in %)

Zeit	α-Pinen	Limonen	Fenchon	Estragol	trans-Anethol	Sonstige
5 min	4,1	1,9	21,7	2,4	65,5	4,3
30 min	1,8	1,2	18,2	2,8	73,2	2,8
1 h	1,5	1,1	19,8	2,7	72,3	2,7
2 h	1,4	0,6	14,5	2,7	78,8	2,0
4 h	1,8	0,6	10,5	2,6	82,6	1,9
17 h	3,5	1,3	15,8	2,1	74,1	3,2
1 d	3,0	1,1	12,9	1,7	78,9	2,6
5 d	3,6	1,3	16,3	2,0	73,3	3,5
13 d	4,5	1,8	20,5	2,7	66,1	4,4
120 d	4,4	1,8	22,2	2,1	65,3	4,1
170 d	5,3	1,7	22,4	2,1	64,4	4,1

1.8. Untersuchung des ätherischen Öles der Früchte von Bunium bulbocastanum

Anhand des Vergleichs von Arzneibuch- und Kapillardestillaten der vom Inhaltsstoffspektrum weitgehend bekannten Drogen Pfefferminzblätter, Rosmarinblätter und Fenchelfrüchte konnte festgestellt werden, daß praktisch keine qualitativen und kaum quantitative Unterschiede zwischen beiden Destillattypen bestehen. Daher sollte im letzten Abschnitt der Versuchsreihen zur Wasserdampfdestillation die Kapillardestillation zur Gewinnung eines bisher wenig untersuchten ätherischen Öles genutzt werden, von dem nur sehr wenig Pflanzenmaterial verfügbar war.
Die Wahl fiel auf die Früchte von Bunium bulbocastanum (Knollenkümmel), dessen ätherisches Öl bisher wenig untersucht ist und von dem nur kleine Mengen zur Verfügung standen, die in keinem Fall für eine konventionelle Destillationsmethode ausreichend waren. Insgesamt konnten von 5 verschiedenen Bezugsquellen bzw. Standorten als Bunium bulbocastanum-Früchte deklariertes Material bezogen werden (Tab. 44). An der Größenordnung der gelieferten Mengen ist schon zu erkennen, daß zumindest für die Proben 1-4 als Destillationsmethode nur die Kapillardestillation in Frage kam. Durch die Untersuchungen sollten Antworten auf die folgenden Fragen erhalten werden:

- Handelt es sich bei den bezogenen Proben um Früchte von Bunium bulbocastanum ?
- Läßt sich durch Kapillardestillation das ätherische Öl der Früchte in ausreichenden Mengen für GC- und GC-MS-Messungen gewinnen ?
- Entsprechen die Analysenergebnisse der Destillate von Bunium bulbocastanum-Früchten den in der Literatur beschriebenen Untersuchungsergebnissen ?

1.8.1. Beschreibung von Bunium bulbocastanum

Habitus
Bunium bulbocastanum (Knollenkümmel, Carum bulbocastanum, Fam. Apiaceae) ist eine ausdauernde, kahle Pflanze, mit einem etwa 20-60cm hohen, stielrunden, gerillten Stengel (Abb. 18). Die Grundachse ist als eine fast kugelige, feste, hartfleischige, außen dunkelbraune Knolle ausgebildet, auf die sowohl der lateinische Name als auch die deutsche Bezeichnung *Knollenkümmel* bezug nehmen. Der Durchmesser der Knolle, die u.a. zur Schweinefütterung verwendet wurde, beträgt 10-40mm. Die unteren Stengelabschnitte 1. Ordnung sind gestielt, wodurch sich die Pflanze schon vor der Blüte leicht vom Kümmel (Carum carvi) unterscheidet, bei dem die unteren Zipfel der Abschnitte 1. Ordnung an die Hauptspindel anliegen. Die Dolden sind meist 10 bis 24strahlig. Die 5 Kronblätter sind weiß, verkehrtherzförmig und bis etwa zur Hälfte ausgerandet [HEGI, 1975].

Frucht
Die Frucht ist etwa 3-4mm lang, länglich elliptisch, an beiden Enden verjüngt, bei der Reife schwarzbraun, mit hellen Rippen. Die Teilfrucht ist im Querschnitt 5-kantig-halbrund. Die Hauptrippen sind fädlich, stumpf, wenig vorspringend, von einem im Querschnitt halbkreisförmigen Bündel durchzogen. Ölstriemen unter dem Tälchen

sind einzeln, groß, nach außen und innen etwas vorspringend. Das Nährgewebe ist im Querschnitt stumpf-5-eckig, an der Fuge abgeflacht und in der Mitte leicht kielartig nach dem Fruchthalter hin vorspringend. Die Griffelpolster sind kegelförmig gewölbt, die Griffel zuletzt darüber zurückgeschlagen und doppelt so lang als dasselbe [HEGI, 1975].

Abb. 18: Habitus von Bunium bulbocastanum [aus WEYMAR, 1966]

Vorkommen

Anzutreffen ist Bunium bulbocastanum heute nur selten in Äckern, an grasigen Hängen, auf trockenen Weiden, in Weinbergen und vereinzelt (verschleppt) auf Schutt, in Bahnhöfen usw. Es findet sich verbreitet in Westdeutschland, der Westschweiz, England, Belgien, Holland, Frankreich und Italien. Angaben über das Vorkommen in Belutschistan, Kaschmir und Nordasien sind fragwürdig, da die Art z.B. in *Boissier Flora Orientalis* und in *Ledebours Flora Rossica* fehlt [HEGI, 1975].

Verwendung

Die Knollen haben eine süßlichen Geschmack, sind eßbar und wohlschmekkend. Wo die Pflanze reichlich vorkam, wurden die Knollen in manchen Gegenden auch zur Schweinefütterung verwendet. Die Blätter können wie Petersilie, die Früchte wie Kümmel verwendet werden. Früher wurde die Pflanze viel mehr angebaut, vor allem vor Einführung der Kartoffel. Die Knolle wurde auch als Radix Bulbocastani in der Heilkunde als Adstringens (gegen Bluthusten) verwendet [HEGI, 1975; HÄNSEL et al., 1992; UPHOF, 1968].

Verfälschungen / Verwechslungen

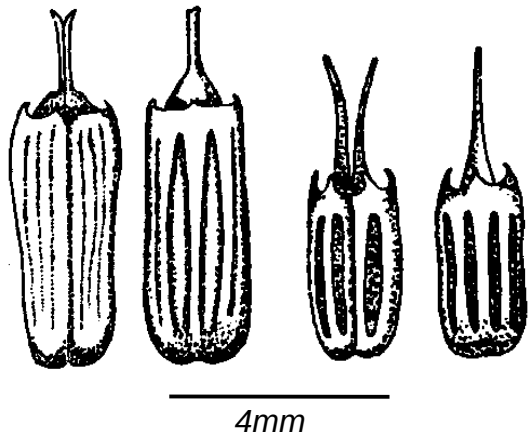
In Indien wird beschrieben, daß die Früchte als Austauschdroge bzw. Verfälschung von Carvi fructus von Carum carvi gelten [SHAH, KHANNA, 1961; AGARWAL et al., 1979]. Andererseits wird bei Drogen indischer Herkunft über Verfälschungen des Kreuzkümmels (Cuminum cyminum) mit den Früchten von Kümmel (Carum carvi) und Bunium bulbocastanum berichtet. Vermutlich handelt es sich dabei um Verwechselungen, da in Indien alle drei Früchte unter dem Namen „zira (=zeera)“ gehandelt werden. Mit „white zira“ werden die Kreuzkümmelfrüchte bezeichnet. Die anderen beiden sind unter dem Namen „Black oder Kala Zira“ bekannt [QADRY, ATAL, 1979]. Andere Autoren benutzen für Kreuzkümmel den Namen „zeera“, für Kümmel „shiazeera“ und „Kala-zeera“ für Nigella sativa (Ranunculaceae), wobei nicht ausgeschlossen wird, daß es sich bei letzterem auch um Bunium bulbocastanum-Früchte handeln kann [MITRA, ROY 1975; HÄNSEL et al., 1992].

Bisherige Untersuchungen des ätherischen Öles
Die Gattung Bunium L. – die etwa 30 Arten umfaßt – ist bisher kaum auf Inhaltsstoffe untersucht. Die Früchte von Bunium bulbocastanum sollen älteren Angaben zufolge 2% ätherisches Öl mit 18% Aldehyden enthalten. Agarwal gibt sogar einen Ölgehalt von 9,5% an, wobei ca. 80% auf p-Cymen (35,71%) und Cuminaldehyd (45,41%) entfallen. Es soll dem Autor nach eine gewisse Übereinstimmung der ätherischen Fruchtöle von Bunium bulbocastanum und Cuminum cyminum (Kreuzkümmel) bestehen [AGARWAL et al., 1979].

1.8.2. Beschreibung der untersuchten Proben

Zunächst wurden als Bunium bulbocastanum-Früchte deklarierte Proben aus 5 verschiedenen Quellen bezogen, die jeweils verschiedenen Fundorten entstammten (Tab. 44). Zusätzlich wurden die Früchte von Cuminum cyminum (Kreuzkümmel) herangezogen, um zu überprüfen, ob entsprechend den Ausführungen von Agarwal dessen ätherisches Öl mit dem der Bunium bulbocastanum-Früchte vergleichbar ist. Nach den zitierten Untersuchungen sind im ätherischen Öl des Kreuzkümmels nicht nur p-Cymen (42,13%) und Cuminaldehyd (27,72%) die Hauptkomponenten, sondern auch zahlreiche andere Komponenten in beiden ätherischen Ölen vertreten [AGARWAL et al., 1979]. Nach Hänsel sollen die Kreuzkümmelfrüchte 2-5% ätherisches Öl mit einem Aldehydgehalt von 35-52% enthalten, berechnet als Cuminaldehyd [HÄNSEL et al., 1992].

Abb. 19: Früchte von Oenanthe crocata (links) und Oenanthe pimpinelloides [aus STACE, 1995]



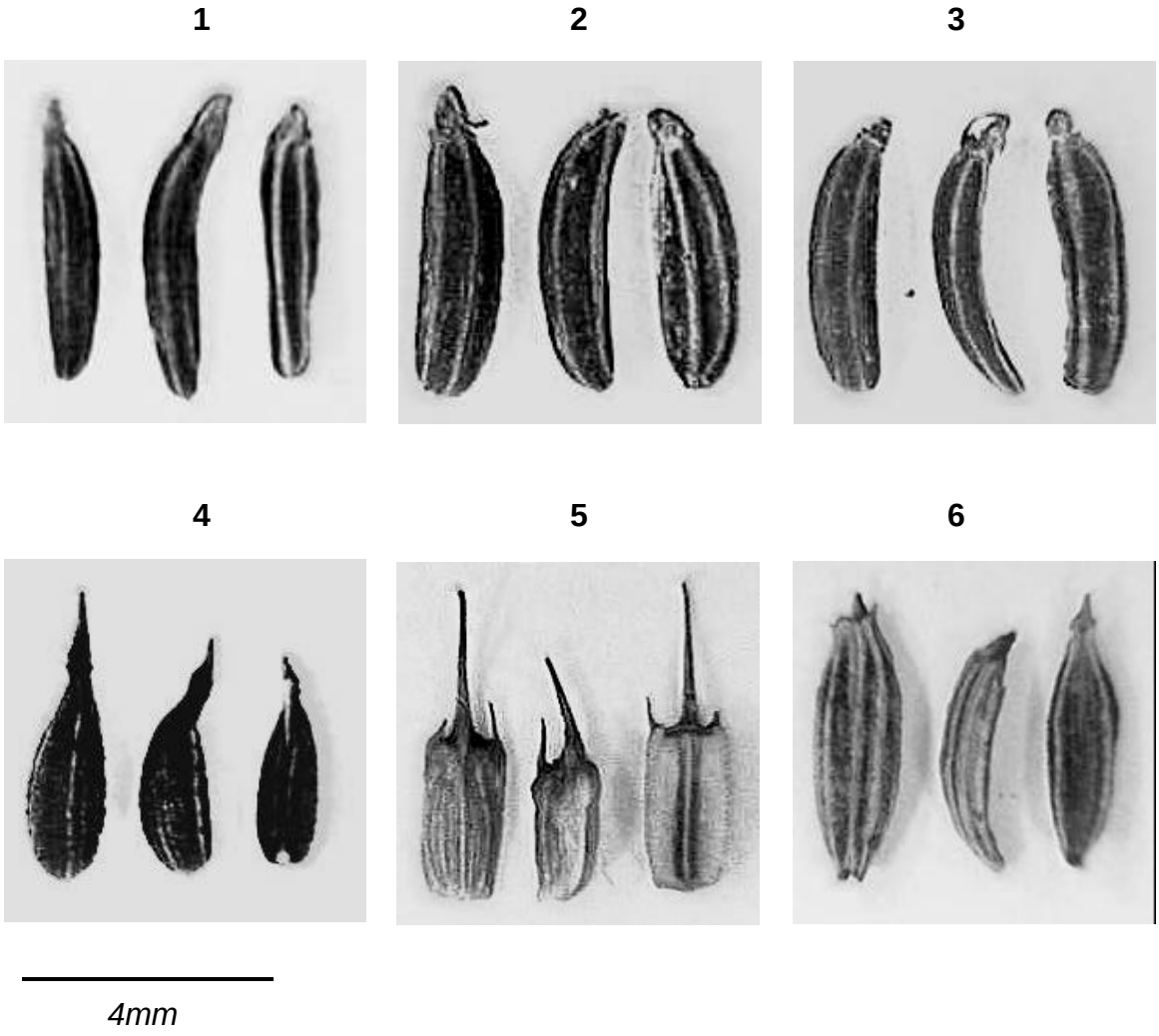
Schon makroskopisch war zu erkennen, daß es sich bei den vom Samengroßhandel bezogenen Früchten (Probe 5) in keinem Fall um die deklarierten Früchte von Bunium bulbocastanum handelte. Bei Lupenbetrachtung der Früchte ließ sich der Befund erhärten und das Vorliegen von Oenanthe-Früchten vermutet werden. Nach Lupenauswertung eines größeren Kollektivs an Früchten ließ sich schließlich annehmen, daß es sich bei Probe 5 um die Früchte von Oenanthe pimpinelloides (Rebendolde, Wasserfenchel, Fam. Apiaceae) (Abb. 19) handelte. Dies ist nicht ungefährlich, da zumindest beim ätherischen Öl der Wurzeln der verwandten Oenanthe crocata eine Giftwirkung nachgewiesen wurde, die beim Menschen in 2 Fällen binnen 1 bis 1½ Stunden zum Tode führte [IRIARTE, 1941].

Die Proben 1 bis 4 entsprechen bei Lupenbetrachtung den Beschreibungen von Bunium bulbocastanum-Früchten (Abb. 20). Die Proben 1 bis 4 weisen zwar gewisse Unterschiede auf, diese können jedoch auch durch andere Einflüsse wie Standort, Erntezeit, Reifestadium, Alter usw. bedingt sein. Mehr Gewissheit sollte hierbei die Auswertung der einzelnen Destillate verschaffen.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6
identifizierte Species	Bunium bulbo-castanum	Bunium bulbo-castanum	Bunium bulbo-castanum	Bunium species	Oenanthe pimpinelloides	Cuminum cyminum
Herkunft	Valpreveyre/ Hautes Alpes/ Frankreich	Oberes Kinzig-tal/Herholz/ober-er Südhang	Kopenhagen/ Dänemark	Fôret de Grim-bosq/Frank-reich	Anbau Fa. Bornträger / Offstein	-
Bezugsquelle	Alter Botan. Gar-ten Göttingen	Botan. Garten Marburg	Botan. Garten Kopenhagen	Botan. Garten Caen	Samengroß-handel	Markt Hamburg
Lieferdatum	Jan. 2000	1996	-	-	Jan. 2000	Jan. 2000
Liefermenge	ca. 120mg	ca. 180mg	1,07g	ca. 370mg	100g	ca. 30g
Einwaage	80,3mg	121,1mg	900,9mg	301,4mg	202,3mg	208,9mg
Vorlage	200µl Heptan	200µl Heptan	200µl Pentan	200µl Pentan	200µl Heptan	200µl Heptan
Destillationszeit	3h	2,5h	3h	2h	2h	2h
% Öl in der Vorlage	0,10	0,04	0,06	1,30	0,04	2,41
% Öl in der Droge	0,24	0,06	0,01	0,87	0,04	2,31
GC-Kapillare	DB-Wax	DB-Wax	DB-Wax	DB-Wax	DB-Wax	DB-Wax
Injektionsvolumen	2µl	2µl	2µl	2µl	2µl	1µl
Splitverhältnis	1:5	1:5	1:5	1:5	1:5	1:10

Tab. 44: Herkunft der als Bunium bulbocastanum deklarierten Fruchtproben (1-5) und Analysenparameter

Abb. 20: Früchte der untersuchten Proben 1 bis 6



1.8.3. Versuchsdurchführung

Von allen 6 Proben wurde je ein Kapillardestillat gewonnen, daß anschließend gaschromatographisch analysiert wurde. Von den Destillaten der Proben 1 bis 4 – bei denen es sich wahrscheinlich um Bunium bulbocastanum-Früchte handelte – wurden zusätzlich GC-MS Messungen durchgeführt.
Die Einwaage zur Kapillardestillation richtete sich in erster Linie nach der zur Verfügung stehenden Probenmenge. Lediglich für Probe 5 und 6, die in größeren Mengen verfügbar waren, wurde mit etwa 200mg eine Einwaage gewählt, die nach den bisherigen Untersuchungen zur Kapillardestillation am geeignetsten erschien. Das Vorlagevolumen betrug wie bei den meisten zuvor durchgeführten Kapillardestillationen 200µl. Als Vorlage wurde für die Proben 1, 2, 5 und 6, die zuerst destillierten wurden, n-Heptan verwendet. Die anschließende GC-Analyse zeigte jedoch, daß die Destillate der Proben 1, 2 und 5 sehr verdünnt vorlagen, so daß bei den übrigen Proben 3 und 4 n-Pentan als Vorlage verwendet wurde, um das Destillat gegebenenfalls ohne Verlust von leichtflüchtigen Ölkomponenten einengen zu können. Dies erwies sich jedoch als ungünstig, da sich das n-Pentan schon zu Destillationsbeginn durch das

übergehende heiße Destillat bzw. die stark erwärmte Kapillare nahezu komplett verflüchtigte, so daß am Ende der Destillation durch nochmaliges Einpipettieren von 200µl n-Pentan in die Auffanggefäße das übergegangene Öl ausgeschüttelt werden mußte. Aus diesem Grund sind die ermittelten Ölgehalte und Analysenresultate bei diesen beiden Proben etwas unsicher.
Destilliert wurde bei 110°C Heiz- und -2°C Kühltemperatur, wobei sich die Destillationszeit nach dem Volumen der übergegangenen Wassermenge richtete. Die Destillation wurde beendet, wenn das übergegangene Wasser den Flaschenhals der Auffanggefäße erreicht hatte. Diese Zeit differierte relativ stark und lag zwischen 2 und 3 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Auffangphase in den 150-µl-Mikroeinsatz eines 1,5-ml-Probenfläschchens gefüllt und verschlossen. Die anschließende gaschromatographische Analyse von je 1µl Destillat auf einer DB-Wax-Kapillare (Temperaturprogramm 46-220°C, 3°C/min, danach isotherm) bei einem Splitverhältnis von 1:10 ergab, daß die Destillate der Proben 1 bis 5 nur sehr verdünnt vorlagen. Daher wurden hiervon nochmals je 2µl bei einem Splitverhältnis von 1:5 chromatographiert.
Da bei allen Untersuchungen kein innerer Standard verwendet wurde, erfolgte die Berechnung der Ölausbeuten ausschließlich über die Gesamtpeakfläche des Öles. Zum Quantifizieren wurden 6mal je 2µl 2,0%ige Anisollösung in n-Heptan bei einem Splitverhältnis von 1:5 chromatographiert. Der Mittelwert der sich ergebenen Anisolpeakflächen wurde anschließend als Bezugswert für die Berechnung der Ölkonzentration im Destillat bzw. in der Droge verwendet.

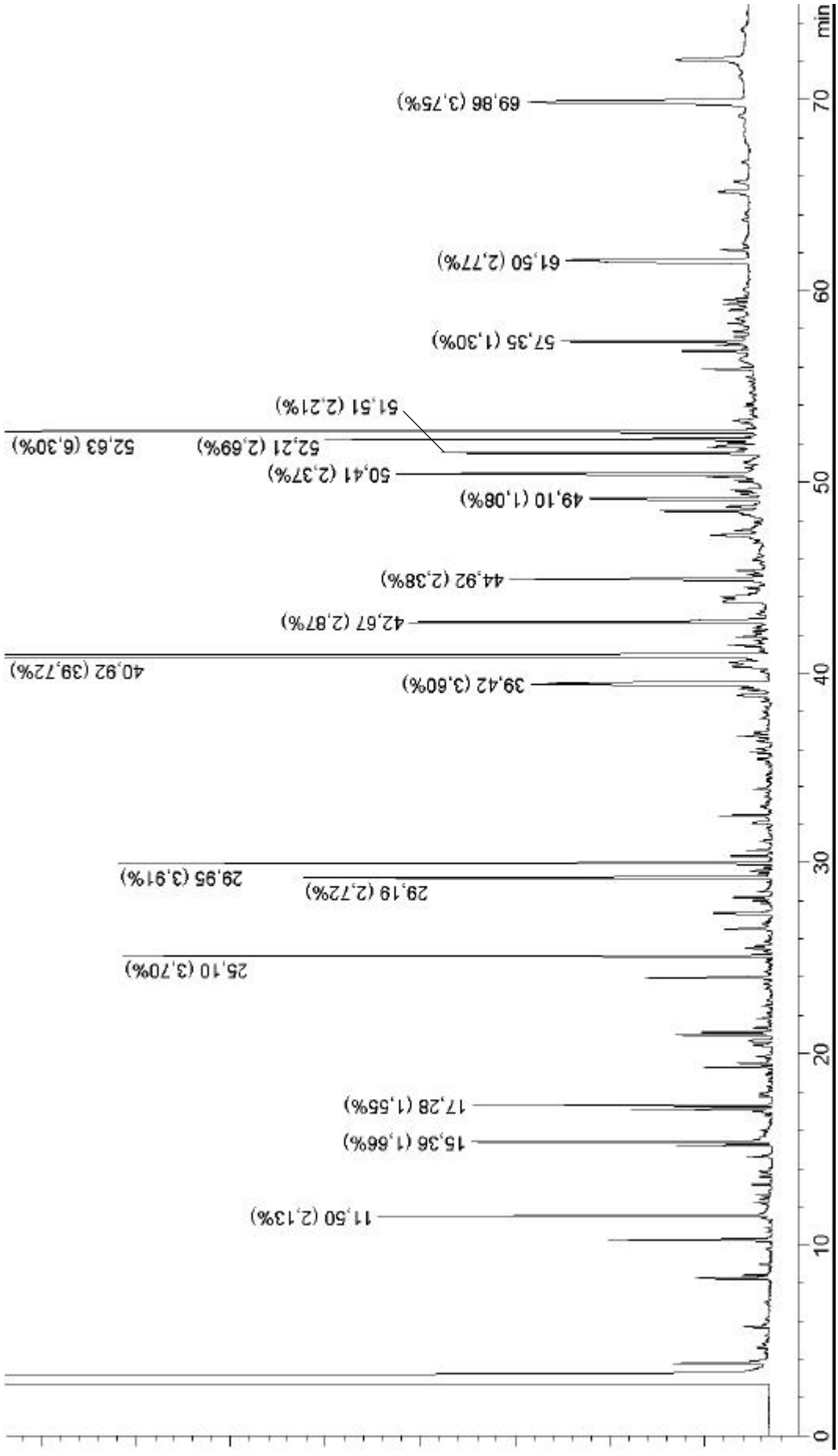
1.8.4. Auswertung der Ergebnisse

Schon bei alleiniger Betrachtung der 6 verschiedenen Gaschromatogramme konnten einige wichtige Feststellungen gemacht werden:

- Die Destillate der Proben 1, 2 und 3 zeigen eine relativ gute Übereinstimmung in ihren Zusammensetzungen.
- Das Destillat der 4. Probe (aus Caen) zeigt eine völlig andersartige Zusammensetzung gegenüber den Proben 1 bis 3.
- Das Destillat der Probe 5 (vermutlich Oenanthe pimpinelloides) zeigt gegenüber den anderen Destillaten ein völlig anderes Gaschromatogramm.
- Keines der Destillate der Proben 1 bis 5 stimmt mit dem der 6. Probe (Cuminum cyminum) sowie den Angaben von Agarwal überein.
- Die ermittelten Ölausbeuten (zumindest die der Proben 1 bis 5) liegen deutlich unter den in der Literatur angegebenen Werten.

Proben 1, 2 und 3

Die Destillate der Proben 1, 2 und 3 zeigen gute Übereinstimmungen im Gaschromatogramm (Abb. 21 / Tab. 45). Werden nur die Peaks berücksichtigt, die bei allen 3 Destillaten übereinstimmend detektiert wurden, so ergeben sich für die 1. Probe insgesamt 88,2%, für die 2. Probe 94,2% und für die 3. Probe 91,2% der ursprünglichen Gesamtpeakfläche. Da zudem die Beschreibung der Frucht von Bunium bulbocastanum mit diesen 3 Apiaceenfruchtproben gut übereinstimmte, konnte davon ausgegangen werden, daß es sich bei den gelieferten Proben 1, 2 und 3 tatsächlich



o-

(DB-Wax-Kapillare)

Tab. 45: Zusammensetzung des ätherischen Öles von Bunium bulbocastanum (Proben 1, 2 und 3) (DB-Wax-Kapillare) [(+) in Spuren vorhanden; (-) nicht registriert]

Peak-Nr.	Ret.-zeit	RI	Probe 1 (%)	Probe 2 (%)	Probe 3 (%)
1	8,24	1.087	1,36	1,05	0,46
2	10,24	1.153	(+)	(+)	0,83
3	11,50	1.189	2,65	5,38	2,13
4	15,18	1.288	0,44	0,78	0,48
5	15,36	1.292	1,36	4,51	1,66
6	17,07	1.337	1,71	1,73	0,69
7	17,28	1.343	1,59	3,96	1,55
8	19,28	1.391	0,33	0,80	0,38
9	19,89	1.406	0,41	(+)	(+)
10	20,95	1.434	1,72	0,73	0,55
11	21,10	1.438	(+)	0,46	0,39
12	23,95	1.508	1,27	2,23	0,80
13	25,10	1.539	1,33	3,39	3,70
14	26,49	1.575	(+)	0,70	0,38
15	27,33	1.595	0,98	0,64	0,50
16	28,01	1.614	(+)	0,49	(+)
17	28,48	1.627	(+)	0,68	(+)
18	29,19	1.646	0,44	2,23	2,72
19	29,95	1.666	11,40	8,88	3,91
20	30,33	1.676	0,31	0,58	0,22
21	32,45	1.735	0,31	0,55	0,29
22	33,28	1.758	0,66	(+)	(-)
23	39,42	1.937	2,79	4,34	3,60
24	40,37	1.966	(+)	(+)	0,57
25	40,56	1.971	0,36	0,65	0,40
26	40,92	1.982	25,49	18,98	39,72
27	41,68	2.005	0,88	(-)	(-)
28	42,67	2.037	2,03	1,96	2,87
29	43,74	2.071	(-)	(+)	0,53
30	43,96	2.078	(+)	0,30	0,59
31	44,92	2.108	3,14	4,00	2,38
32	45,36	2.123	1,07	0,71	0,17
33	47,22	2.184	(+)	(+)	0,57
34	48,46	2.227	2,62	1,20	0,74
35	48,69	2.235	0,55	0,33	0,29
36	49,10	2.249	1,56	1,99	1,08
37	49,56	2.264	(+)	0,86	0,29
38	50,25	2.288	2,78	(+)	0,36
39	50,41	2.293	2,40	2,03	2,37
40	50,83	2.308	1,35	(-)	(-)
41	51,51	2.333	1,68	1,12	2,21
42	51,83	2.344	1,25	0,67	0,54

Fortsetzung Tab. 45

Peak-Nr.	Ret.-zeit	RI	Probe 1 (%)	Probe 2 (%)	Probe 3 (%)
43	52,06	2.352	3,77	0,75	0,24
44	52,21	2.358	(-)	(+)	2,69
45	52,63	2.372	5,59	4,15	6,30
46	53,19	2.392	(-)	0,70	0,21
47	53,95	2.420	(+)	0,70	(+)
48	56,83	2.527	0,95	0,55	0,41
49	57,35	2.547	0,88	2,14	1,30
50	59,13	2.614	0,47	(-)	(-)
51	61,50	2.700	1,64	2,26	2,77
52	65,16	2.826	(+)	0,88	0,39
53	67,04	2.889	1,41	(+)	(+)
54	69,86	2.979	3,24	8,93	3,75
55	72,08	3.047	3,03	(+)	0,98
56	78,74	3.240	0,81	(+)	(+)

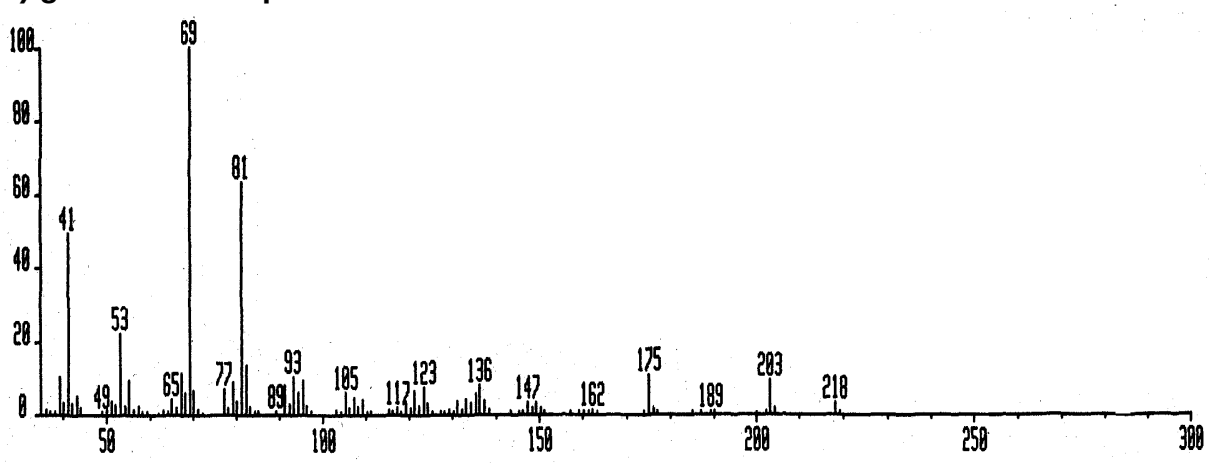
um Bunium bulbocastanum-Früchte handelte. Es konnte jedoch keine Übereinstimmung der gefundenen Ölbestandteile mit den von Agarwal gemachten Untersuchungsergebnissen festgestellt werden. Weder stimmten qualitative und quantitative Zusammensetzung mit dessen Angaben überein, noch ließ sich eine Übereinstimmung der gewonnenen Destillate mit dem von Cuminum cyminum (Abb. 24, unten / Tab. 47) feststellen. Es erscheint daher sehr wahrscheinlich, daß von Agarwal die Früchte einer anderen Art als das in Europa vorkommende Bunium bulbocastanum untersucht wurde.

Unter der Annahme, daß auf der verwendeten DB-Wax-Kapillare in den ersten 20 Minuten vor allem Monoterpenkohlenwasserstoffe eluiert werden, macht diese Komponentengruppe bei der 1. Probe 9,85%, bei der 2. Probe 18,22% und bei der 3. Probe 8,18% aus. Die Hauptkomponenten sind im Bereich ab der 20. Minute zu finden. An den prozentualen Anteilen der Monoterpenkohlenwasserstoffe sowie der beiden Hauptkomponenten ist zu erkennen, daß die quantitative Zusammensetzung relativ stark variiert.

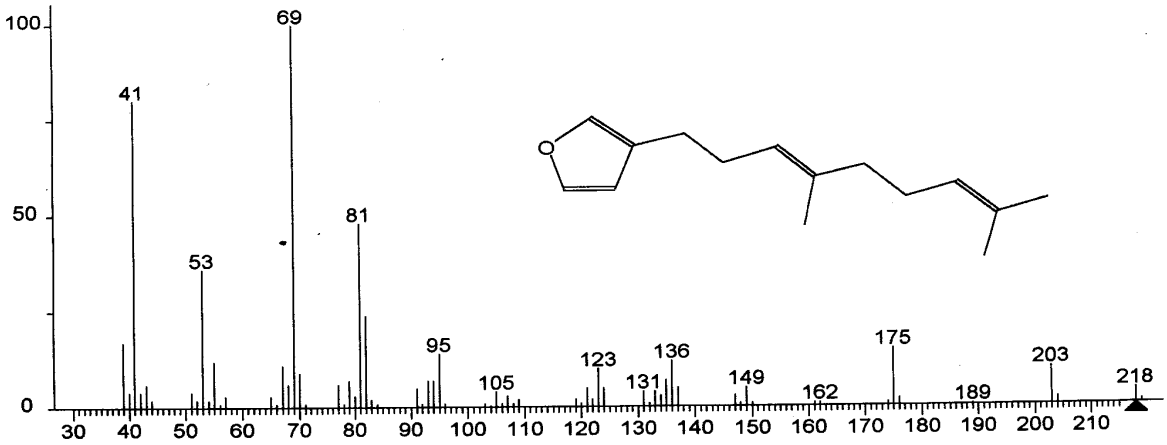
Die GC-MS-Messungen haben ergeben, daß es sich bei der Komponente mit dem höchsten Anteil um Caryophyllenoxid (40,92min) handelt, das bei der 1. Probe 25,49%, der 2. Probe 18,98% und der 3. Probe 39,72% ausmacht. Als weitere Komponente mit relativ hohem Anteil konnte noch trans-β-Farnesen (29,95min) identifiziert werden, das in den Proben zu 11,40%, 8,88% bzw. 3,91% vorliegt. Weitere Komponenten, die durch GC-MS-Messung identifiziert werden konnten, sind β-Caryophyllen (27,33min), Humulenepoxid II (42,67min), Salvial-4(14)-en-1-on und das in ätherischen Ölen äußerst selten vorkommende Furanosesquiterpen Dendrolasin (Abb. 22), das benannt ist nach der Ameise Lasius (Dendrolasius) fuliginosus, aus der es zum ersten Mal isoliert wurde [QUILICO, PIOZZI, PAVAN, 1957]. Als weitere Vorkommen dieser Substanz sind Süßkartoffel-Fuselöl [HIROSE, ABU, SEKIYA, 1961], das ätherische Stammholzöl von Torreya nucifera (Fam. Taxaceae) [SAKAI et al. 1963; TAKANO et al., 1982; SAKAI et al., 1965] sowie die Myoporaceae Eremophila rotundifolia [DIMITRIADIS, MASSY-WESTROP, 1979, 1980] beschrieben.

Abb. 22: Massenspektrum von Dendrolasin

a) gemessenes Spektrum



b) Literaturspektrum [NIST, 1998]

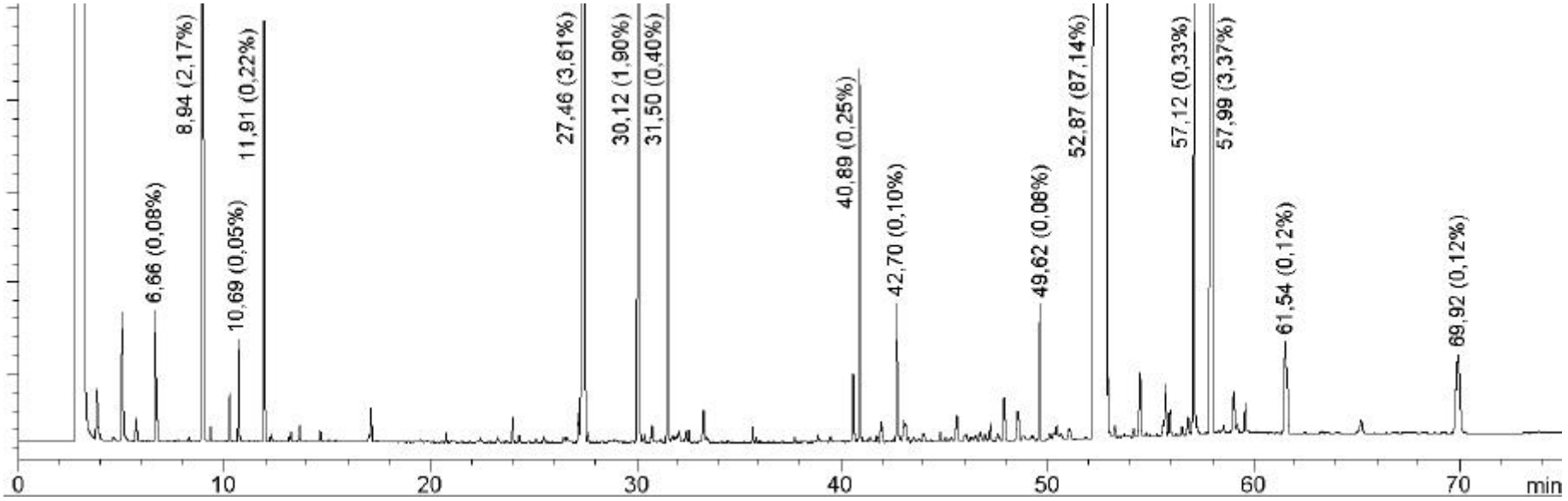


Probe 4

Die Früchte der Probe 4 ähneln zwar vom Äußeren denen der Proben 1, 2 und 3, das Gaschromatogramm des hieraus gewonnenen Kapillardestillates (Abb. 23) zeigt jedoch eine völlig andersartige Zusammensetzung. Dominierend ist der Peak Nr. 11, der 87,14% des Gesamtöles ausmacht und durch GC-MS-Analyse als Apiol identifiziert wurde. Bemerkenswert ist bei dieser Probe zudem die relativ hohe Ölausbeute. Liegen diese bei den Fruchtproben 1, 2 und 3 bei nur 0,24, 0,06 bzw. 0,01%, so sind bei der 4. Fruchtprobe – trotz des ungünstigen Verlaufes der Kapillardestillation mit der Verflüchtigung des n-Pentans nach Destillationsbeginn – 0,87% zu verzeichnen.

Probe 5

Bei Probe 5 konnte schon – wie bereits erwähnt – vor der Analyse des ätherischen Öles makroskopisch festgestellt werden, daß es sich nicht um die Früchte von Bunium bulbocastanum handelte, sondern vermutlich um diejenigen von Oenanthe pimpinelloides. Trotzdem wurde auch hiervon eine Kapillardestillat gewonnen, das, wie zu erwarten, eine andersartige Zusammensetzung im Gaschromatogramm zeigte



Peak-Nr.	Ret.-zeit	RI	%
1	6,66	1.024	0,08
2	8,94	1.111	2,17
3	10,69	1.167	0,05
4	11,91	1.200	0,22
5	27,46	1.599	3,61

Peak-Nr.	Ret.-zeit	RI	%
6	30,12	1.671	1,90
7	31,50	1.707	0,40
8	40,89	1.981	0,25
9	42,70	2.038	0,10
10	49,62	2.267	0,08

Peak-Nr.	Ret.-zeit	RI	%
11	52,87	2.381	87,14*
12	57,12	2.538	0,33
13	57,99	2.572	3,37
14	61,54	2.701	0,12
15	69,92	2.981	0,12

(* Apiol)

ates der 4. Probe (DB-Wax-Kapillare)

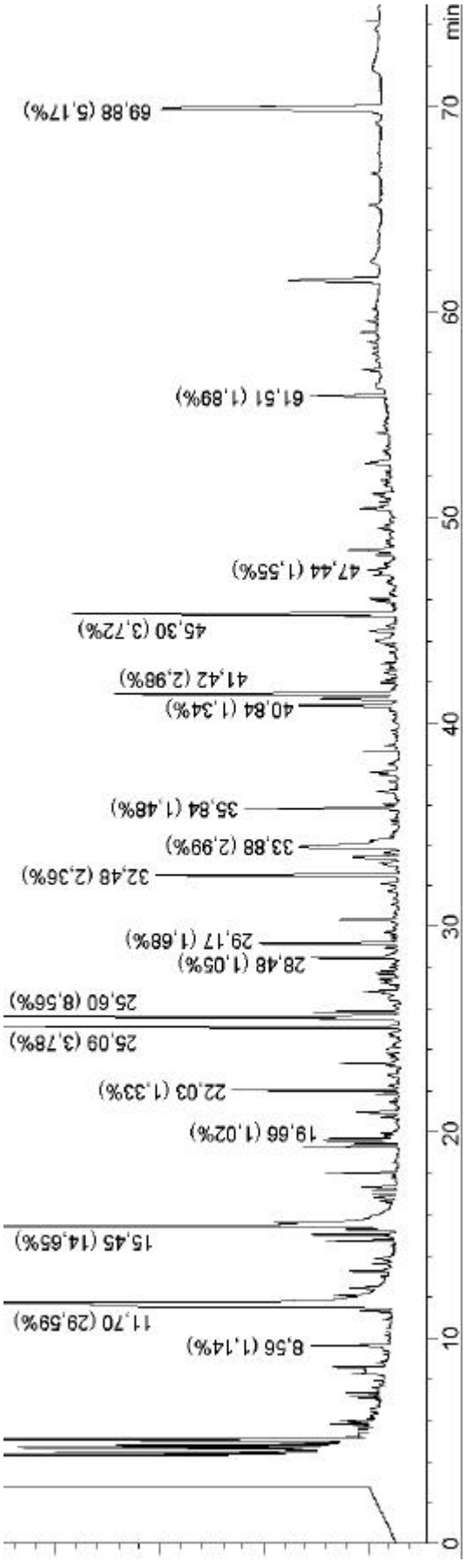
(Abb. 24, oben / Tab. 47). Weiterführende analytische Messungen wurden deshalb hiermit nicht vorgenommen.

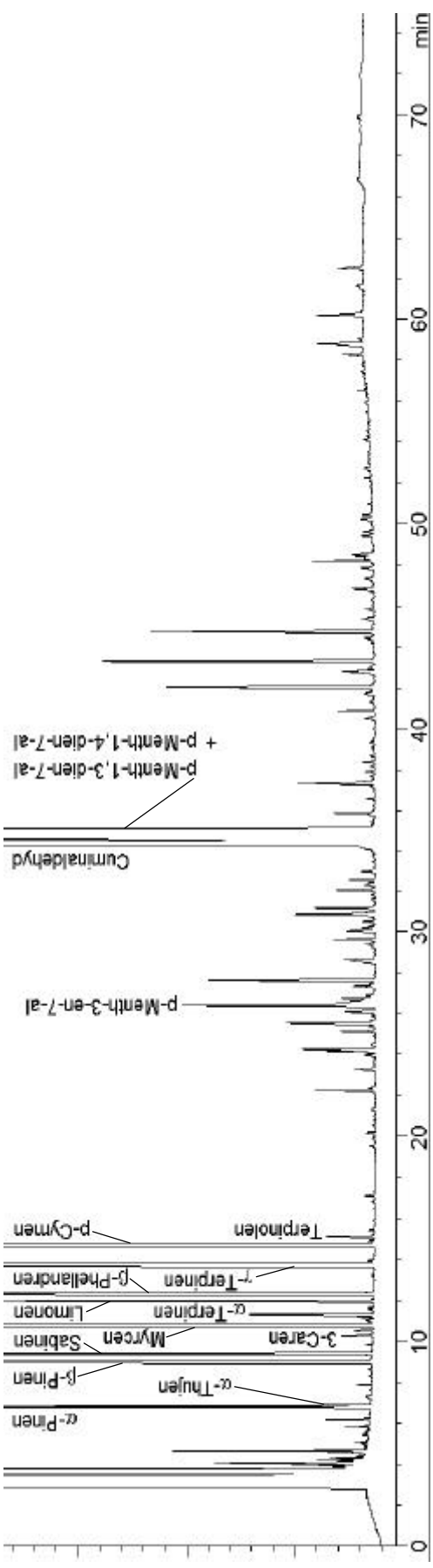
Probe 6

Bei Probe 6 war schon vor der Kapillardestillation bekannt, daß es sich hierbei um Früchte von Cuminum cyminum handelt. Es wurde trotzdem hiervon ein Destillat gewonnen und gaschromatographisch analysiert (Abb. 24, unten / Tab. 47), um die von Agarwal gemachten Ausführungen über eine große Übereinstimmung in der Zusammensetzung der ätherischen Öle der Früchte von Bunium bulbocastanum und Cuminum cyminum zu überprüfen. Eine solche Übereinstimmung konnte jedoch – wie bereits erwähnt – nicht festgestellt werden. Mögliche Gründe hierfür sind bereits bei den Proben 1, 2 und 3 diskutiert worden.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen des ätherischen Öles von Bunium-bulbocastanum-Früchten zeigte, daß der Kapillardestillation bei Analyse flüchtiger Pflanzeninhaltsstoffe und gleichzeitiger Verfügbarkeit von Probemengen im mg-Bereich ein hoher Stellenwert zukommen kann. Trotz der sehr geringen Ölgehalte von 4 der 6 in die Untersuchungen einbezogenen Proben war es auf relativ einfachem Weg und durch geringen Aufwand möglich, ein Destillat zu gewinnen, das bei optimaler Einstellung der Analysenparameter (GC-Empfindlichkeit, Injektionsvolumen, Splitverhältnis usw.) Ergebnisse lieferte, die mit den aus Destillaten konventioneller Verfahren vergleichbar sind, bei denen größeren Probemengen vorliegen müssen.
Die Ergebnisse der Untersuchungen ergaben, daß nur 3 der 5 als Bunium bulbocastanum-Früchte gelieferten Proben der Deklaration entsprachen. Als gefährlich erwies sich die Lieferung von vermutlich Oenanthe pimpinelloides-Früchten (Probe 5), da zumindest in dem ätherischen Wurzelöl der verwandten Oenanthe crocata stark toxische Substanzen gefunden wurden. Bei den Proben 1 bis 4 war es schwierig, rein makroskopisch zu entscheiden, ob es sich um Bunium-bulbocastanum-Früchte handelte. Erst die Gaschromatogramme der hieraus gewonnenen Kapillardestillate ließ eindeutig erkennen, daß es sich bei den Proben 1 bis 3, die große Übereinstimmung in der Zusammensetzung ihres ätherischen Öles zeigten, sehr wahrscheinlich um die deklarierten Früchte handelte, während die Zusammensetzung des Destillates der 4. Probe komplett hiervon abwich. Bei dieser Probe könnte es sich aufgrund der morphologischen Ähnlichkeit eventuell um die Früchte einer anderen Bunium-Art handeln. Als Hauptkomponente ließen sich durch GC-MS-Messung in diesem Öl 87,14% Apiol nachweisen.
Bei den Bunium bulbocastanum-Früchten (Proben 1-3) konnte keine Übereinstimmung in der Zusammensetzung des ätherischen Öles mit den von Agarwal gemachten Ausführungen festgestellt werden. Es wurde auch nicht die von dem Autor beschriebene große Übereinstimmung mit dem ätherischen Öl von Cuminum cyminum (Probe 6) registriert und zudem lagen die ermittelten Ölausbeuten weit unter den bisher beschriebenen Angaben. Hauptkomponente ist bei allen 3 Proben Caryophyllenoxid. Daneben konnten noch trans-β-Farnesen, Humulenepoxid II, β-Caryophyllen, Salvial-4(14)-en-1-on und das bisher selten gefundene Furanosesquiterpen Dendrolasin nachgewiesen werden. Unterschiede bei den 3 Proben gab es lediglich in der quantitativen Zusammensetzung.





(DB-Wax-Kapillare)

Tab. 47: Zusammensetzung des ätherischen Öles von Oenanthe pimpinelloides und Cuminum cyminum (Proben 5 und 6) (DB-Wax-Kapillare)

Oenanthe pimpinelloides			
Nr.	**Ret.-zeit**	**RI**	**%**
1	5,78	980	0,64
2	7,19	1.046	0,41
3	8,56	1.098	1,14
4	9,60	1.133	0,57
5	11,70	1.195	29,59
6	12,42	1.215	0,72
7	14,72	1.277	0,54
8	15,02	1.284	0,65
9	15,45	1.294	14,65
10	18,02	1.361	0,50
11	19,30	1.391	0,73
12	19,50	1.396	0,62
13	19,66	1.400	1,02
14	22,03	1.461	1,33
15	23,32	1.493	0,65
16	25,09	1.539	3,78
17	25,60	1.552	8,56
18	25,85	1.559	0,74
19	26,85	1.584	0,61
20	27,72	1.606	0,66
21	28,48	1.627	1,05
22	29,17	1.646	1,68
23	30,32	1.676	0,65
24	32,48	1.736	2,36
25	33,37	1.760	0,50
26	33,88	1.775	2,99
27	35,84	1.831	1,48
28	37,61	1.882	0,52
29	40,84	1.980	1,34
30	41,20	1.990	0,92
31	41,42	1.997	2,98
32	44,00	2.079	0,55
33	45,30	2.121	3,72
34	47,44	2.192	1,55
35	48,39	2.224	0,78
36	50,41	2.293	0,50
37	52,63	2.372	0,45
38	55,91	2.492	0,81
39	61,51	2.700	1,89
40	69,88	2.979	5,17

Cuminum cyminum				
Nr.	**Ret.-zeit**	**RI**	**Komponenten**	**%**
1	6,19	1.002		0,03
2	6,77	1.029	α-Pinen	0,36
3	6,87	1.033	α-Thujen	0,19
4	9,05	1.115	β-Pinen	7,56
5	9,40	1.127	Sabinen	0,55
6	10,76	1.169	Myrcen	0,80
7	10,82	1.170	α-Phellandren	1,24
8	11,29	1.184	α-Terpinen	0,10
9	11,96	1.202	Limonen	0,33
10	12,30	1.212	β-Phellandren	0,47
11	13,80	1.254	γ-Terpinen	10,83
12	14,75	1.278	p-Cymen	6,88
13	15,10	1.286	Terpinolen	0,04
14	22,23	1.467		0,06
15	24,15	1.514		0,05
16	24,24	1.516		0,08
17	25,12	1.540		0,04
18	25,51	1.550		0,10
19	26,40	1.572	p-Menth-3-en-7-al	0,35
20	26,75	1.581		0,05
21	27,61	1.603		0,17
22	29,60	1.657		0,05
23	30,83	1.689		0,13
24	31,15	1.697		0,07
25	32,03	1.722		0,05
26	34,42	1.789	Cuminaldehyd	22,51
27	34,70	1.797	p-Menth-1,3-dien-7-al	6,95
28	35,06	1.807	p-Menth-1,4-dien-7-al	38,57
29	35,89	1.832		0,05
30	37,32	1.874		0,11
31	40,88	1.981		0,05
32	42,03	2.016		0,24
33	43,27	2.057		0,30
34	44,74	2.103		0,25
35	48,17	2.217		0,07
36	58,81	2.602		0,14
37	60,20	2.653		0,10
38	62,49	2.735		0,09

2. Vakuumdestillation

Der zweite Abschnitt des experimentellen Teils beschäftigt sich mit Untersuchungen zur Fraktionierung kleiner Mengen ätherischen Öles durch Vakuumdestillation. Dieses Trennverfahren bietet sich an, um ätherische Öle – die komplexe Gemische aus vielen Einzelkomponenten mit unterschiedlichen Siedepunkten darstellen – in mehrere Fraktionen zu zerlegen. Verschiedene Komponenten eines ätherischen Öles haben unter Normaldruck Siedepunkte, die im Bereich zwischen 150 und 300°C liegen. Durch Anlegen eines Vakuums werden die Siedetemperaturen gesenkt, wodurch sich der gravierendste Nachteil dieses Verfahrens – die thermische Belastung – beträchtlich reduzieren läßt. Die fraktionierte Vakuumdestillation stellt somit ein alternatives Trennverfahren zu chromatographischen Verfahren dar. Die maximal erreichbaren Trennfaktoren hängen bei der Vakuumdestillation neben den Siedepunktsdifferenzen der zu trennenden Stoffe von der Anzahl der theoretischen Böden ab. Ist die Trennstufenzahl hoch, so können auch noch Substanzen getrennt werden, deren Siedepunkte recht nahe beieinander liegen. Hieraus ergibt sich, daß die Trennung zum einen abhängig ist von der Zusammensetzung des ätherischen Öles und zum anderen von der Trennleistung des verwendeten Destillationsgerätes, d.h. von der Anzahl seiner theoretischen Böden.
Die Geräte zur Durchführung der Vakuumdestillationen sollten zum einen wieder die Kapillardestillationsapparatur der Firma Eppendorf und zum Vergleich das Kugelrohrdestillationsgerät der Firma Büchi sein. Letzteres ist bereits so konzipiert, das mit ihm Vakuumdestillationen durchführbar sind. Das Kapillardestillationsgerät war hingegen ursprünglich nur für den Einsatz bei Destillationen unter Normaldruck sowie für Wasserdampfdestillationen kleiner Probemengen geplant. Da es aber durchaus denkbar erschien, durch geringfügige Modifikationen am Geräteaufbau auch problemlos Vakuumdestillationen durchführen zu können und zudem mit diesem Gerät noch kleinere Probemengen (etwa 1 bis wenige Milliliter) destilliert werden können, wurde es in die Untersuchungen mit einbezogen. Es mußte jedoch zunächst geprüft werden, welche apparativen Veränderungen nötig sind, um damit Vakuumdestillationen durchführen zu können. Ziel dieser Untersuchungen war es deshalb, die Eignung der beiden Geräte zur fraktionierten Vakuumdestillation ätherischer Öle zu prüfen und anschließend vergleichend zu bewerten.
Die Versuchsreihen lassen sich dabei in 2 Bereiche einteilen. Im ersten Teil sollten mit Hilfe von binären Gemischen die Destillationsleistungen der beiden Apparaturen untersucht und charakterisiert werden. Im zweiten Teil wurde die eigentliche Fraktionierung ausgesuchter ätherischer Öle durchgeführt, bei denen zumindest eine Trennung in zwei Komponentengruppen erreicht werden sollte.

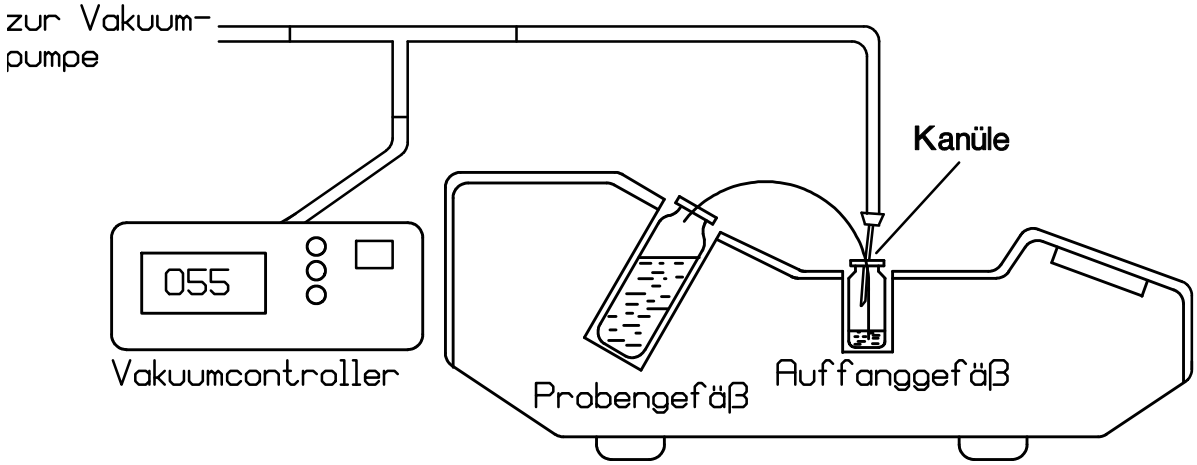
2.1. Destillationsgeräte und Versuchsaufbau

2.1.1. Kapillardestillationsgerät

Eine Beschreibung des Kapillardestillationsgerätes erfolgte bereits im Zusammenhang mit der Durchführung von Wasserdampfdestillationen (C.1.1.1.). Die folgenden

Ergänzungen betreffen lediglich geringfügige Änderungen zur möglichen Durchführung von Vakuumdestillationen. Da über das Kapillardestillationsgerät bisher noch keine Untersuchungen über eine mögliche Durchführung von Vakuumdestillationen vorlagen, galt es zu Beginn zu ermitteln, ob die in Abb. 25 wiedergegebene Versuchsanordnung eine ausreichende Dichtigkeit beim Anlegen eines Vakuums gewährleistete und ob sich der Druck bis zu dem mit der verwendeten Wasserstrahlpumpe erreichbaren Minimum reduzieren ließ. Zum Anlegen des Vakuums wird am Ende eines Schlauches, der über ein T-Verbindungsstück mit dem Vakuumcontroller und der Wasserstrahlpumpe verbunden ist, eine herkömmliche Spritzenkanüle befestigt. Diese Kanüle wird durch das Septum des Auffanggefäßes, das sich in der Kühlposition befindet und über die Kapillare mit dem Probengefäß verbunden ist, gestochen.

Abb. 25: Aufbau des Kapillardestillationsgerätes zur Durchführung von Vakuumdestillationen



Belüftet wird am Ende der Destillation durch einfaches Herausziehen der Kapillare aus dem vorperforierten Septum des Auffanggefäßes. Wie Vorversuche zeigten, besitzt die Versuchsanordnung eine erstaunliche Dichtigkeit. So konnte das Septum zur Probennahme nahezu beliebig oft mit der Probennahmespritze durchstochen werden, ohne daß die Dichtigkeit beeinträchtigt wurde.
Nachteilig beim Kapillardestillationsgerät ist die hiermit maximal erreichbare Heiztemperatur von 120°C. Werden für Destillationen höhere Temperaturen benötigt, muß eine höher zu temperierende Heizquelle verwendet werden. In diesen Fällen

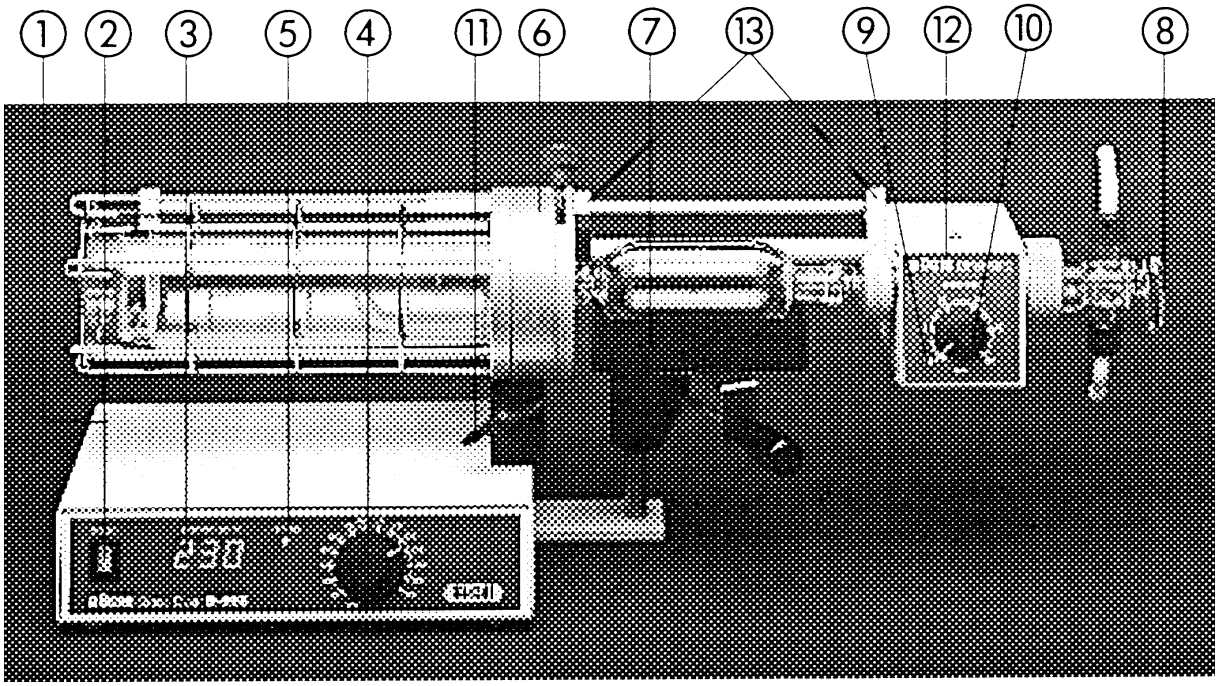
Abb. 26: Heizgerät *VLM 3.0 V*

erweist sich das Heizgerät vom *Typ VLM 3.0 V* (Abb. 26) der VLM[1] GmbH, deren Heizblöcke bis auf 200°C einstellbar sind, als gute Ergänzung. Bei diesem Gerät mußten lediglich die Löcher des Heizblockes in einer gesonderten Anfertigung der Höhe und dem Durchmesser der verwendeten Probengefäße angepaßt werden.

2.1.2. Kugelrohrdestillationsgerät

Das Kugelrohrdestillationsgerät (Glass Oven B-580, Abb. 27) der Firma Büchi besteht aus zwei ineinanderliegenden Rohren aus Borosilikatglas. Die Heizung erfolgt durch eine transparente, elektrisch leitfähige Halbleiterschicht, die auf der Außenseite des inneren Glasrohres aufgedampft ist. Der Anschluß der Heizschicht erfolgt mit zwei Kontaktringen. Das äußere Mantelrohr verhindert eine Beschädigung des Heizrohres und schützt gleichzeitig vor Berührung der stromführenden Teile. Der Steuerteil beinhaltet die prozessgesteuerte Regelung der Heizung. Das Gerät kann – wenn die entsprechenden Einsätze benutzt werden – auch zum Trocknen, Destillieren und Sublimieren verwendet werden. Im folgenden wird jedoch nur die Handhabung für das Destillieren beschrieben.

Abb. 27: Frontansicht des Kugelrohrdestillationsgerätes [aus der Betriebsanleitung für den Glass Oven B-580 der Firma Büchi]



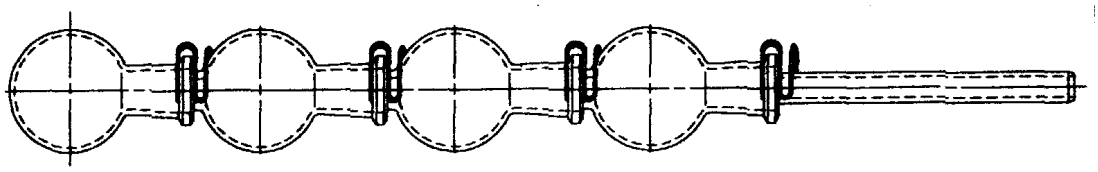
1 Gerätesteckdose mit Netzsicherungen
2 Hauptschalter
3 Digitalanzeige mit aktueller IST-Temperatur
4 Sollwertpotentiometer zur Einstellung der gewünschten Ofentemperatur
5 Kontrollampe für eingeschaltete Heizung

[1] VLM: Vertrieb, Logistik, Marketing

6 Stift zur Öffnung der Irisblende
7 Vorrichtung zur Kühlung der Glaskugeln
8 Glashahn zur Belüftung
9 Antrieb für die Rotation der Glaskugeln
10 Sollwertpotentiometer zur Einstellung der Rotationsgeschwindigkeit
11 Hebel zur Fixierung der Neigung des Ofenbereiches
12 Stift zur Arretierung des Dampfdurchführungsrohres
13 Steuerkabel für GKR-Antrieb

In die vertikale Glaskugel mit nur einer Schliffverbindung wird mit einer Pipette die zu destillierende Flüssigkeit eingefüllt. Es kann bis zur Markierung *max* aufgefüllt werden. Die gewünschte Anzahl Glaskugeln werden gemäß der Abb. 28 zusammengefügt und anschließend das Kugelrohr mit dem Dampfdurchführungsrohr verbunden und in den Ofen eingeschoben. Darauf wird die Blende geschlossen, der elektrische Antrieb eingeschaltet und die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Kugel, die aus dem Ofen herausragt kann bei Bedarf gekühlt werden. Dafür kann eine mit Leitungs- oder Eiswasser gefüllte Schale auf die am Gerät montierte Plattform gestellt werden.

Abb. 28: Kugelrohr mit Dampfdurchführungsrohr



Um Vakuumdestillationen durchzuführen, wird lediglich eine Schlauchverbindung zwischen der Schlaucholive, die sich auf der rechten Seite des Gerätes befindet, und einer Vakuumpumpe hergestellt. Sollen mehr als 2 Fraktionen gewonnen werden, werden bis auf die Glaskugel ganz rechts alle Kugeln in den Ofen geschoben. Die Temperatur wird so lange erhöht, bis die Destillation beginnt. Die erste Fraktion wird in der rechten Kugel aufgefangen. Erhöht sich das Volumen der aufgefangenen Fraktion nicht mehr, ist die Destillation beendet. Die nächste Glaskugel wird aus dem Ofen gezogen und die Temperatur wieder erhöht.

2.2. Untersuchung der Destillationsbedingungen

Um Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse zu gewährleisten, sollten alle Vakuumdestillationen unter nahezu konstanten Bedingungen erfolgen. Die beiden entscheidenden Destillationsparameter sind dabei die Temperatur und der Druck. Mit der für die Vakuumdestillationen verwendeten Wasserstrahlpumpe konnte maximal ein Vakuum von etwa 45-50mbar erreicht werden. Daher wurde für alle Destillationen mit 55-60mbar ein Druck gewählt, der in etwa dem erreichbaren Druckminimum entsprach und der trotz Druckschwankungen im Leitungssystem immer erreichbar war. Dieses Leistungsmaximum galt es bei allen Destillationen auszuschöpfen und den Destillationsverlauf in erster Linie über Temperaturänderungen zu variieren.
Bevor mit den eigentlichen Versuchsreihen begonnen wurde, sollte zunächst überprüft werden, ob und inwieweit Abweichungen zwischen den Angaben der Temperaturanzeige des jeweiligen Destillationsgerätes bzw. der Druckanzeige des Vakuumcontrollers und den tatsächlichen Temperatur- und Druckverhältnissen vorlagen.

Überprüfung der Temperaturverhältnisse

Bei der Überprüfung der tatsächlichen Temperaturverhältnisse galt es zu bestimmen, ob die vom jeweiligen Destillationsgerät angezeigte Temperatur auch der Temperatur der Flüssigkeit entsprach, die sich im beheizten Probengefäß befand. Eine eventuell vorliegende Differenz sollte im Hinblick auf Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Destillationsergebnisse berücksichtigt werden.
Dazu wurde zunächst die Temperatur am jeweiligen Gerät eingestellt und das Aufheizen des Heizmantels gestartet. Laut Anzeige wurde die gewünschte Temperatur bei beiden Destillationsgeräten nach etwa 10-12 Minuten erreicht. Lediglich das als Ergänzung zum Kapillardestillationsgerät für Temperaturen über 120°C verwendete Heizgerät der VLM GmbH (Abb. 26) benötigte hierfür etwa 20 Minuten. Anschließend wurde ein mit etwa 10ml Silikonöl gefülltes Probengefäß, in das ein Thermometer eintauchte, in die Heizposition des jeweiligen Gerätes gebracht, die Öffnung mit Alufolie abgedichtet und der Temperaturverlauf in der Aufheizphase verfolgt und registriert. Bei diesen Untersuchungen waren zwei Fragen von Interesse:

- Wie lange dauert die Aufheizphase, d.h. die Zeit vom Einbringen des Gefäßes mit dem darin befindlichen Silikonöl in den Heizmantel bis zum Erreichen des Temperaturmaximums ?
- Wie groß ist eine eventuell bestehende Differenz zwischen der angezeigten Temperatur und der tatsächlich erreichten Temperatur ?

Überprüfung der Druckverhältnisse

Die Überprüfung der Druckverhältnisse betraf ausschließlich das Kapillardestillationsgerät. Bei ihm ist das beheizte Probengefäß mit dem gekühlten Auffanggefäß über eine Kapillare verbunden[1]. Die Kanüle, die über einen Schlauch mit der Wasserstrahlpumpe verbunden war, mußte zur Erzeugung des Vakuums durch das Septum des Auffanggefäßes gestochen werden (Abb. 25). Hiermit wurde ein be-

[1] Diese Versuchsreihe wurde jedoch bei Raumtemperatur durchgeführt, d.h. es war weder das Probengefäß beheizt, noch das Auffanggefäß gekühlt.

stimmtes Vakuum im Auffanggefäß erzeugt, dessen Wert vom Vakuumcontroller angezeigt wurde. Entscheidend für die Destillation sind jedoch die Druckverhältnisse im Probengefäß. Hier kann das Vakuum nur indirekt über die die beiden Gefäße verbindende Kapillare erzeugt werden. Aufgrund des schmalen Durchmessers der Kapillare war anzunehmen, daß eine Druckgefälle zwischen beiden Gefäßen besteht. In diesem Fall würde der Druck im Probengefäß nicht mehr dem Druck im Auffanggefäß entsprechen, sondern einen höheren Wert annehmen. Bei der Überprüfung der Druckverhältnisse waren daher die beiden folgenden Fragen von Interesse:

- Wie schnell wird nach Start der Pumpe das Druckminimum im Probengefäß erreicht ?
- Wie groß ist eine eventuell bestehende Differenz zwischen dem angezeigten und dem tatsächlich erreichten Druckminimum im Probengefäß ?

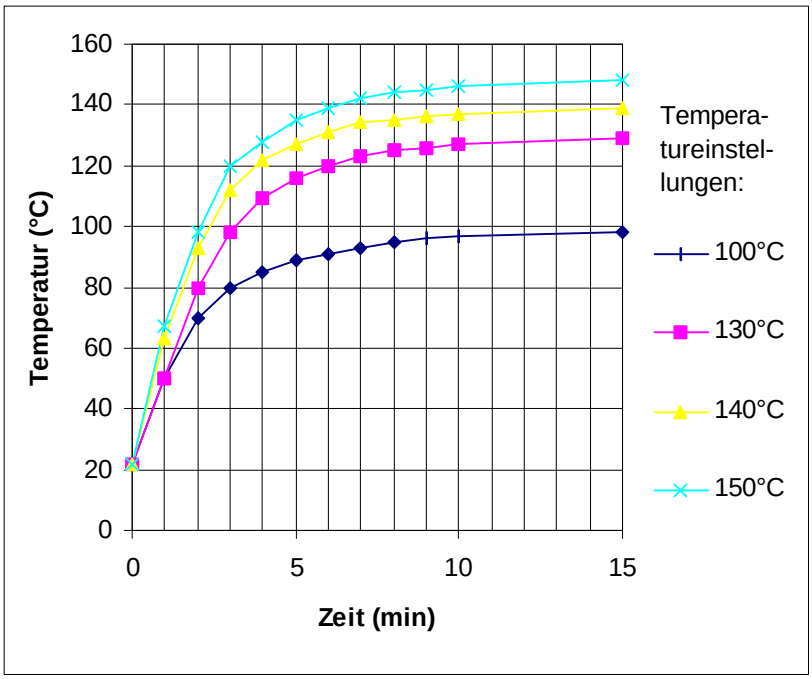
2.2.1. Temperaturverhältnisse bei der Kapillardestillation

Die Überprüfung der Temperaturverhältnisse beim Kapillardestillationsgerät erfolgte in der zuvor beschriebenen Weise. Tab. 48 und Abb. 29 zeigen, daß die Temperatur des Silikonöles nach Einbringen in den Heizmantel rapide ansteigt und recht schnell die zuvor eingestellte Temperatur erreicht, d.h. die Zeitdauer der Aufheizphase ist beim Kapillardestillationsgerät relativ kurz. Die Werte bei Temperaturanzeige von 100°C wurden dabei mit dem Kapillardestillationsgerät, die bei 130, 140 und 150°C mit dem VLM-Heizgerät ermittelt.
Ein wichtiger Grund für das schnelle Aufheizen der Flüssigkeit ist, daß das beheizte Gefäß beim Kapillardestillationsgerät in unmittelbarem Kontakt mit dem Heizblock steht. Bereits nach 8-10 Minuten ist fast das Temperaturmaximum erreicht, das sich zudem bis auf 1-2°C dem Wert nähert, der zuvor eingestellt wurde und vom Gerät angezeigt wird. Aufgrund dieser nur geringen Abweichung wurde auf die Ermittlung von weiteren Temperaturmaxima bei anderen Temperatureinstellungen verzichtet.

Tab. 48 : Temperaturanstieg im Probengefäß in Abhängigkeit von der Zeit (Angaben in °C)

	Temperatureinstellung			
	100°C	**130°C**	**140°C**	**150°C**
0 min	22	22	22	22
1 min	50	50	63	67
2 min	70	80	93	98
3 min	80	98	112	120
4 min	85	109	122	128
5 min	89	116	127	135
6 min	91	120	131	139
7 min	93	123	134	142
8 min	95	125	135	144
9 min	96	126	136	145
10 min	97	127	137	146
15 min	98	129	139	148

Abb. 29: Temperaturanstieg im Probengefäß in Abhängigkeit von der Zeit



2.2.2. Druckverhältnisse bei der Kapillardestillation

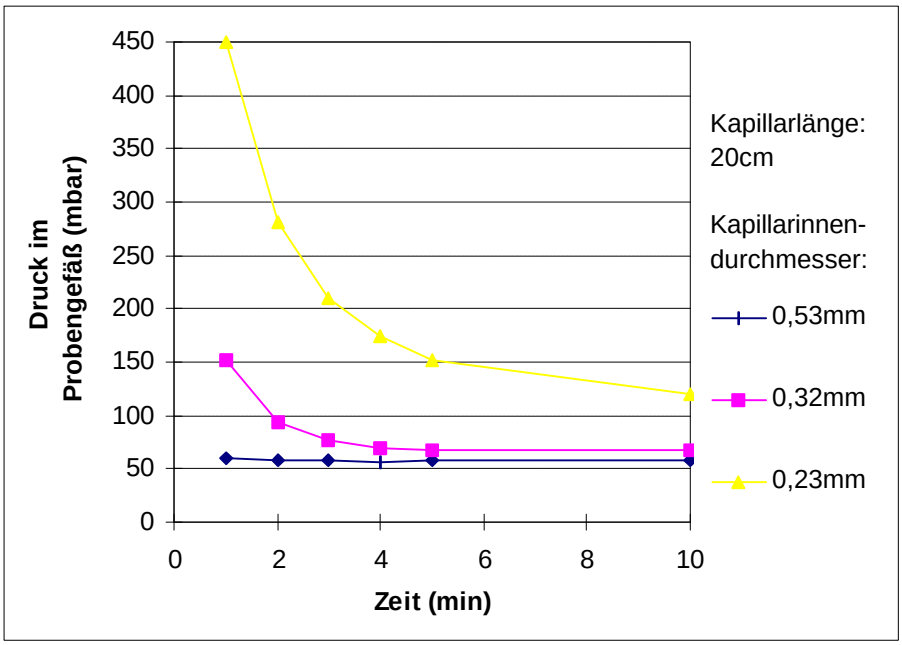
Da beim Kapillardestillationsgerät die Verbindung zur Wasserstrahlpumpe über das Auffanggefäß erfolgen muß, entscheidend jedoch die Druckverhältnisse im Probengefäß sind, sollte überprüft werden, ob und inwieweit ein Druckgefälle durch die die beiden Gefäße verbindende Kapillare erzeugt wird. Es stellte sich daher die Frage, welcher Druck im Probengefäß nach welcher Zeit erreicht werden kann. Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurden 3 verschiedene Kapillaren mit Innendurchmessern von 0,25, 0,32 und 0,53mm verwendet. Bei allen 3 Kapillardurchmessern war damit zu rechnen, daß zwischen Proben- und Auffanggefäß ein Druckgefälle bestehen würde. Von Interesse war dabei, wie groß eventuelle Unterschiede bei den 3 unterschiedlichen Kapillartypen ausfallen. Liegen keine Differenzen vor, würde in jedem Fall eine der beiden dünneren Kapillaren zum Einsatz kommen, da bei der Kapillare mit 0,53mm Innendurchmesser aufgrund ihrer geringeren Elastizität und der erforderlichen Krümmung eine erhöhte Bruchgefahr besteht. Abhilfe schafft in diesem Fall nur eine größere Kapillarlänge, verbunden mit einem größeren Krümmungsradius, wodurch eine geringere Spannung in der Biegung resultiert. Aus diesem Grund wurden von der 0,53-mm-Kapillare insgesamt 4 verschiedene Längen getestet, um zusätzlich zu überprüfen, inwieweit sich die Kapillarlänge auf das Druckgefälle auswirkt.
Da für diese Untersuchungen 2 Vakuumcontroller benötigt wurden, mußte zunächst überprüft werden, ob beide Meßgeräte bei gleichen Druckverhältnissen die gleichen Meßwerte anzeigen. Eventuell bestehende Differenzen müßten bei der anschließenden Hauptuntersuchung berücksichtigt werden. Zunächst wurde hierzu ein zweiter Vakuumcontroller mit dem bei den späteren Destillationen verwendeten Controller über einen Schlauch verbunden, der zur Wasserstrahlpumpe führte. Einer der beiden Controller war zusätzlich mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. An ihm wurde ein bestimmtes Vakuum eingegeben, so daß sich nach Start der Pumpe der entsprechende Wert einstellte, der anschließend mit dem des zweiten Controllers verglichen

wurde. Leichte Abweichungen beider Druckanzeigen verringerten sich dabei mit abnehmend eingestelltem Druck.
Bei dem Hauptversuch wurde der Versuchsaufbau zur Vakuumdestillation entsprechend den Beschreibungen unter C.1.1.1. verwendet. Zusätzlich kam der zweite Controller zum Einsatz, der lediglich über einen Schlauch durch eine Kanüle mit dem Probengefäß verbunden war. Der Controller des Auffanggefäßes wurde auf einen Wert von 50mbar eingestellt, die Pumpe gestartet und am Controller des Probengefäßes der Druck abgelesen, der sich in den Zeitabständen von 1, 2, 3, 4, 5, 10 und 30 Minuten bei Verwendung der unterschiedlichen Kapillaren einstellte. Die Resultate sind in Tab. 49 und Abb. 30 zusammengefaßt. Bei Betrachtung der Tabellenwerte läßt sich feststellen:

- es besteht ein Druckgefälle zwischen Proben- und Auffanggefäß,
- der Einfluß des Innendurchmessers auf das Druckgefälle ist wesentlich größer als der der Kapillarlänge und
- die Druckreduktion pro Zeiteinheit nimmt mit sinkendem Innendurchmesser rapide ab.

Tab. 49 / Abb. 30: Abhängigkeit des Drucks im Probengefäß von der Zeit, bei 50mbar im Auffanggefäß, sowie Verwendung von Kapillaren mit unterschiedlichen Innendurchmessern und Längen
(Angaben in mbar)

	0,53mm				0,32mm	0,25mm
Zeit	**1m**	**50cm**	**30cm**	**20cm**	**20cm**	**20cm**
1 min	108	70	63	60	151	449
2 min	72	58	58	58	94	281
3 min	66	58	58	58	78	211
4 min	64	57	57	57	70	174
5 min	64	58	58	58	68	151
10 min	64	59	59	58	67	120
30 min						113



Eine Begründung für diese Beobachtungen findet sich im Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, das für unkompressible (Dichte = konst.) Fluide bei laminarer Strömung gilt. Nach diesem Gesetz ist das Volumen V, das in der Zeiteinheit t durch ein Rohr mit dem Radius r und der Länge L strömt, gegeben durch

$$V = \frac{\pi \cdot \Delta p \cdot \Delta t \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot L} \qquad (14)$$

Dabei ist $p = p_1 - p_2$ die Druckdifferenz an den beiden Enden des Rohrs und ç die Viskosität des strömenden Stoffes. Aus dieser Gesetzmäßigkeit geht hervor, daß sich die Druckdifferenz proportional zur Kapillarlänge (p ~ L) und umgekehrt proportional zur vierten Potenz des Radius verhält. Geringe Abweichungen des Radius machen sich auf die Druckdifferenz dementsprechend sehr viel stärker bemerkbar als Längenabweichungen. Das gleiche gilt für den Strömungswiderstand R, der nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz definiert ist mit:

$$R = \frac{8 \cdot \eta \cdot L}{\pi \cdot r^4} \qquad (15)$$

Dies erklärt, warum die Druckreduktion pro Zeiteinheit mit sinkendem Innendurchmesser weniger rasch verläuft. Zu beachten ist, daß diese Untersuchung bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Bei Gasen steigt die Viskosität – und damit die Druckdifferenz – mit zunehmender Temperatur, so daß damit zu rechnen ist, daß bei den erhöhten Temperaturen der Destillationen, bei denen sich auch die Kapillaren stark erwärmen, der Druckabfall etwas höher ausfällt als bei Raumtemperatur. Tab. 50 enthält Viskositätswerte bei verschiedenen Temperaturen für Luft und zum Vergleich auch für Wasser. Die Werte für organische Lösungsmittel sind bei Raumtemperatur wesentlich geringer als die für Wasser, gleichen sich aber mit zunehmender Temperatur den Werten des Wassers an (z.B. Heptan mit 0,409 cP bei 20°C und 0,262 cP bei 70°C).

Tab. 50: Werte für die dynamische Viskosität[1] von Luft und Wasser bei verschiedenen Temperaturen [aus WEAST, 1982]

	0°C	18°C	40°C	54°C	74°C	229°C
Luft	170,8 µP	182,7 µP	190,4 µP	195,8 µP	210,2 µP	263,8 µP
Wasser	1,787 cP	1,053 cP	0,6529 cP	0,5121 cP	0,3831 cP	

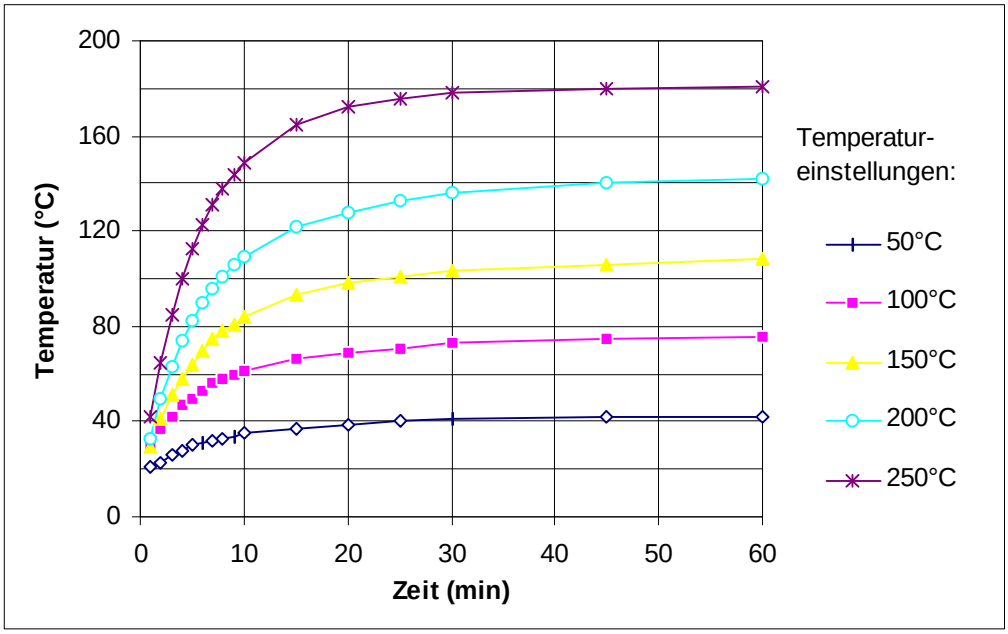
[1] Die Angabe der Viskosität erfolgen in Mikropoise (µP) bzw. Zentipoise (cP) (1cP = 1 mPa * s).

2.2.3. Temperaturverhältnisse bei der Kugelrohrdestillation

Die Überprüfung der Temperaturverhältnisse beim Kugelrohrdestillationsgerät erfolgte ebenfalls entsprechend den zu Beginn dieses Kapitels gemachten Ausführungen, indem das mit 10ml Silikonöl gefüllte Probengefäß bei bestimmter zuvor eingestellter Temperatur in den Heizmantel des Gerätes gebracht und der Temperaturverlauf an dem sich in der Flüssigkeit befindlichen Thermometer abgelesen wurde. Wie aus Tab. 51 und Abb. 31 ersichtlich, steigt die Temperatur des Silikonöles nach Einbringen in den Heizmantel bei weitem nicht so rapide an wie beim Kapillardestillationsgerät beobachtet, d.h. die Dauer der Aufheizphase ist hier relativ lang. Das Temperaturmaximum wird erst nach etwa 30-60 Minuten erreicht und weist zudem starke Abweichungen von der am Gerät eingestellten Temperatur auf. Daher verlaufen Kugelrohrdestillationen erst nach frühestens einer halben Stunde bei einigermaßen konstanter Temperatur.

	Temperatureinstellung				
	50°C	**100°C**	**150°C**	**200°C**	**250°C**
1 min	21	30	29	33	42
2 min	23	37	41	50	65
3 min	26	42	51	63	85
4 min	28	47	58	74	100
5 min	30	50	64	82	113
6 min	31	53	70	90	123
7 min	32	56	75	96	131
8 min	33	58	78	101	138
9 min	34	60	81	106	144
10 min	35	61	84	109	149
15 min	37	66	93	122	165
20 min	39	69	98	128	172
25 min	40	71	101	133	176
30 min	41	73	103	136	178
45 min	42	75	106	140	180
60 min	42	76	108	142	181
120 min	43	78	110	144	182

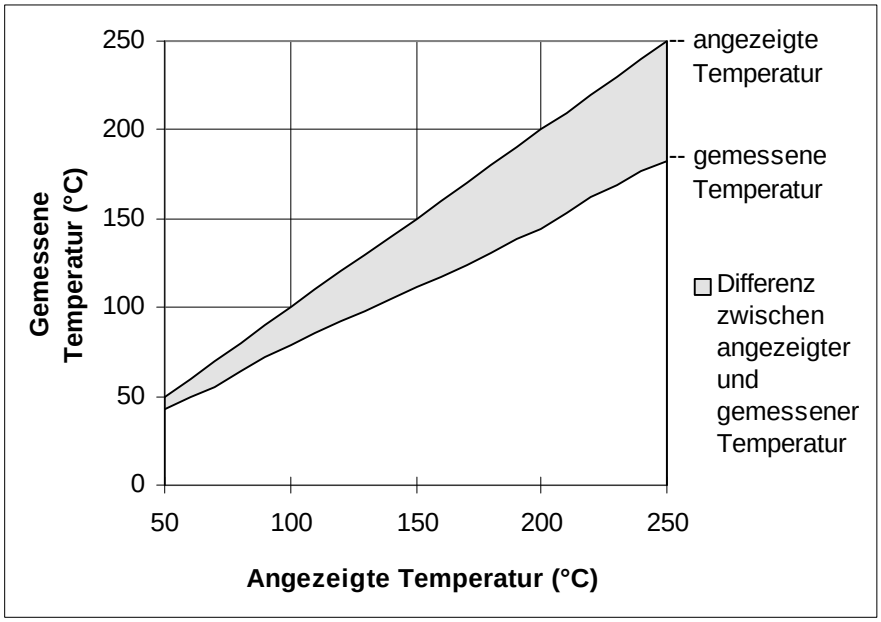
Tab. 51 / Abb. 31: Temperaturanstieg des Silikonöles nach Einbringen in den Heizmantel bei verschiedenen Temperaturen (Angaben in °C)



Die lange Aufheizphase ist vor allem dadurch bedingt, daß das Heizgefäß nicht in unmittelbarem Kontakt mit dem Heizmantel steht, sondern die Wärme über den luftgefüllten Heizraum übertragen wird. Die starke Abweichung des am Ende erreichbaren Temperaturmaximums von der Temperatureinstellung wird mit steigend eingestellter Temperatur immer größer und beträgt bei eingestellten 250°C und sich nach 120 Minuten ergebenen 182°C immerhin 68°C. Diese Differenzen wurden im folgenden Versuch noch bei weiteren Temperatureinstellungen ermittelt. Dabei wurden zwischen eingestellten 50 und 250°C jeweils in 10°C-Intervallen die damit erreichbaren Temperaturmaxima ermittelt. Diese Werte sind in Tab. 52 aufgeführt und in Abb. 32 dargestellt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß mit zunehmender eingestellter Temperatur die Differenz zum hiermit erreichbaren Temperaturmaximum sich mehr und mehr vergrößert.

Tab. 52 / Abb. 32: Angezeigte und gemessene Temperatur des Silikonöles im Heizgefäß
(Angaben in °C)

Angezeigt	Gemessen	Differenz
50	43	7
60	50	10
70	55	15
80	64	16
90	72	18
100	79	21
110	86	24
120	92	28
130	98	32
140	105	35
150	112	38
160	117	43
170	124	46
180	131	49
190	138	52
200	144	56
210	153	57
220	162	58
230	169	61
240	177	63
250	182	68



Aufgrund der langen Aufheizphase kann – zumindest bei den Kugelrohrdestillationen – der Destillationsrückstand nach den jeweiligen Meßintervallen nicht ausgewogen werden, da hierfür das beheizte Gefäß aus dem Heizmantel genommen werden müßte und die Werte aufgrund der zwischenzeitlichen Abkühlung nicht mehr reproduzierbar wären.

2.3. Berechnung von Siedepunkten

Unter dem Siedepunkt versteht man die Temperatur, bei der die flüssige und die gasförmige Phase eines Stoffes im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, d.h. der Übergangspunkt vom flüssigen in den gasförmigen Zustand unter gegebenem Druck. Während unterhalb des Siedepunktes die Temperatur der Flüssigkeit bei entsprechender Wärmezufuhr stetig steigt, bleibt sie beim Siedepunkt trotz weiterer Wärmezufuhr so lange stehen, bis die ganze Flüssigkeit verdampft ist. Die zugeführte Wärme wird also beim Siedepunkt nicht mehr zur Temperatursteigerung, sondern nur noch zum Verdampfen verwendet. Bei Flüssigkeitsgemischen erhält man keinen scharfen Siedepunkt. Sie sieden innerhalb bestimmter Siedegrenzen über einen größeren Temperaturbereich, da beim Erwärmen zunächst die leichter flüchtigen Stoffe verdampfen und infolgedessen der Siedepunkt langsam ansteigt.
Bei Destillationen ist der Trennfaktor sehr stark abhängig von den Siedepunktsdifferenzen der zu trennenden Substanzen. Um bei den destillierten ätherischen Öle eine Vergleichbarkeit der Siedepunkte zu ermöglichen, sollten von möglichst vielen Substanzen dieser Vielkomponentengemische die Siedepunkte bekannt sein. Dabei sollte es sich um die *normalen Siedepunkte* handeln, d.h. die Temperatur, bei der der Dampfdruck einer Flüssigkeit den Normdruck erreicht. Häufig weichen Angaben von Siedepunkten in der Literatur etwas voneinander ab. Dies beruht u.a. auf unterschiedlichen Druckverhältnissen und Bestimmungsmethoden. Quantitativ wird das Verhältnis vom Siedepunkt zum Druck durch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung beschrieben. Bei den Literaturangaben der Dampfdrücke bzw. Siedepunkte läßt sich unterscheiden zwischen

- Angabe ganzer Dampfdruckkurven,
- Angabe des normalen Siedepunktes,
- Angaben von zumindest 2 Siedepunkten bei reduziertem Druck und
- Angaben von nur einen Siedepunkt bei reduziertem Druck

Die Siedepunktsangaben der beiden erstgenannten Gruppen können direkt aus der Literatur entnommen werden. Für die beiden letztgenannten Gruppen gilt es hingegen, die fehlende Angabe über den normalen Siedepunkt zumindest näherungsweise zu berechnen. Hierfür gibt es einige Berechnungsmethoden, wobei an dieser Stelle nur

- die Berechnung nach der Dühringschen Regel sowie
- die Berechnung nach der Augustschen Dampfdruckformel

genannt seien. Weitere Berechnungsmethoden sind bei Krell [KRELL, 1975] zu finden.

2.3.1. Berechnung nach der Dühringschen Regel

Bei der Dühringschen Regel wird von der Ähnlichkeit der Sättigungskurven untereinander ausgegangen, die als *Gesetz der korrespondierenden Zustände* bezeichnet wird. Kennt man von einem Stoff die Siedetemperaturen bei zwei verschiedenen Drücken und die gesamte Dampfdruckkurve einer Bezugssubstanz, so läßt sich mit Hilfe der Dühringschen Regel die gesamte Dampfdruckkurve eines Stoffes berechnen [KRELL, 1975].

$$\frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\theta_1 - \theta_2} = q \qquad (16)$$

ϑ_1 Siedetemperatur der zu berechnenden Substanz A bei p_1
ϑ_2 Siedetemperatur der zu berechnenden Substanz A bei p_2
θ_1 Siedetemperatur der Bezugssubstanz B bei p_1
θ_2 Siedetemperatur der Bezugssubstanz B bei p_2
q Konstante

Die Regel besagt also, daß für zwei Stoffe A und B die Temperaturdifferenzen bei zwei Drücken in einem konstanten Verhältnis stehen. Als Bezugssubstanz werden Stoffe gewählt, die der zu berechnenden Substanz strukturell ähnlich sind. In der Praxis sollen sich für polare Flüssigkeiten Wasser und für unpolare oder schwach polare Flüssigkeiten n-Hexan als Bezugssubstanzen als am geeignetsten erwiesen haben [GILDEMEISTER, HOFFMANN, 1956].
In Tab. 53 wurde nun die Genauigkeit der Siedepunktsbestimmung nach der Dühringschen Regel in Bezug auf Komponenten ätherischer Öle geprüft. Es sind insgesamt 30 Substanzen nach Stoffgruppen sortiert aufgelistet, inklusive den jeweiligen aus der Literatur entnommenen Siedepunkten bei den Drücken von 1, 10, 40 und 760mm. Nun wurde mit Hilfe der Dühringschen Regel berechnet, welche Siedepunkte sich bei 760mm durch die Berechnung ergeben würden, wenn nur die Siedepunkte bei 1 und 10mm bzw. 10 und 40mm bekannt wären. Bezugssubstanz war bei allen Berechnungen α-Pinen. Danach ergibt sich z.B. für l-Menthol, das bei 760mm einen Siedepunkt von 212°C hat, bei Berechnung mit Hilfe des Wertepaares von 1 und 10mm ein Siedepunkt von 219°C und von 10 und 40mm ein Siedepunkt von 216°C. Die berechneten Werte liegen also um 7 bzw. 4°C über dem Literaturwert. Insgesamt betrachtet liegen die meisten errechneten Werte etwas über den Siedepunktsangaben der Literatur. Diese Abweichung in eine Richtung liegt wohl in erster Linie an der Bezugssubstanz α-Pinen, bei dem es sich um ein Monoterpenkohlenwasserstoff handelt und man dementsprechend die exaktesten Resultate bei den berechneten Werten der gleichen Stoffgruppe bekommt. Für die oxygenierten Verbindungen wäre es ratsamer, eine andere Bezugssubstanz auszuwählen. Am geeignetsten erscheint ein Stoff, der bei der Berechnung um etwa 3-4°C über dem Literaturwert liegt. Dies entspricht etwa dem Mittelwert mit dem die berechneten Werte der oxygenierten Stoffe über denen der Literatur liegen. Die Berechnungen mittels der Siedepunkte bei 10 und 40mm sind im allgemeinen exakter als die bei 1 und 10mm, dementsprechend ist es günstiger bei Vorliegen mehrerer Vakuumsiedepunkte, die beiden Werte auszuwählen, die unter einem möglichst „hohen“ Druck ermittelt worden sind. Wird bei der Berechnung eine Bezugssubstanz aus der gleichen Stoffgruppe verwendet, findet man meist Abweichungen der berechneten Siedepunkte vom tatsächlichen Wert, die kleiner als 5°C und damit für den zu verwendenden Zweck ausreichend genau sind.

Tab. 53: Siedepunkte ausgewählter Ölkomponenten und Vergleich mit Hilfe der Dühringschen Regel errechneten Werte (Temperaturangaben in °C)

			Literatur-werte[1]				für 760mm errechnete Werte[2]			
		Stoff-gruppe[3]	1 mm	10 mm	40 mm	760 mm	A		B	
							Sdp.	Diff.	Sdp.	Diff.
1	**α-Pinen**	1a	-1	37	67	155	155	0	155	0
2	**β-Pinen**	1a	4	42	72	158	159	1	159	1
3	**Myrcen**	1a	15	53	83	172	172	1	171	-1
4	**Limonen**	1a	14	54	84	175	176	1	175	0
5	**α-Phellandren**	1a	20	58	88	175	175	0	177	2
6	**Cineol**	1b	15	54	84	176	174	-2	174	-2
7	**Fenchon**	1c	28	68	100	191	192	1	193	2
8	**α–Thujon**	1c	39	79	110	201	204	3	202	1
9	**Citronellal**	1d	44	85	116	207	210	4	210	3
10	**α-Citral**	1d	62	104	136	228	234	6	232	4
11	**α-Citral**	1d	62	104	136	228	234	6	232	4
12	**Linalylacetat**	1e	55	96	128	220	221	1	222	2
13	**d-Bornylacetat**	1e	50	90	124	223	215	-8	224	1
14	**Menthylacetat**	1e	57	100	132	227	231	4	228	1
15	**d-Linalool**	1f	40	80	110	198	202	4	200	2
16	**l-Menthol**	1f	56	96	126	212	219	7	216	4
17	**α-Terpineol**	1f	53	94	126	218	222	4	221	3
18	**Citronellol**	1f	66	107	137	222	232	10	227	6
19	**Didydrocarveol**	1f	64	105	136	225	231	6	229	4
20	**Nerol**	1f	62	104	136	226	234	8	232	6
21	**Geraniol**	1f	69	110	142	230	235	5	237	7
22	**Thymol**	1f	64	107	140	232	240	8	237	5
23	**Carvacrol**	1f	70	113	145	237	246	9	241	4
24	**Cadinen**	2a	101	146	180	275	283	8	281	6
25	**Estragol**	3b	53	94	125	215	220	5	217	2
26	**Anethol**	3b	63	106	139	235	239	4	239	4
27	**Eugenylacetat**	3b,e	102	148	183	282	291	9	288	6
28	**Eugenol**	3b,f	78	123	156	254	260	7	254	0
29	**Isoeugenol**	3b,f	86	132	167	268	274	7	270	3
30	**Methylcinnamat**	3e	77	123	158	263	263	0	262	-1

[1] Literaturwerte aus WEAST, 1982

[2] Berechnete Siedepunkte und anschließende Bildung der Differenz zum jeweiligen Literaturwert unter Zuhilfenahme (A) der Literatur-Siedepunkte bei 1 und 10mm sowie (B) 10 und 40mm

[3] Tab. 73 (C.2.5.3.) gibt Auskunft, welches Kürzel für welche Stoffklasse steht.

2.3.2. Berechnung mit Hilfe der Augustschen Dampfdruckformel

Die Berechnung der Siedepunkte nach der Dühringschen Regel sind zwar befriedigend, haben jedoch den Nachteil, daß zumindest die Siedepunkte bei 2 unterschiedlichen Drücken bekannt sein müssen. Oft findet sich jedoch in der Literatur nur die Angabe eines Wertes, so daß man sich in diesem Fall einer anderen Berechnungsmethode behelfen muß. Der Physiker August fand, daß sich die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur befriedigend durch die folgende Gleichung darstellen läßt:

$$\lg p = A - B \cdot \frac{1}{T} \qquad (17)$$

wobei A und B von Stoff zu Stoff wechselnde Konstanten und T die Temperatur in Kelvin sind. Durch Ableitung aus dieser Augustschen Dampfdruckformel erhält man eine Gleichung, die es erlaubt, den Siedepunkt bei Normaldruck zu berechnen.

$$T_{760} - T_p = \frac{T_p}{B} \cdot \log \frac{760}{p} \qquad (18)$$

T_{760} Siedepunkt (°C) bei 760 mm
T_p Angegebener Siedepunkt (°C) bei reduziertem Druck
p Wert des reduzierten Drucks (mm)
B Konstante

In dieser Formel ist B eine von Stoff zu Stoff etwas verschiedene Konstante. Sie soll für unter 100°C siedende Flüssigkeiten zwischen 4,6 und 4,8 liegen, und für oberhalb 200°C siedende Stoffe bis etwa 5,1 ansteigen können. Auch müssen gewisse Einschränkungen gemacht werden. Weicht die Verdampfungsentropie dieser Stoffe beträchtlich von den Troutonschen Regel ab oder ist das Dampfvolumen durch Association beträchtlich vermindert, so gilt die Formel nur, wenn man spezielle B-Werte einsetzt (z.B. für Wasser B = 5,86) und auch nur für mäßige Abweichungen vom Normaldruck, nicht dagegen für die Umrechnung von den bei der Vakuumdestillation üblichen Drücken [GILDEMEISTER, HOFFMANN, 1956]. Trotz dieser Einschränkungen wurde im folgenden getestet, wie genau die Werte der berechneten Siedepunkte für Normaldruck sind, wenn jeweils nur der Siedepunkt bekannt ist, der bei etwa 10mm Druck dokumentiert vorliegt. Tab. 54 zeigt eine Auswahl von insgesamt 64 Komponenten aus ätherischen Ölen, bei denen Angaben über den Siedepunkt bei 760 und bei etwa 10mm in der Literatur zu finden waren. Mit dem 10-mm-Siedepunkt wurde nun mit Hilfe der obigen Formel der normale Siedepunkt berechnet. Die Substanzen sind wiederum nach Stoffgruppen eingeteilt, da der B-Wert je nach Polarität der Verbindung recht unterschiedliche Werte annehmen kann (siehe Spalte des errechneten B-Wertes). So muß für polare Verbindungen (z.B. Monoterpenalkohole) ein höherer B-Wert eingesetzt werden als für unpolare (z.B. Monoterpenkohlenwasserstoffe). Die Spalte mit dem errechneten B-Wert gibt den Wert an, der bei Einsetzen in die Gleichung 18 den exakten Siedepunkt bei Normaldruck liefern würde. Aus diesen Idealwerten wurde bei jeder Stoffgruppe der Mittelwert $\bar{x}$ gebildet. Wird dieser jeweilige Mittelwert als B-Wert in die Formel eingesetzt, so kommt man zu den berechneten normalen Siedepunkten und der entsprechenden Differenz zum Literaturwert. Die Bildung des jeweiligen Mittelwertes der errechneten B-Werte einer Stoffgruppe und die anschließende Siedepunktsberechnung einer jeden Substanz hatten den Zweck,

zu überprüfen, welche Genauigkeit bei dieser Siedepunktsberechnung zu erwarten ist, wenn von der jeweiligen Substanz lediglich der Siedepunkt bei reduziertem Druck vorliegt.

Tab. 54: Siedepunkte ausgewählter Ölkomponenten und Vergleich mit Hilfe der nach der Augustschen Formel berechneten Werte[1]

a) <u>Monoterpenkohlenwasserstoffe und -ether</u>

		Literaturwerte			Errech-neter B-Wert	Berechnung mit B = 5,12	
		Sdp.1 (°C)	Sdp.2 (°C)	Druck2 (mm)		Sdp.(°C)	Diff.(°C)
1	**β-Pinen**	164	42	10	4,86	158	-6
2	**β-Phellandren**	173	53	12	4,90	168	-5
3	**α-Pinen**	156	37	10	4,90	151	-5
4	**1,8-Cineol**	176	54	10	5,04	174	-2
5	**Sabinen**	164	58	18	5,08	163	-1
6	**Limonen**	175	54	10	5,09	174	-1
7	**α-Terpinen**	174	62	15	5,10	174	0
8	**γ-Terpinen**	183	73	18	5,12	183	0
9	**Ocimen**	177	73	21	5,19	178	1
10	**Camphen**	159	55	16	5,29	162	3
11	**Terpinolen**	186	73	14	5,31	190	4
12	**α-Phellandren**	175	58	10	5,32	180	5
13	**Myrcen**	167	56	12	5,34	172	5
				$\bar{x}$	**5,12**		

b) <u>Monoterpenketone</u>

		Literaturwerte			Errech-neter B-Wert	Berechnung mit B = 5,23	
		Sdp.1 (°C)	Sdp.2 (°C)	Druck2 (mm)		Sdp.(°C)	Diff.(°C)
1	**Carvon**	231	92	10	4,94	223	-8
2	**Verbenon**	227	100	16	4,93	220	-7
3	**Piperiton**	236	113	18	5,10	233	-3
4	**Fenchon**	191	68	10	5,22	191	0
5	**Thujon**	201	79	10	5,43	206	5
6	**Pulegon**	221	94	10	5,44	226	5
7	**Menthon**	207	89	12	5,53	214	7
				$\bar{x}$	**5,23**		

[1] Der beim Sdp.1 herrschende Druck1 beträgt bei allen Substanzen 760mm. In der Spalte „Diff.(°C)“ ist die Differenz zwischen berechnetem und Literatur-Siedepunkt bei 760mm angegeben.

c) Monoterpenaldehyde

		Literaturwerte			Errech-neter B-Wert	Berechnung mit B = 5,53	
		Sdp.1 (°C)	Sdp.2 (°C)	Druck2 (mm)		Sdp.(°C)	Diff.(°C)
1	Myrtenal	223	99	14	5,21	216	-7
2	Cuminaldehyd	232	110	14	5,45	230	-2
3	Perillaldehyd	236	104	9	5,50	235	-1
4	Citronellal	207	85	10	5,52	207	0
5	α-Citral	228	104	10	5,72	232	4
6	α-Citronellal	206	88	10	5,76	211	5
				$\bar{x}$	5,53		

d) Monoterpenester

		Literaturwerte			Errech-neter B-Wert	Berechnung mit B = 5,57	
		Sdp.1 (°C)	Sdp.2 (°C)	Druck2 (mm)		Sdp.(°C)	Diff.(°C)
1	Bornylacetat	225	102	12	5,50	223	-2
2	α-Terpinylacetat	220	103	15	5,48	218	-2
3	Geranylpropionat	253	128	15	5,47	251	-2
4	Citronellylvalerat	237	135	30	5,62	238	1
5	Menthylacetat	227	100	10	5,53	226	-1
6	Linalylacetat	220	96	10	5,60	221	1
7	Geranylacetat	244	128	16	5,80	249	5
				$\bar{x}$	5,57		

e) Monoterpenalkohole

		Literaturwerte			Errech-neter B-Wert	Berechnung mit B = 5,83	
		Sdp.1 (°C)	Sdp.2 (°C)	Druck2 (mm)		Sdp.(°C)	Diff.(°C)
1	Terpinenol-1	209	94	14	5,54	203	-6
2	α-Terpineol	218	94	10	5,57	213	-5
3	trans-Pinocarveol	209	92	12	5,62	205	-4
4	Linalool	198	80	10	5,63	194	-4
5	Thymol	232	107	10	5,72	230	-2
6	Terpinen-4-ol	212	94	11	5,72	210	-2
7	Carvacrol	237	113	10	5,86	238	1
8	Dihydrocarveol	225	105	10	5,93	227	2
9	Menthol	212	96	10	5,99	215	3
10	Geraniol	230	110	10	6,01	234	4
11	Sabinol	211	95	9	6,11	217	6
12	Nerol	225	113	12	6,21	233	8
				$\bar{x}$	5,83		

f) <u>Sesquiterpenkohlenwasserstoffe</u>

		Literaturwerte			Errech-neter B-Wert	Berechnung mit B = 5,43	
		Sdp.1 (°C)	Sdp.2 (°C)	Druck2 (mm)		Sdp.(°C)	Diff.(°C)
1	**Cedren**	262	125	12	5,24	257	-5
2	**Cadinen**	275	133	10	5,38	274	-1
3	**Humulen**	265	126	10	5,40	264	-1
4	**Aromadendren**	262	124	10	5,41	262	0
5	**β-Caryophyllen**	255	119	10	5,42	255	0
6	**α-Copaen**	248	114	10	5,43	248	0
7	**α-Zingiberen**	270	128	9	5,44	270	0
8	**β-Bisabolen**	262	134	12	5,73	269	7
				$\bar{x}$	**5,43**		

g) <u>Phenylpropane</u> (alle oxygeniert)

		Literaturwerte			Errech-neter B-Wert	Berechnung mit B = 5,70	
		Sdp.1 (°C)	Sdp.2 (°C)	Druck2 (mm)		Sdp.(°C)	Diff.(°C)
1	**Cinnamylacetat**	262	140	18	5,50	258	-4
2	**trans-Anethol**	235	106	10	5,53	231	-4
3	**Zimtaldehyd**	252	119	10	5,55	248	-4
4	**Isoeugenol**	268	132	10	5,60	266	-2
5	**Myristicin**	280	142	10	5,66	279	-1
6	**Eugenol**	254	123	10	5,69	254	0
7	**Estragol**	215	94	10	5,71	215	0
8	**Safrol**	233	108	10	5,74	234	1
9	**o-Methoxyzimtaldehyd**	295	160	12	5,78	297	2
10	**Eugenylacetat**	282	148	10	5,91	287	5
11	**Zimtalkohol**	258	139	14	6,01	264	6
				$\bar{x}$	**5,70**		

Tab. 55 gibt einen Überblick über die Abweichungen der berechneten Werte von den Literaturwerten. So weichen z.B. die ermittelten Siedepunkte von 12 Stoffen um ±1°C vom Literaturwert ab. Die berechneten Siedepunkte mit Hilfe der Augustschen Dampfdruckformel sind zwar nicht ganz von der Exaktheit wie bei Berechnung mittels Dühringscher Regel, für die Ansprüche, daß sie einen ungefähren Anhaltspunkt für den normalen Siedepunkt geben sollen, jedoch ausreichend.

Tab. 55: Häufigkeit mit der die berechneten Siedepunkte gegenüber denen der Literatur um eine bestimmte Temperatur abweichen

Differenz	±0°C	±1°C	±2°C	±3°C	±4°C	±5°C	±6°C	±7°C	±8°C
Häufigkeit	10x	12x	10x	3x	8x	11x	4x	5x	1x

2.4. Charakterisierung der Destillationsleistungen mit Hilfe binärer Gemische

Bevor die Möglichkeit der Fraktionierung ätherischer Öle durch Vakuumdestillation untersucht wurde, sollten mit Hilfe binärer Gemische die Destillationsleistungen (Reinheit von Destillat und Destillationsrückstand, Ausbeute etc.) der beiden Destillationsapparaturen charakterisiert werden. Mit Hilfe dieser Untersuchungen wurde zudem angestrebt, eventuell Rückschlüsse auf die Trennung komplexer Gemische – wie z.B. ätherische Öle – ziehen zu können.

2.4.1. Auswahl der Einzelkomponenten

Substanzen eines Vielkomponentengemisches können gewöhnlich um so leichter destillativ getrennt werden, je größer ihre Siedepunktsdifferenzen sind. Aus diesem Grund richtete sich die Auswahl der Einzelkomponenten vornehmlich nach deren Siedepunkten und weniger nach ihren sonstigen stofflichen Eigenschaften. Die Siedepunkte der Substanzen sollten sich unter Normaldruck von Stoff zu Stoff um etwa 20°C erhöhen. Bei der Auswahl wurde lediglich noch berücksichtigt, daß es sich – im Hinblick auf die späteren Fraktionierungsversuche – um Substanzen handeln sollte, die als Komponenten ätherischer Öle verbreitet vorkommen. Die Wahl fiel deshalb auf die beiden Monoterpenkohlenwasserstoffe α-Pinen und Limonen, die 3 Monoterpenketone Fenchon, Menthon und Carvon sowie das Phenylpropanderivat Eugenol. Den niedrigsten Siedepunkt der 6 ausgewählten Komponenten weist α-Pinen (Sdp. 156°C) auf. Diese Substanz sollte in allen binären Gemischen eine der beiden Komponenten stellen, d.h. sie wurde jeweils mit einer der anderen – höhersiedenden – Substanzen kombiniert. Ein Ziel der Destillationen war, α-Pinen – als die in allen Fällen niedrigersiedende Komponente – mit möglichst hoher Reinheit und Ausbeute von der zweiten Komponente abzutrennen.
Die Darstellung der Dampfdruckkurven der eingesetzten Substanzen (Abb. 33) erfolgte zum Teil mit Hilfe von Literaturangaben und zum Teil – bei fehlenden Angaben – durch Berechnung. Die Druck-Temperatur-Wertepaare für α-Pinen, Limonen, Fenchon und Eugenol sind der Literatur [WEAST, 1982] entnommen. Die Siedepunkte für Menthon und Carvon bei Drücken von 1, 10, 40, 100 und 400mm mußten hingegen berechnet werden. Diese Berechnung erfolgte nach der Dühringschen Regel (C.2.3.1.), wobei als Bezugsubstanz Fenchon ausgewählt wurde, das als Monoterpenketon zur gleichen Stoffgruppe gehört wie die beiden zu bestimmenden Substanzen. In Tab. 56 wurde zunächst die für die Berechnung benötigte Konstante q mit den zur Verfügung stehenden Druck-Temperatur-Wertepaaren von Menthon und Carvon bestimmt[1]. Anschließend konnten mit Hilfe dieses q-Wertes die fehlenden Siedepunkte in Tab. 57 eingesetzt und die Dampfdruckkurven aller 6 Substanzen erstellt werden.

[1] Der Sdp.2 des Fenchons bei 12mm wurde aus der Dampfdruckkurve der Abb. 33 durch Vergrößerung des entsprechenden Bereichs abgelesen. Die übrigen Werte sind der Literatur entnommen.

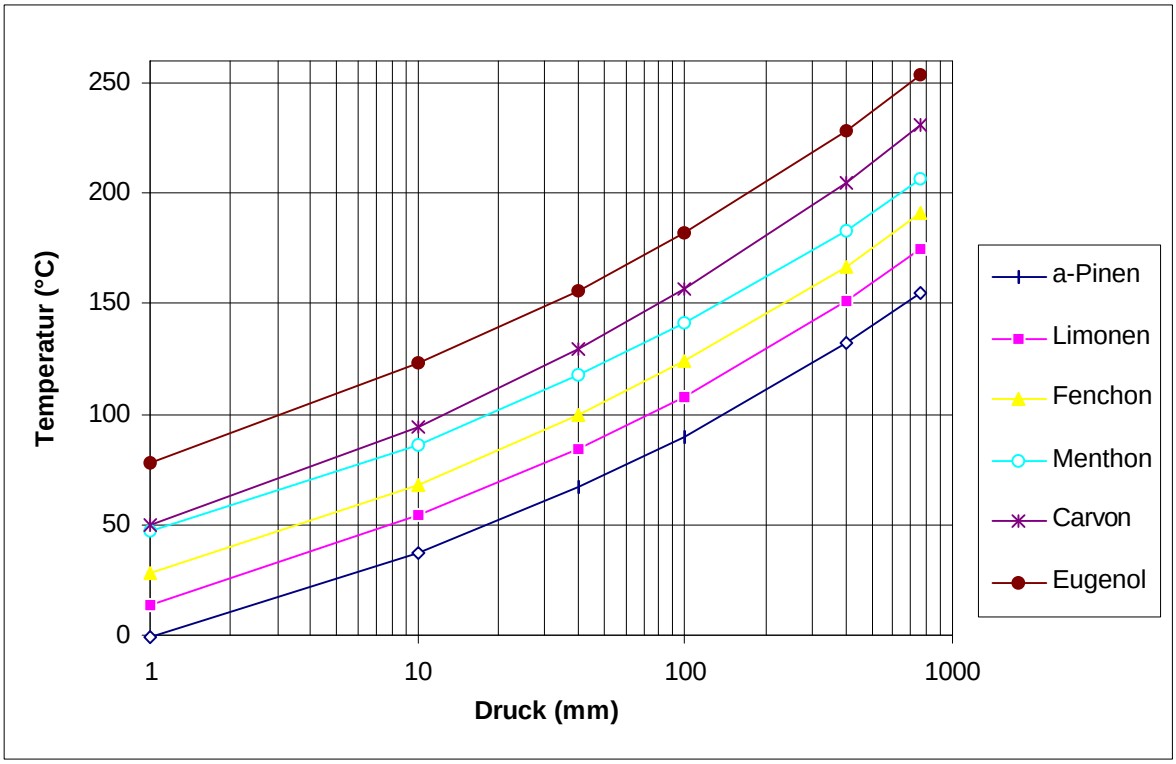
Tab. 56: Bestimmung der Konstante q für Menthon und Carvon

	Sdp.1	Druck1	Sdp.2	Druck2	q
Fenchon	191°C	760 mm	71°C	12 mm	
Menthon	207°C	760 mm	89°C	12 mm	0,983
Fenchon	191°C	760 mm	68°C	10 mm	
Carvon	231°C	760 mm	92°C	10 mm	1,130

Tab. 57: Druck-Temperatur-Wertepaare der Testsubstanzen (Angaben in °C)

	1mm	10mm	40mm	100mm	400mm	760mm
α-Pinen	-1	37	67	90	132	155
Limonen	14	54	84	108	151	175
Fenchon	28	68	100	124	167	191
Menthon	47	86	118	141	183	207
Carvon	50	94	130	157	204	231
Eugenol	78	123	156	182	228	254

Abb. 33: Dampfdruckkurven der Testsubstanzen



2.4.2. Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau zur Vakuumdestillation der binären Gemische erfolgte entsprechend den Beschreibungen des Abschnitts C.2.1. Alle Destillationen wurden bei einem Druck von 55-60mbar durchgeführt, da dieser Wert etwa dem mit der verwendeten Wasserstrahlpumpe erreichbaren Vakuum entsprach und dieses Leistungsmaximum bei allen Destillationen ausgeschöpft werden sollte. Die Variation der Destillationsparameter erfolgte somit fast ausschließlich über die Destillationstemperaturen[1].

Ermittlung der Korrekturfaktoren

Zunächst wurden jeweils 15-20g der 5 binären Gemische im Verhältnis 1:1 hergestellt. Da der prozentuale Mengenanteil der Einzelkomponente im Gemisch gaschromatographisch ermittelt werden sollte, mußten zunächst Korrekturfaktoren für die jeweils zweiten Komponenten in Bezug auf α-Pinen ermittelt werden, da letzteres in jedem Gemisch eine der beiden Komponenten stellte. Für die Berechnung der Korrekturfaktoren von Limonen (1,01), Fenchon (1,13) und Menthon (1,18) konnten die Werte der Tab. 2 herangezogen werden. Die Faktoren für Carvon und Eugenol wurden hingegen entsprechend den Ausführungen unter C.1.3.2.1. bestimmt und dabei gegenüber α-Pinen die Werte 1,14 für Carvon und 1,13 für Eugenol erhalten.

Wahl der Destillationstemperaturen

Zu Beginn jeder Destillation wurde zunächst die benötigte Destillationstemperatur am verwendeten Destillationsgerät eingestellt und das Heizen gestartet. Die Auswahl der Destillationstemperaturen richtete sich nach folgenden Kriterien:

- bei der niedrigsten eingesetzten Temperatur sollten nach 5stündiger Destillation zumindest 10% der eingesetzten Menge binären Gemisches übergegangen sein,
- bei der höchsten eingesetzten Temperatur sollte zum einen die Destillatmenge am Ende der Destillation zumindest etwa 50% des eingesetzten Gemisches betragen und zum anderen eine weitere Temperatursteigerung keinen positiven Effekt in Bezug auf Verhältnis Destillatmenge zu Destillatreinheit erwarten lassen.

Als Destillationstemperaturen wurden für die Kapillardestillation 80, 90, 100 und 110°C und für die Kugelrohrdestillation 70, 80, 90, 100 und 110°C gewählt. Für das ein oder andere Gemisch wäre es überlegenswert gewesen bei noch weiteren als den ausgewählten Temperaturen zu destillieren. Hiervon wurde jedoch abgesehen, da alle Gemische – aufgrund der besseren Reproduzierbarkeit – bei den gleichen Temperaturverhältnissen untersucht werden sollten. Bei den Temperaturangaben ist jedoch zu berücksichtigen, daß es sich um die am Gerät eingestellten und nicht um die tatsächlich im Probengefäß vorliegenden Temperaturen handelt. Eingestellte und tatsächliche Temperatur weichen vor allem beim Kugelrohrdestillationsgerät beträchtlich voneinander ab (C.2.2.3.). Während die tatsächlich vorliegenden Temperaturen bei der Kapillardestillation nur um 1 bis 2°C unter diesen Angaben liegen, entsprechen die eingestellten Temperaturen nach den zuvor durchgeführten Tests bei der Kugelrohrdestillation nur effektiven 55, 64, 72, 79 bzw. 86°C.

[1] Mögliche Einflüsse durch Änderungen bestimmter anderer Parameter sind im Abschnitt C.2.4.5 untersucht worden.

Wahl der Destillationszeiten

Die Standarddestillationszeit wurde auf 5 Stunden angesetzt; eine vorzeitiger Abbruch der Destillation sollte lediglich erfolgen, wenn

- das eingesetzte Gemisch bei den eingestellten Parametern bereits vor Ablauf der 5 Stunden nahezu komplett in das Auffanggefäß übergeht oder
- bei großen Siedepunktsdifferenzen nach dem Übergehen des α-Pinens die Destillationsgeschwindigkeit frühzeitig auf nahe Null absinkt.

Versuchsablauf

Nach dem Einstellen der Temperatur wurden 10,0g des binären Gemisches in das Probengefäß eingewogen, eine Probe der Ausgangszusammensetzung genommen und die Destillation entsprechend den Ausführungen unter C.2.1. gestartet. Startzeit der Destillation war der Zeitpunkt, wenn die Anzeige die eingestellte Destillationstemperatur erreicht hatte, das Probengefäß in den Heizmantel des Gerätes eingeführt und die Wasserstrahlpumpe eingeschaltet wurde. Jeweils nach ½ 1 , 2, 3, 4 und 5 Stunden wurden die Destillationen unterbrochen, das Auffanggefäß mit dem darin befindlichen Destillat entnommen, die exakte Destillatmenge bestimmt und eine Probe vom Destillat genommen. Zu diesen 6 Destillatproben und der Probe der Ausgangszusammensetzung kam noch die vom Destillationsrückstand am Ende der Gesamtdestillationszeit hinzu, so daß im Normalfall nach 5stündiger Destillation 8 Proben gaschromatographisch zu analysieren waren. Die Probenmenge betrug jeweils nur 1-2µl, so daß sich die Probennahme nur unmerklich auf die Destillatmengen auswirkte. Die Proben wurden anschließend in 150-µl-Mikroeinsätze von 1,5-ml-Probenfläschchen gegeben, mit n-Heptan aufgefüllt und verschlossen. Somit lagen 1-2%ige Lösungen vor, von denen anschließend 2mal je 1µl unter Standardbedingungen (46-220°C, 3°C/min, danach isotherm) auf einer DB-Wax-Kapillare gaschromatographisch analysiert wurden. Mit Hilfe der Korrekturfaktoren wurde das Mengenverhältnis der beiden Komponenten bestimmt und aus diesen Ergebnissen und denen der Auswaagen anschließend die erzielten Destillationsleistungen berechnet.
Am Ende jeder Destillation wurden nach Auswaage und Abnahme der Proben das Destillat und der Destillationsrückstand wieder zusammengeführt, um sie für weitere Destillationen verwenden zu können. Die Verluste, die sich aus der Differenz der Ausgangsmenge und der Summe aus Destillatmenge und Destillationsrückstand am Destillationsende ergaben, lagen für die Kapillardestillation in der Regel bei max. 0,5%, sowie für die Kugelrohrdestillation zwischen 1 und 3%.
Die ermittelten Destillationsleistungen sind in den folgenden Abschnitten näher dokumentiert und umfassen im einzelnen:

- Auswertung der Destillate
- Auswertung der Destillationsrückstände
- Veränderung der Werte durch Variation von Destillationsparametern
- Erhöhung der Destillatreinheit durch Mehrfachdestillation

2.4.3. Auswertung der Destillate

Da das Destillat nach ½ 1, 2, 3, 4 und 5 Stunden Destillationszeit analysiert wurde, existieren hiervon wesentlich mehr Werte und Informationen als über den Destillationsrückstand, der nur am Destillationsende ausgewertet wurde (Tab. 59-63 / Abb. 34-38). Hierdurch besteht die Möglichkeit, die sich während der Destillationen verändernden Mengen- und Konzentrationsverhältnisse im Destillat etwas genauer zu analysieren. Dieser Abschnitt enthält zu jedem der 5 binären Gemische jeweils eine Tabelle mit Diagrammen zur Destillatmenge und Destillatreinheit. Zur Darstellung der Destillatmengen wurde zunächst die nach den jeweiligen Meßintervallen im Auffanggefäß befindliche Menge ermittelt und diese Werte in prozentualen Bezug zur Einwaage gesetzt. Auch die Angaben der Destillatreinheiten erfolgen in Prozent. Da α-Pinen in allen 5 binären Gemischen die leichterflüchtige Komponente ist, wird die Destillatreinheit durch den prozentualen Anteil des α-Pinens im Destillat bestimmt.

Destillationsverlauf

Generell steigen Destillationsgeschwindigkeit, Destillatmengen und Unreinheit des Destillats mit steigender Destillationstemperatur und kleiner werdenden Siedepunktsdifferenzen. Der Kurvenverlauf des binären Gemisches α-Pinen/Eugenol, bei dem die höchste Siedepunktsdifferenz vorliegt (99°C), kann zur Orientierung für einen nahezu optimalen Trennverlauf dienen (Tab. 59 / Abb. 34). Bei jeder der eingesetzten Destillationstemperaturen und zu jedem Zeitpunkt der Destillation wird hier ein relativ reines Destillat (ca. 99%) erhalten, d.h. es kann eine relativ hohe Temperatur gewählt werden, um den Destillationsvorgang zu beschleunigen ohne bedeutsame Verringerung der Destillatreinheit. Die Kurven der Destillatmengen erreichen bei diesem Gemisch unterhalb der 50%-Marke relativ frühzeitig nahezu ihr Maximum und flachen dann stark ab, d.h. es gehen sehr frühzeitig nur noch geringe Mengen Destillat über und die Destillationsgeschwindigkeit nimmt kontinuierlich ab. Diese Tendenz ist selbst noch bei der Kapillardestillation des Gemisches α-Pinen/Fenchon bei 90°C zu beobachten und entspricht dem Raoultschen Gesetz, nach dem der Partialdruck einer Komponente eines idealen Gemisches gleich dem Produkt aus dem Dampfdruck der reinen Substanz und ihrem Molenbruch in der Flüssigkeit ist. Das leichterflüchtige α-Pinen wird zunehmend aus dem Gemisch entfernt, wodurch die Destillationsgeschwindigkeit kontinuierlich abnimmt. Bei der Kapillardestillation ist dieses Maximum eher erreicht, da hier die effektiv herrschenden Temperaturen im Probengefäß um bis zu 30°C über denen bei gleicher Temperatureinstellung am Kugelrohrdestillationsgerät liegen. Die Kapillardestillation ist bei 100 bzw. 110°C bereits nach 2 Stunden praktisch abgeschlossen. Bei der Kugelrohrdestillation bedarf es z.B. beim Gemisch mit Eugenol zur größeren Annäherung an die 50%-Marke einer noch etwas höheren Destillationstemperatur als die maximal eingestellten 110°C.

Einfluß der Siedepunktsdifferenzen

Das Abflachen der Kurven unterhalb der 50%-Marke beim Diagramm der Destillatreinheit des Gemisches α-Pinen/Eugenol (Sdp.-Differenz 99°C) zeigt, daß hier kaum ein Schleppeffekt zu beobachten ist. Beim Gemisch α-Pinen/Carvon (Sdp.-Differenz 76°C) bewegen sich alle Kurven der Destillatmengen ebenfalls noch unter der 50%-Marke, d.h. auch dieses Gemisch läßt sich noch ausreichend gut trennen.

Beim Gemisch α-Pinen/Menthon (Sdp.-Differenz 52°C) wird – zumindest bei den höheren Temperaturen – diese Marke überschritten, was auf einen stärker ausgeprägten Schleppeffekt des α-Pinens auf die zweite Komponente deutet. Dieser Effekt verstärkt sich weiter bei den Gemischen α-Pinen/Fenchon (Sdp.-Differenz 36°C) und α-Pinen/Limonen (Sdp.-Differenz 20°C), wobei bei letzterem schon bei niedrigen Destillationstemperaturen und kürzeren Destillationszeiten die 50%-Marke überschritten wird und kaum noch von einer Trennung gesprochen werden kann. Aufgrund dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, daß in einem komplexen Gemisch die Siedepunktsdifferenzen zumindest im Bereich von 40°C (α-Pinen/Fenchon) liegen sollten, um noch einen gewissen Trenneffekt erzielen zu können.

Einfluß der Gefäßrotation

Auffällig ist bei Vergleich der Destillatmengen der beiden Apparaturen, daß bei der Kugelrohrdestillation trotz relativ geringerer effektiver Temperatur im Probengefäß eine höhere Destillationsgeschwindigkeit erzielt wird. Dies liegt zum einen an dem fehlenden Druckabfall zwischen Proben- und Auffanggefäß, so daß der effektive Druck im Probengefäß geringer ist als bei gleicher Druckeinstellung bei der Kapillardestillation. Auf der anderen Seite kommt bei der Kugelrohrdestillation noch der positive Effekt der Gefäßrotation hinzu, wodurch es zur ständigen Durchmischung der zu destillierenden Flüssigkeit kommt und sie nicht allein auf Wärmekonvektion wie bei der Kapillardestillation beruht. Bei letzterer gelangt die zu destillierende Komponente ausschließlich durch Heizwärme und die hierdurch verstärkte Diffusion an die Oberfläche der Destillationsflüssigkeit.
Durch diesen Effekt bei der Kugelrohrdestillation gehen relativ konstante Mengen über den gesamten Destillationszeitraum über. Am besten läßt sich diese Tendenz beim Gemisch α-Pinen/Menthon beobachten, bei dem die Destillatmengenkurven der Kugelrohrdestillation selbst nach 5 Stunden Destillationszeit weiter ansteigen, während sie bei der Kapillardestillation z.T. bereits nach 3 Stunden Destillation ein Maximum erreichen. Betrachtet man die dazugehörigen Kurven der Destillatreinheit, so fällt auf, daß sie bei der Kapillardestillation für jede Temperatur einen nahezu konstanten Wert über die gesamte Destillationszeit annehmen, während bei der Kugelrohrdestillation – vor allem bei höheren Temperaturen – eine zunehmende Verunreinigung des Destillats zu beobachten ist. Ist man nun beim Gemisch α-Pinen/Menthon in erster Linie am Destillat interessiert, so hat man bei der Kapillardestillation relativ eindeutige Werte zu jeder Temperatur, d.h. eine Destillatmenge und eine Destillatreinheit, die sich ab einer bestimmten Destillationszeit kaum noch ändert. Es hat demnach hierbei keine große Auswirkung, ob die Destillation nach 3, 4 oder 5 Stunden gestoppt wird. Bei der Kugelrohrdestillation ist es hingegen empfehlenswert, den Destillationsvorgang nach einer bestimmt Zeit zu beenden, um nicht ein zu stark verunreinigtes Destillat zu erhalten. Hierbei geht eine frühzeitige Beendigung natürlich auf Kosten der Ausbeute. Ein relativ günstiger Wert wäre beim Gemisch α-Pinen/Menthon z.B. eine Destillatreinheit von 75% bei 90°C und 5 Stunden Destillationszeit.

Beurteilung des Trenneffektes

Aufgrund der Ergebnisse der Destillatmengen und -reinheiten läßt sich in etwa abschätzen, wieviele Trennstufen mit den beiden Destillationstypen zu erzielen sind.

Mit Hilfe des Diagramms nach Bragg-Lewis (Abb. 4) läßt sich die Mindesttrennstufenzahl zur Erreichung einer bestimmten Destillatreinheit ermitteln. In diesem Diagramm können die erforderlichen theoretischen Trennstufen in Abhängigkeit von der Siedepunktsdifferenz abgelesen werden.
Die Zahlen der Tab. 58 sind dem Bragg-Lewis-Diagramm entnommen und mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Zum einen sind die exakten Werte nur schwer aus dem Diagramm abzulesen und zum anderen gilt das Diagramm nur mit gewissen Einschränkungen, da es nur für binäre, äquimolare und ideale Gemische gültig ist. Bei nicht idealem Verhalten liegt die erforderliche Trennstufenzahl wesentlich höher. Trotz dieser Einschränkungen läßt sich in etwa abschätzen, wie hoch die Trennleistungen der beiden Destillationstypen sind.

Tab. 58: Erforderliche Trennstufenzahl zum Erreichen einer bestimmten Destillatreinheit unterschiedlicher binärer Gemische (Angaben in °C Siedepunktsdifferenz)

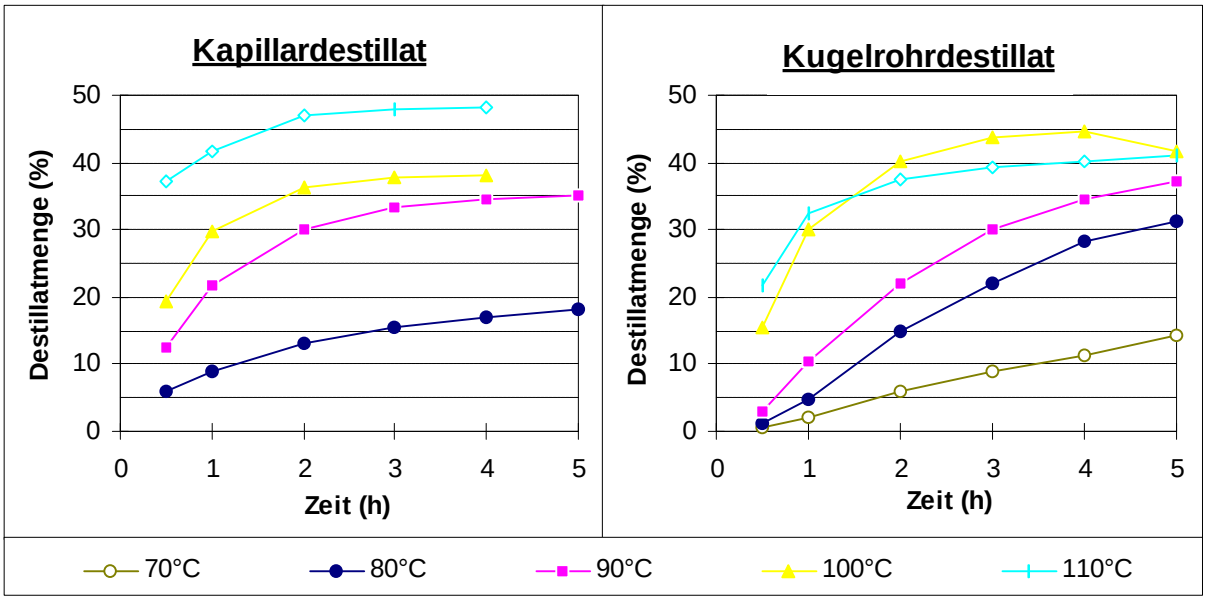
Destillat-	Trennstufenzahl							
reinheit (%)	1	1,1	1,3	1,6	2	3	4	5
90,0	80	70	60	50	40	25	20	15
99,0					75	50	38	30
99,9						75	57	46

So ist bei der Kapillardestillation des Gemisches α-Pinen/Carvon (Sdp.-Differenz 76°C) bei 110°C eine Reinheit von etwa 90% bei einer Destillatmenge von ca. 50% zu erwarten. Dies entspricht in etwa einer Trennstufenzahl zwischen 1,0 und 1,1. Werden geringere Temperaturen eingesetzt, so wird über die Werte der nun höheren Destillatreinheit eine höhere Trennstufenzahl ermittelt. So liegt die Destillatreinheit dieses Gemisches bei 80°C bei 98%, was einer Trennstufenzahl nahe 2 gleichkommt. Allerdings werden bei solchen Temperaturen nach 5stündiger Destillation nur noch Destillatmengen von 14% erreicht.
Bei der Kugelrohrdestillation des gleichen Gemisches werden nach 2stündiger Destillation bei 110°C etwa 38% Destillatmenge des binären Gemisches mit 90%iger Destillatreinheit erreicht. Dies entspricht ebenfalls in etwa einer Trennstufenzahl zwischen 1,0 und 1,1. Bei einer Destillatmenge wie im Beispiel der Kapillardestillation von 14% wird mit der Kugelrohrdestillation eine Destillatreinheit von etwa 96% erreicht. Insgesamt liegt die Trennleistung demnach etwas unter der der Kapillardestillation. Zudem ist mit einer fortschreitenden Verunreinigung des Kugelrohrdestillats zu rechnen, während die Kapillardestillation auf einen bestimmten Reinheitswert des Destillates zusteuert.

Tab. 59 / Abb. 34: Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Eugenol

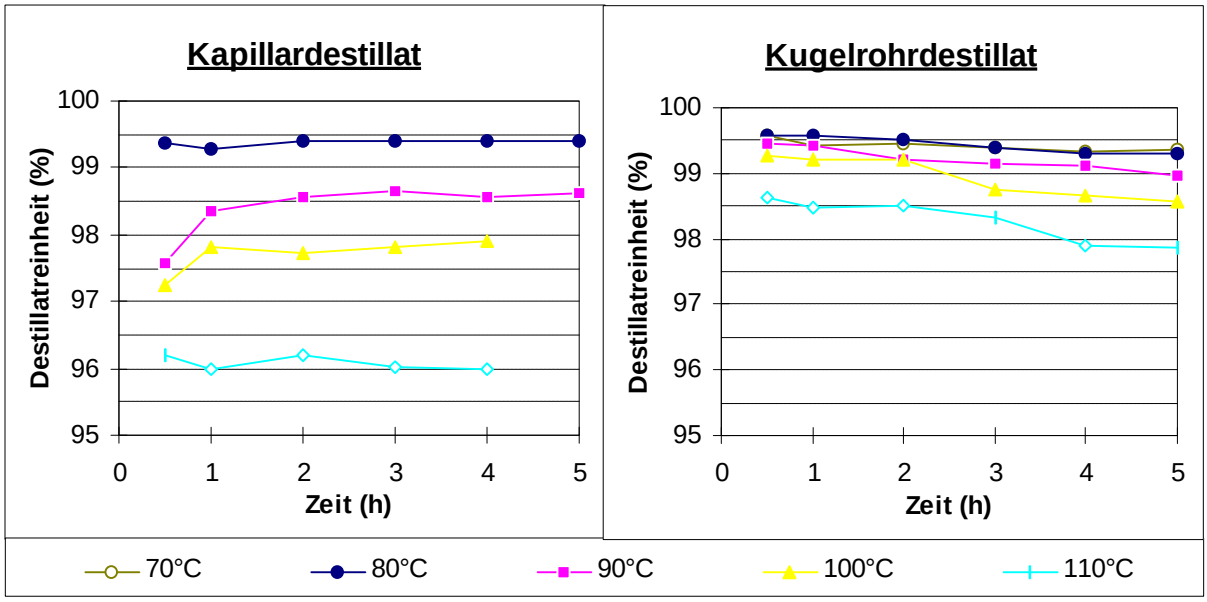
a) Destillatmengen (%-Angaben in Bezug zur Einwaage des Gemisches)

	Kapillardestillat (%)				Kugelrohrdestillat (%)				
	80°C	90°C	100°C	110°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
½ h	6	12	19	37	0	1	3	16	22
1 h	9	22	30	42	2	5	10	30	32
2 h	13	30	36	47	6	15	22	40	38
3 h	15	33	38	48	9	22	30	44	39
4 h	17	35	38	48	11	28	35	45	40
5 h	18	35			14	31	37	42	41



b) Destillatreinheiten (% α-Pinen im Destillat)

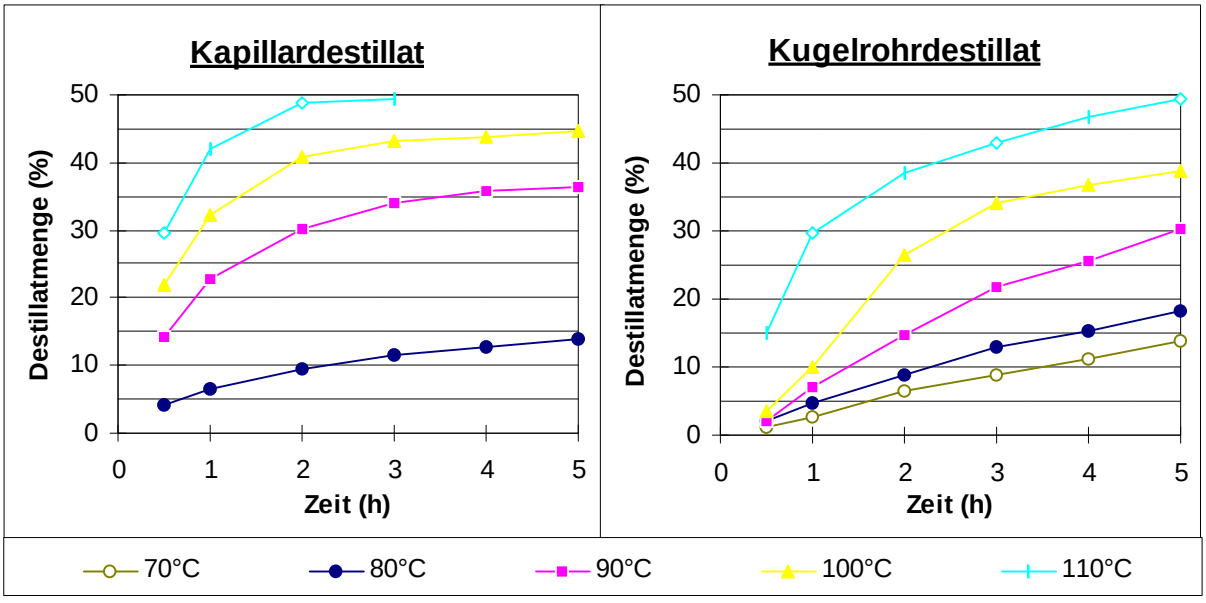
	Kapillardestillat (%)				Kugelrohrdestillat (%)				
	80°C	90°C	100°C	110°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
½ h	99,4	97,6	97,2	96,2	99,6	99,6	99,4	99,3	98,6
1 h	99,3	98,4	97,8	96,0	99,4	99,6	99,4	99,2	98,5
2 h	99,4	98,6	97,7	96,2	99,5	99,5	99,2	99,2	98,5
3 h	99,4	98,7	97,8	96,0	99,4	99,4	99,2	98,8	98,3
4 h	99,4	98,6	97,9	96,0	99,3	99,3	99,1	98,6	97,9
5 h	99,4	98,6			99,4	99,3	99,0	98,6	97,9



Tab. 60 / Abb. 35: Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Carvon

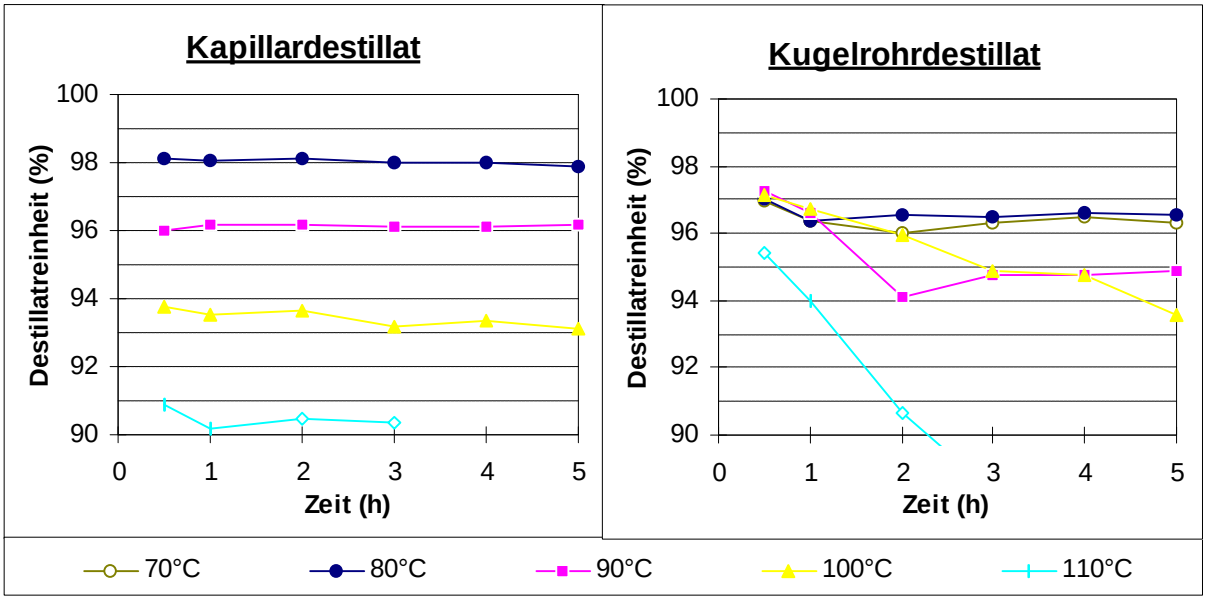
a) Destillatmengen (%-Angaben in Bezug zur Einwaage des Gemisches)

	Kapillardestillat (%)				Kugelrohrdestillat (%)				
	80°C	90°C	100°C	110°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
½ h	4	14	22	30	1	2	2	3	15
1 h	6	23	32	42	3	5	7	10	30
2 h	10	30	41	49	6	9	15	26	38
3 h	12	34	43	50	9	13	22	34	43
4 h	13	36	44	0	11	15	26	37	47
5 h	14	37	45	0	14	18	30	39	50



b) Destillatreinheiten (% α-Pinen im Destillat)

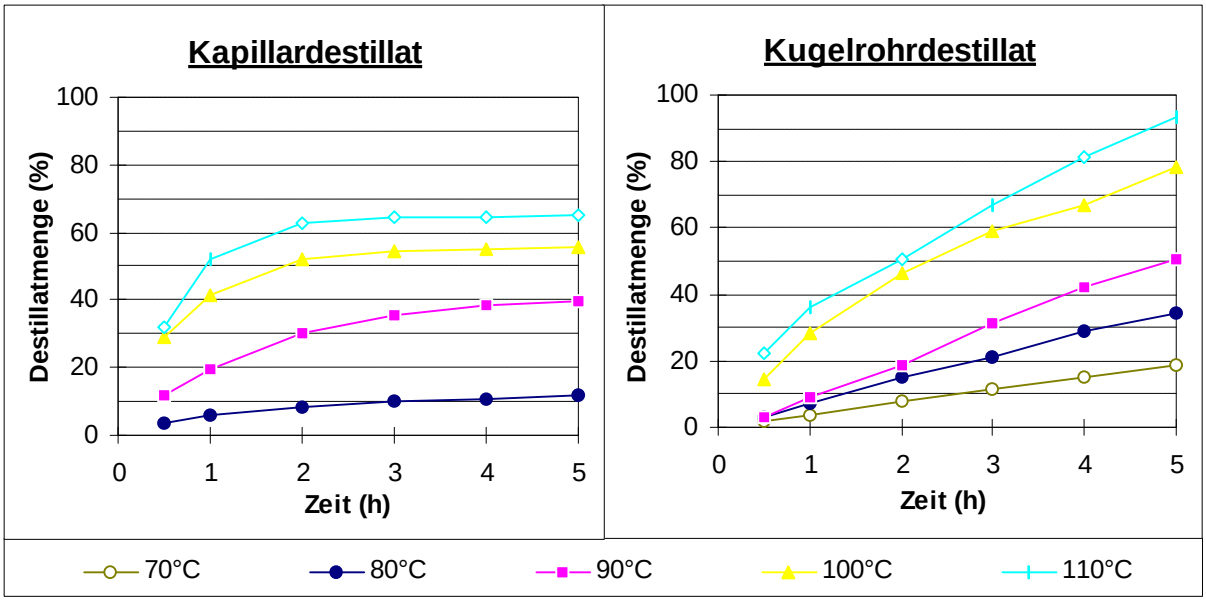
	Kapillardestillat (%)				Kugelrohrdestillat (%)				
	80°C	90°C	100°C	110°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
½ h	98	96	94	91	97	97	97	97	95
1 h	98	96	94	90	96	96	97	97	94
2 h	98	96	94	90	96	97	94	96	91
3 h	98	96	93	90	96	97	95	95	88
4 h	98	96	93		97	97	95	95	86
5 h	98	96	93		96	97	95	94	82



Tab. 61 / Abb. 36: Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Menthon

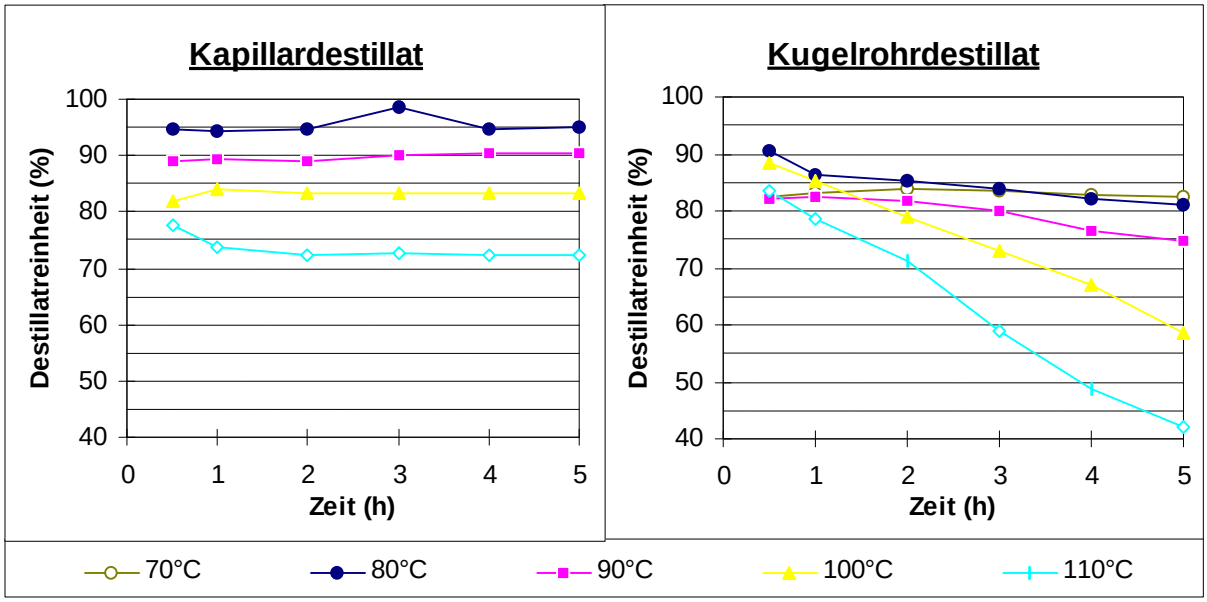
a) Destillatmengen (%-Angaben in Bezug zur Einwaage des Gemisches)

	Kapillardestillat (%)				Kugelrohrdestillat (%)				
	80°C	90°C	100°C	110°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
½ h	4	12	29	32	2	3	3	14	22
1 h	6	19	41	52	4	7	9	28	36
2 h	8	30	52	63	8	15	19	47	51
3 h	10	35	55	64	12	21	32	59	67
4 h	11	38	55	65	15	29	42	67	82
5 h	12	40	55	65	18	34	50	79	93



b) Destillatreinheiten (% α-Pinen im Destillat)

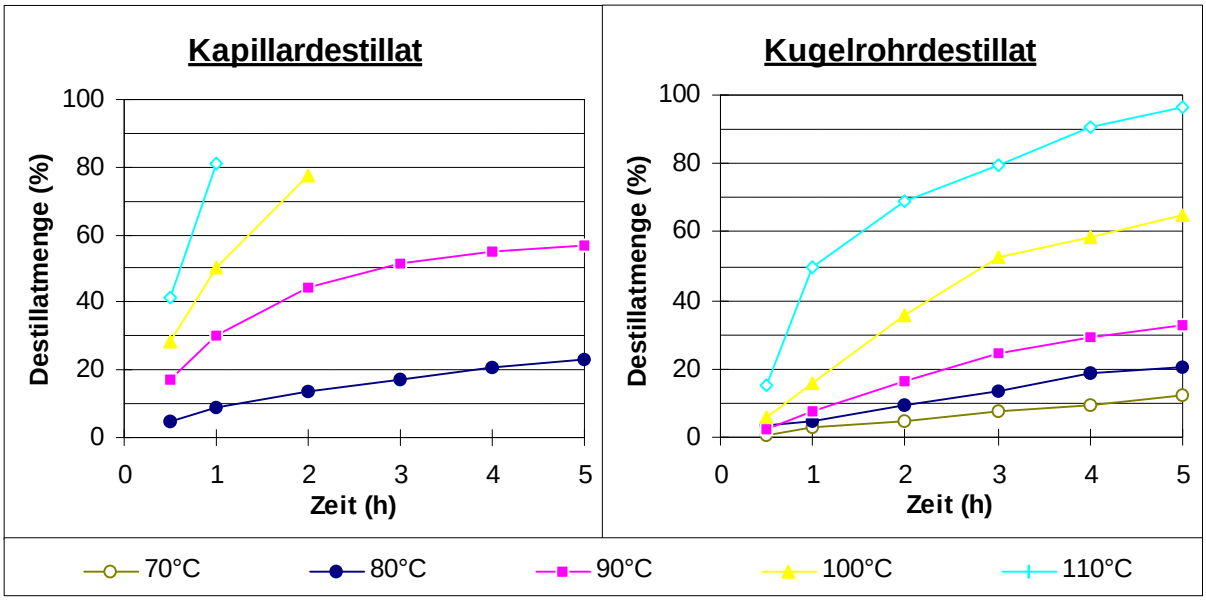
	Kapillardestillat (%)				Kugelrohrdestillat (%)				
	80°C	90°C	100°C	110°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
½ h	95	89	82	78	83	90	82	88	83
1 h	94	89	84	74	83	86	82	85	78
2 h	95	89	83	72	84	85	82	79	71
3 h	98	90	83	73	84	84	80	73	59
4 h	95	90	83	72	83	82	77	67	49
5 h	95	90	83	72	83	81	75	59	42



Tab. 62 / Abb. 37: Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Fenchon

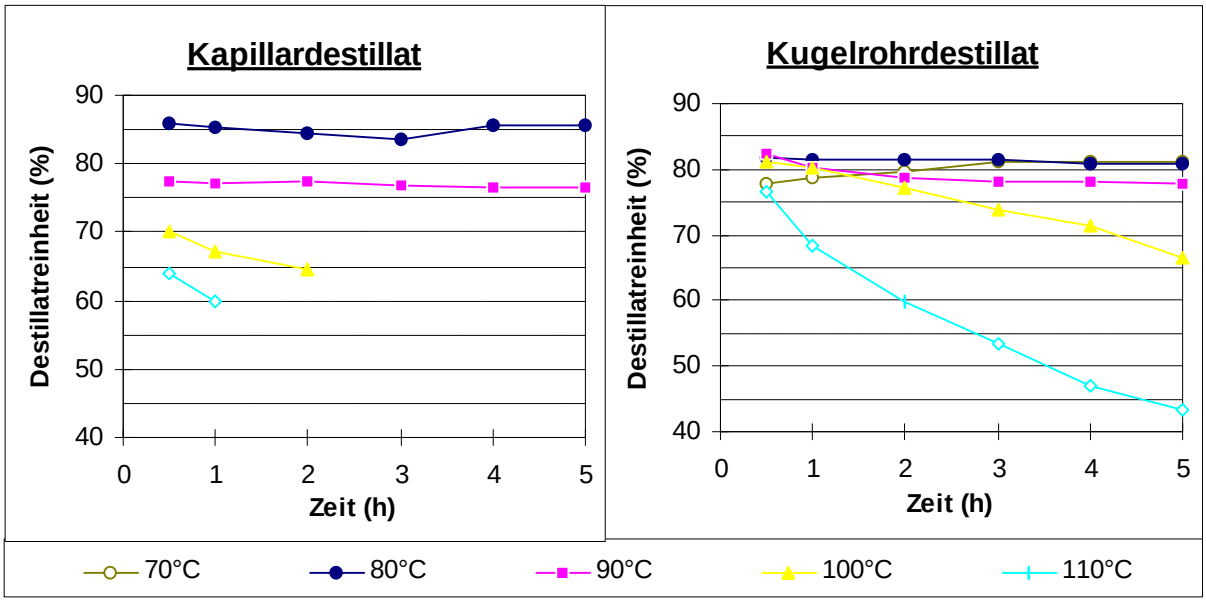
a) Destillatmengen (%-Angaben in Bezug zur Einwaage des Gemisches)

	Kapillardestillat (%)				Kugelrohrdestillat (%)				
	80°C	90°C	100°C	110°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
½ h	5	17	29	42	1	3	2	6	15
1 h	9	30	50	81	3	5	8	16	50
2 h	13	44	78		5	9	16	35	69
3 h	17	52			8	13	24	53	79
4 h	20	55			9	18	29	59	91
5 h	23	57			12	20	33	65	96



b) Destillatreinheiten (% α-Pinen im Destillat)

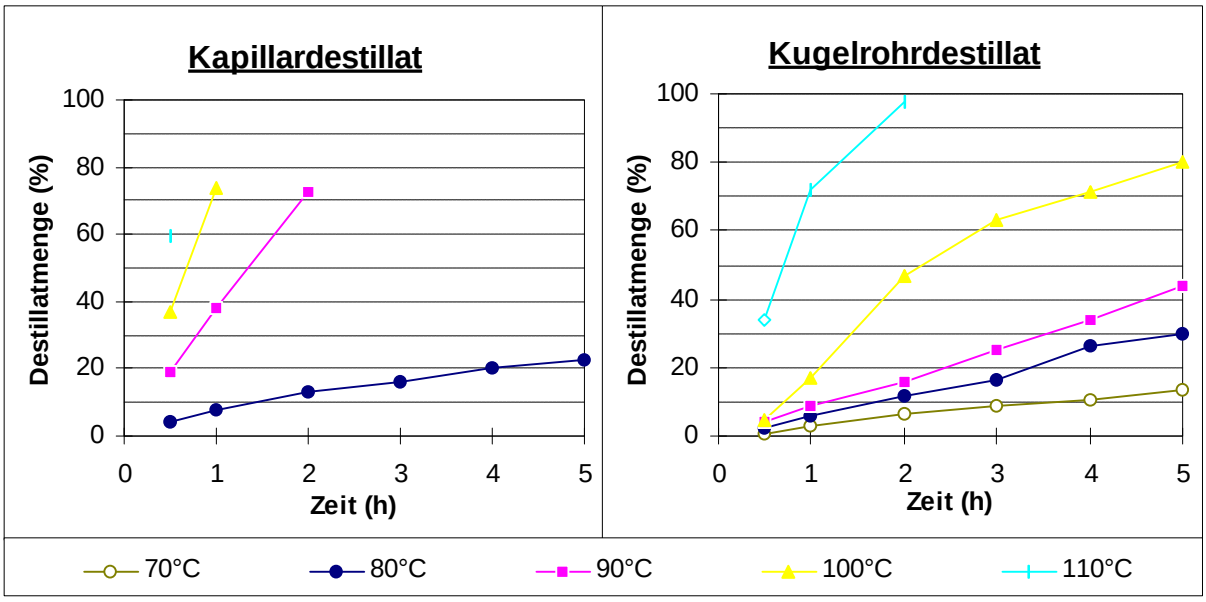
	Kapillardestillat (%)				Kugelrohrdestillat (%)				
	80°C	90°C	100°C	110°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
½ h	86	77	70	64	78	82	82	81	77
1 h	85	77	67	60	79	81	80	80	68
2 h	84	77	65		80	81	79	77	60
3 h	84	77			81	81	78	74	53
4 h	86	77			81	81	78	71	47
5 h	86	77			81	81	78	67	43



Tab. 63 / Abb. 38: Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Limonen

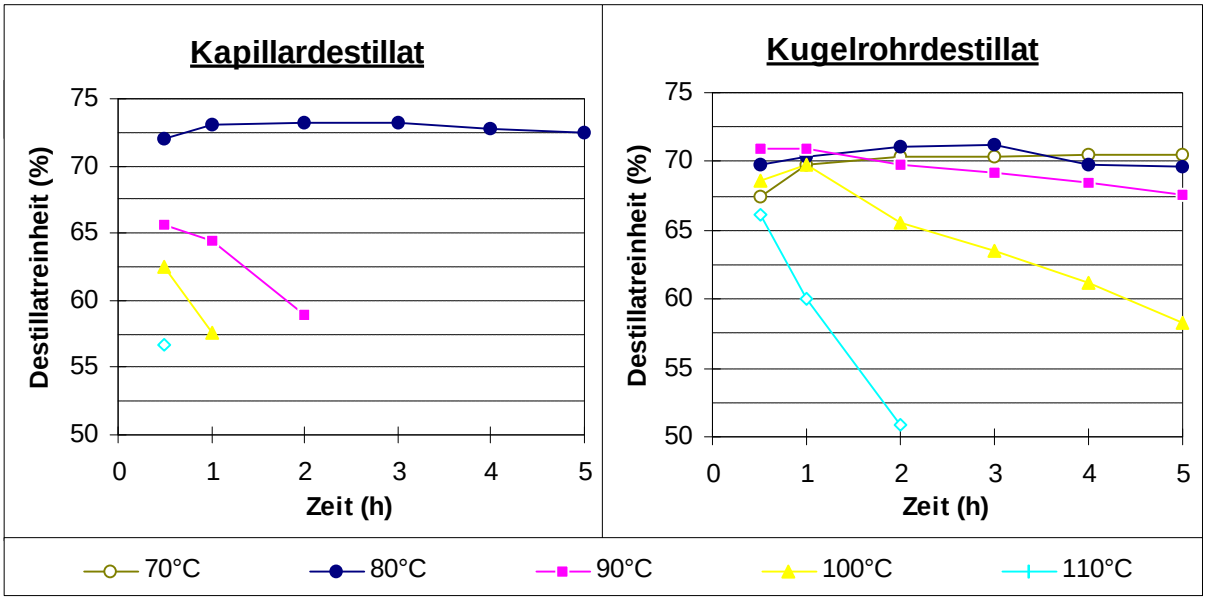
a) Destillatmengen (%-Angaben in Bezug zur Einwaage des Gemisches)

	Kapillardestillat (%)				Kugelrohrdestillat (%)				
	80°C	90°C	100°C	110°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
½ h	4	19	37	60	1	2	4	5	34
1 h	8	38	74		3	6	9	17	72
2 h	13	72			6	12	16	47	98
3 h	16				9	17	25	63	
4 h	20				11	27	34	71	
5 h	23				13	30	44	80	



b) Destillatreinheiten (% α-Pinen im Destillat)

	Kapillardestillat (%)				Kugelrohrdestillat (%)				
	80°C	90°C	100°C	110°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
½ h	72	66	63	57	67	70	71	69	66
1 h	73	65	58		70	70	71	70	60
2 h	73	59			70	71	70	66	51
3 h	73				70	71	69	64	
4 h	73				70	70	69	61	
5 h	72				71	70	68	58	



2.4.4. Auswertung der Destillationsrückstände

Am Ende der Destillationen wurde nach Entnahme des Probengefäßes aus dem Heizmantel auch der verbliebene Destillationsrückstand ausgewogen, hiervon entsprechend den Ausführungen unter C.2.4.2. eine Probe gaschromatographisch analysiert (DB-Wax-Kapillare) und unter Verwendung der entsprechenden Korrekturfaktoren das Massenverhältnis der beiden Komponenten im Rückstand ermittelt.

Verarbeitung der Ergebnisse

Da eine Auswaage und Probennahme des Destillationsrückstandes nur am Ende der jeweiligen Gesamtdestillationszeit erfolgte, sind Veränderungen in der Zusammensetzung der Rückstände, die sich während der Destillationen ergaben, nicht kommentiert; sie lassen sich jedoch aus den Meßwerten des Destillates abschätzen. Destillationen, die vor einer Destillationszeit von 5 Stunden abgebrochen wurden, finden bei der Auswertung des Rückstandes keine Berücksichtigung, da durch die kürzere

Destillationszeit keine Vergleichbarkeit mehr gegeben ist. Ausgewertet wurden vom Destillationsrückstand im einzelnen:

- die Rückstandsmengen,
- die Rückstandsreinheiten und
- der Verlust an der neben α-Pinen vorliegenden zweiten Komponente.

Die ermittelte Rückstandsmenge wurde in Bezug gesetzt zur Einwaage an binärem Gemisch zu Destillationsbeginn und ist in Prozenten angegeben (Tab. 64 / Abb. 39). Da beim Destillationsrückstand ein möglichst hoher Gehalt an höhersiedender Komponente angestrebt wurde, ist die Reinheit des Rückstandes in Form des prozentualen Anteils der zweiten Komponente angegeben (Tab. 65 / Abb. 40). α-Pinen ist hierbei als Verunreinigung anzusehen, die möglichst vollständig eliminiert sein sollte. Mit dem dritten Auswertungspunkt, dem Verlust an der jeweils zweiten Komponente, soll dokumentiert werden, wieviel von der höhersiedenden Komponente während der Destillation übergegangen war und damit verloren ging. Dabei wurde die am Destillationsende ermittelte Menge zur eingesetzten Menge in Bezug gesetzt (Tab. 66 / Abb. 41).

Tendenzen beim Destillationsrückstand

Auch bei den Werten des Destillationsrückstandes gibt es einige eindeutige Tendenzen, die entgegengesetzt denen des Destillats verlaufen. Mit steigender Destillationstemperatur

- sinkt die Rückstandsmenge,
- steigt die Rückstandsreinheit und
- erhöht sich der Verlust an höhersiedender Komponente.

Die gleiche Tendenz wie bei Temperatursteigerung zeichnet sich bei kleineren Siedepunktsdifferenzen ab. Einzige Ausnahme bildet hierbei die Rückstandsreinheit, die bei kleiner werdenden Siedepunktsdifferenzen keine eindeutige Tendenz erkennen lassen. So hat z.B. das Gemisch α-Pinen/Limonen (Sdp.-Differenz 20°C) bei der Kugelrohrdestillation und 100°C mit 85% eine erstaunlich hohe Reinheit. Allerdings gehen unter diesen Bedingungen auch 59% des eingesetzten Limonens verloren. Auffällig ist beim Vergleich des Gemisches α-Pinen/Menthon (Sdp.-Differenz 52°C) mit dem von α-Pinen/Fenchon (Sdp.-Differenz 36°C), daß bei den Kugelrohrdestillationen vom Gemisch mit der niedrigeren Siedepunktsdifferenz die Auswaagen höher und die Verluste an der zweiten Komponente (Fenchon) geringer sind als beim erstgenannten Gemisch.

Gewinnung eines Rückstandes hoher Reinheit

Gilt das Interesse vor allem der höhersiedenden Komponente, also dem Destillationsrückstand, so erweist es sich als günstiger, eine etwas höhere Destillationstemperatur zu wählen und damit gleichzeitig die Destillationszeit etwas zu verkürzen. Denn die Reinheit des Rückstandes ist bei hohen Temperaturen wesentlich größer als bei niedrigen Temperaturen. Zwar steigt bei höherer Temperatur auch der Verlust an der höhersiedenden Komponente, jedoch ist das Verhältnis von Rückstandsreinheit zur Rückstandsmenge bei höheren Temperaturen allgemein günstiger. Diese Tendenz läßt sich wiederum mit dem Raoultschen Gesetz erklären, da der Anteil an

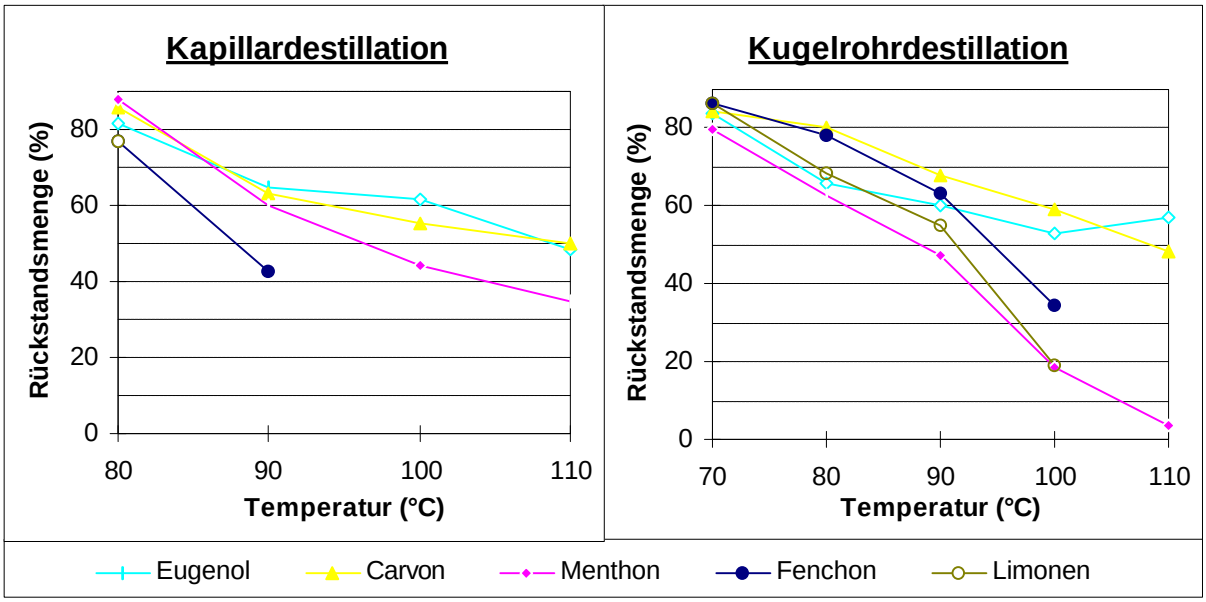
α-Pinen im Rückstand zunehmend geringer wird, sinkt dessen Partialdruck und es wird zunehmend schwieriger das restliche α-Pinen aus dem Rückstand zu entfernen.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse des Destillationsrückstandes zeigen, daß das Gemisch α-Pinen/Carvon (Sdp.-Differenz 76°) bei 90-100°C bei relativ hoher Ausbeute und Reinheit noch getrennt werden kann. Bei den Gemischen mit Menthon und Fenchon wird lediglich noch eine stärkere Anreicherung erzielt, während beim Gemisch mit Limonen (Sdp.-Differenz 20°) selbst eine Anreicherung kaum noch stattfindet.

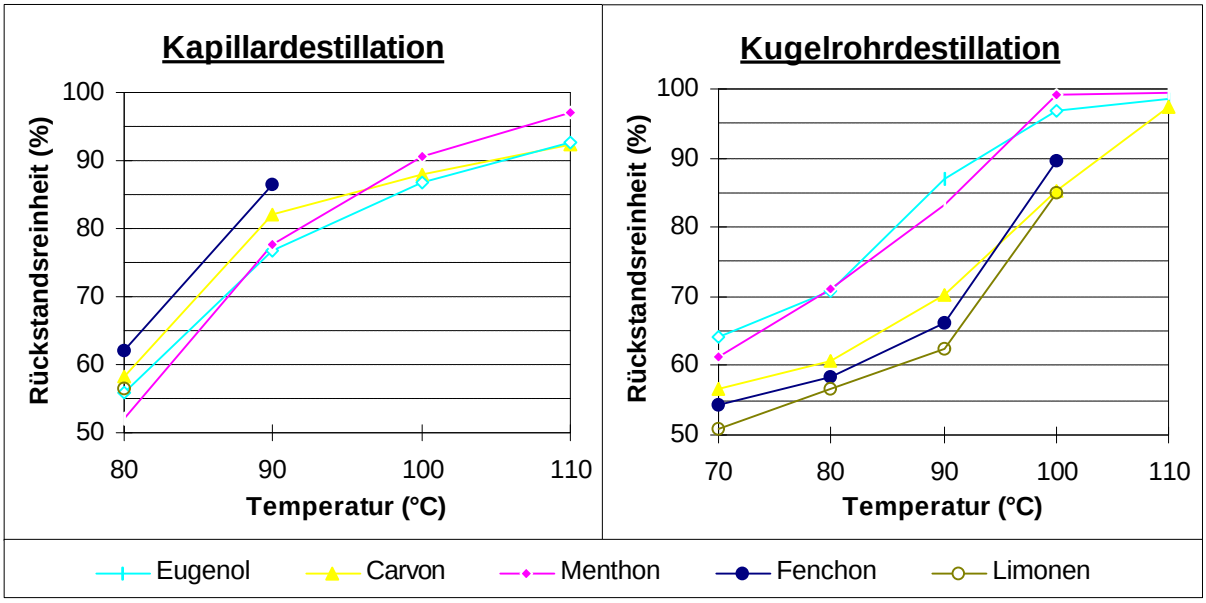
Tab. 64 / Abb. 39: Rückstandsmengen (% in Bezug zur Einwaage des Gemisches)

	Kapillardestillat (%)				Kugelrohrdestillat (%)				
	80°C	90°C	100°C	110°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
Eugenol	81	65	61	48	84	66	60	53	57
Carvon	86	63	55	50	84	80	68	59	48
Menthon	88	60	44	35	80	63	47	19	4
Fenchon	77	43			86	78	63	35	
Limonen	77				87	68	55	19	



Tab. 65 / Abb. 40: Rückstandsreinheiten (Angaben in Gew.-%)

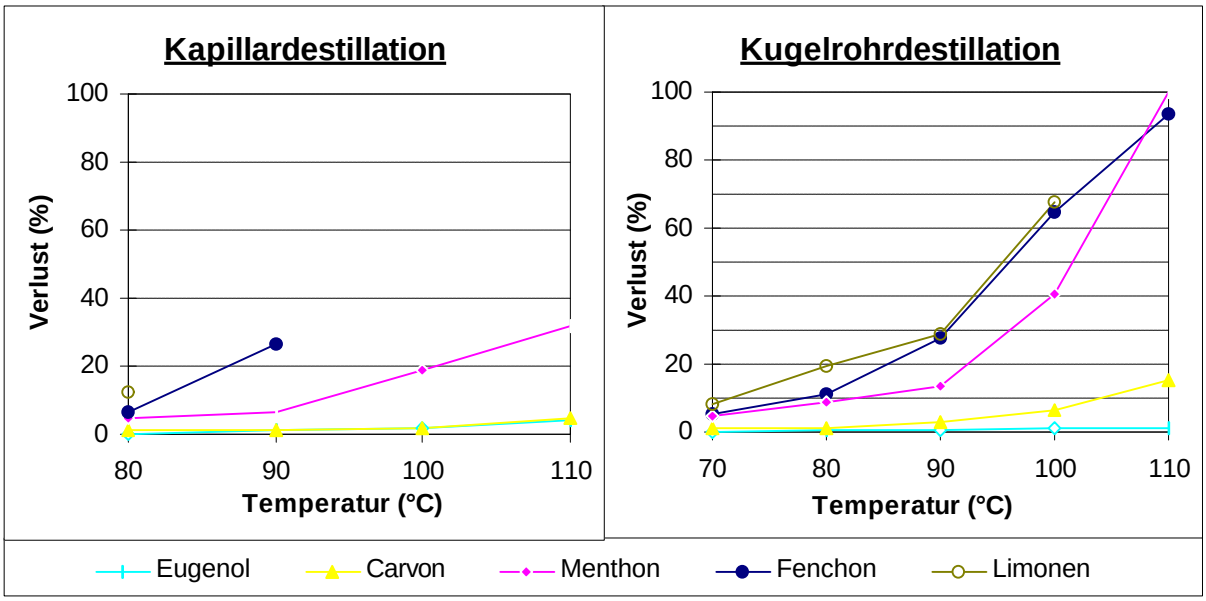
	Kapillardestillation				Kugelrohrdestillation				
	80°C	90°C	100°C	110°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
Eugenol	58	82	88	92	64	71	87	97	99
Carvon	56	77	87	93	57	61	70	85	98
Menthon	52	78	91	97	61	71	83	99	99
Fenchon[1]	62	86			54	58	66	90	
Limonen	56				51	57	62	85	



Tab. 66 / Abb. 41: Verlust der angegebenen Komponente im Destillationsrückstand (Angaben in Gew.-%)

	Kapillardestillation				Kugelrohrdestillation				
	80°C	90°C	100°C	110°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
Eugenol	0	1	2	4	0	0	1	1	1
Carvon	1	1	2	5	1	1	3	6	15
Menthon	5	6	19	32	5	11	28	65	93
Fenchon	7	26			5	9	14	41	100
Limonen	12				8	19	29	68	

[1] Bei der Destillation des binären Gemisches α-Pinen / Fenchon war nach 5 Stunden Destillationszeit kein abnehmbarer Rückstand mehr zur Reinheitsbestimmung verfügbar.



2.4.5. Variation von Destillationsparametern

Ziel der Untersuchungen

Vorrangiges Ziel dieser Versuche war, andere Modifizierungen als Druck- und Temperaturvariationen zu finden, die zur Optimierung der Destillationsbedingungen führen. Resultat wäre z.B. eine verbesserte Trennleistungen und höhere Ausbeuten bei geringeren Destillationstemperaturen. Der Druck sollte bei diesen Untersuchungen weiterhin annähernd dem mit der Wasserstrahlpumpe erreichbaren Minimaldruck von 55-60mbar entsprechen. Auswirkungen der Destillationstemperatur sind bereits hinreichend in den beiden vorherigen Abschnitten untersucht und dokumentiert. Ist eine weitere Optimierung der Destillationsparameter nicht möglich, sollte zumindest überprüft werden, ob sich Änderungen der Destillationsparameter, wie z.B. Kapillarlänge und -durchmesser bei der Kapillardestillation oder Gefäßrotation bzw. Kühlung bei der Kugelrohrdestillation, auf die Ergebnisse auswirken.

Versuchsdurchführung und -auswertung

Die Versuchsdurchführung erfolgte entsprechend den Ausführungen unter C.2.4.2, indem das Destillat nach ½, 1, 2, 3, 4 und 5 Stunden ausgewogen und anschließend gaschromatographisch analysiert wurde (DB-Wax-Kapillare). Die anschließende Berechnung der prozentualen Mengenanteile der beiden Einzelkomponenten des Gemisches erfolgte unter Berücksichtigung der entsprechenden Korrekturfaktoren. Dokumentiert sind bei diesen Untersuchungen nur die Destillatmengen und -reinheiten. Bei jeder der Destillationen ist jeweils nur die eine angegebene Modifizierung der Standardbedingungen vorgenommen worden. Die Ergebnisse unter Standardbedingungen sind mit dem Buchstaben A, die unter modifizierten Bedingungen mit B bis F gekennzeichnet.

2.4.5.1. Variation von Parametern bei der Kapillardestillation

Bei der Kapillardestillation sind folgende Modifizierungen und ihre Auswirkungen auf die Destillationsergebnisse untersucht worden:

A	Standardbedingungen:	Binäres Gemisch		α-Pinen / Menthon ca. 1:1
		Destillationstemperatur		90°C
		Druck		55-60mbar
		Kapillare	Innendurchmesser	0,53mm
			Länge	50cm
		Einwaage		10,0g
		Destillationszeit		5h
		Temperatur des Auffanggefäßes		-2°C

Modifizierungen:
- **B** Kapillarlänge 1m
- **C** Kapillarlänge 30cm
- **D** Innendurchmesser 0,32mm (Länge 20cm)
- **E** Innendurchmesser 0,25mm (Länge 20cm)
- **F** Auffanggefäß bei Raumtemperatur (ca. 20°C)

Tendenz bei verändertem Kapillardurchmesser

Bei den Variationen am Kapillardestillationsgerät veränderten sich die Ergebnisse nur – abgesehen von den Versuchen mit kleineren Einwaagen – wenn eine Kapillare mit kleinerem Innendurchmesser verwendet wurde (Tab. 67 / Abb. 42). Dies war nach den Resultaten, die zum Druckabfall (C.2.2.2.) ermittelt worden waren auch nicht anders zu erwarten. Ein kleinerer Innendurchmesser bedingt ein größeres Druckgefälle, wodurch die Druckdifferenz zwischen angelegtem Druck im Auffanggefäß und effektivem Druck im Probengefäß steigt. Hinzu könnte der größere Strömungswiderstand auf das kondensierte Destillat in der dünneren Kapillare kommen. Resultat ist ein Absinken der Destillationsgeschwindigkeit. Dies macht sich in den Kurven in einer kleiner werdenden Destillatmenge bemerkbar (nach 5 Stunden 31 bzw. 16% gegenüber 40% unter Standardbedingungen), aber auch in einer größeren Reinheit des Destillats (93 bzw. 91% gegenüber 89-90% unter Standardbedingungen). Das Verhältnis von Ausbeute zu Reinheit bei der Kapillare mit größerem Innendurchmesser ist jedoch trotz der etwas geringeren Reinheit wesentlich günstiger und ihr daher der Vorzug zu geben.

Tendenz bei veränderter Kapillarlänge

Keinen bzw. einen sehr viel geringeren Einfluß auf die Destillationsergebnisse haben die Kapillarlängen. Verglichen wurde der Einfluß der Länge ausschließlich bei der Kapillare mit dem größten Innendurchmesser (0,53mm). Standardlänge war 50cm (A), zusätzlich wurden die Längen 1m (B) und 30cm (C) getestet. In Bezug auf die Destillatmenge gab es beim Vergleich mit *A* etwas geringere Werte für *B* und leicht erhöhte Werte bei Verwendung von *C*. Diese Abweichungen sind jedoch sehr gering. Der sehr viel kleinere Einfluß der Kapillarlänge gegenüber dem Kapillardurchmesser läßt sich mit dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz erklären (C.2.2.2., Gleichung 14 und 15), in dem neben dem Druckabfall auch der Strömungswiderstand auf das kon-

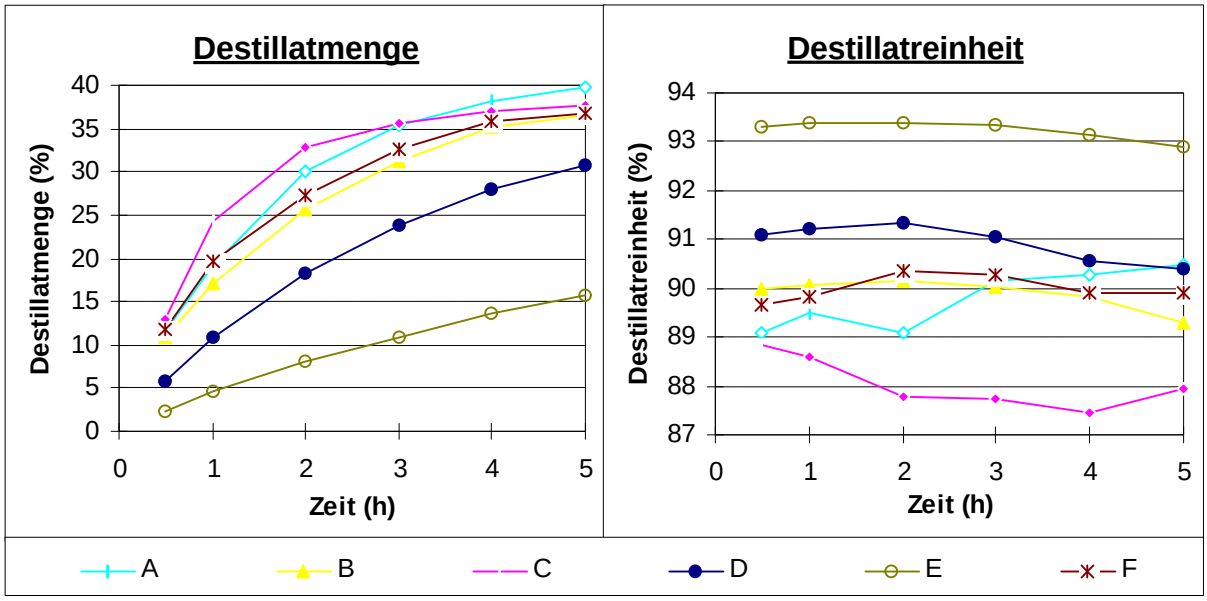
densierte Destillat berücksichtigt ist. Abgeschwächt wird der Reibungseffekt auf das Destillat durch die relativ hohe Destillationstemperatur, da die Viskosität bei Flüssigkeiten mit steigender Temperatur sinkt (Tab. 50).

Einfluß der Temperatur des Auffanggefäßes

Keinen Einfluß auf die Destillationsergebnisse hat die Kühlung des Auffanggefäßes (F), d.h. es spielt keine Rolle, ob die Destillation mit einem gekühlten (standardmäßig bei -2°C) oder ungekühlten (Raumtemperatur) Auffanggefäß durchgeführt wird.

Tab. 67 / Abb. 42: Destillatmengen und -reinheiten bei Variation von Parametern bei der Kapillardestillation (%-Angaben in Bezug zur Einwaage bzw. α-Pinen im Destillat)

	Destillatmenge (%)						Destillatreinheit (%)					
	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F
½ h	12	11	13	6	2	12	89,1	90,0	88,8	91,1	93,3	89,7
1 h	19	17	24	11	5	20	89,5	90,1	88,6	91,2	93,4	89,8
2 h	30	26	33	18	8	27	89,1	90,2	87,8	91,3	93,4	90,4
3 h	35	31	36	24	11	33	90,2	90,0	87,7	91,1	93,3	90,3
4 h	38	35	37	28	14	36	90,3	89,8	87,4	90,5	93,2	89,9
5 h	40	37	38	31	16	37	90,5	89,3	88,0	90,4	92,9	89,9



2.4.5.2. Variation von Parametern bei der Kugelrohrdestillation

Bei der Kugelrohrdestillation wurden die folgenden Modifizierungen und ihre Auswirkungen auf die Destillationsergebnisse untersucht:

A	Standardbedingungen:	Binäres Gemisch:	α-Pinen / Menthon ca. 1:1
		Destillationstemperatur:	90°C
		Druck:	55-60 mbar
		Kolbengröße[1]:	20ml
		Einwaage:	10,0g
		Gefäßrotation:	15 U/min
		Destillationszeit:	5h
		Temperatur des Auffanggefäßes:	Eiskühlung

Modifizierungen:
- **B** Auffanggefäß bei Raumtemperatur (ca. 20°C)
- **C** Gefäßrotation auf 50 U/min
- **D** Gefäßrotation auf 0
- **E** Einwaage ca. 3g (5-ml-Kolben)
- **F** Einwaage ca. 3g (20-ml-Kolben)[2]

Einfluß der Temperatur des Auffanggefäßes

Die Ergebnisse (Tab. 68 / Abb. 43) zeigen, daß die Eiskühlung des Auffanggefäßes während der Destillation bei dem gewählten Substanzgemisch nicht unbedingt notwendig ist, da die Komponente mit dem niedrigeren Siedepunkt (α-Pinen 155°C) bei einem Druck von 55-60mbar (Sdp. reduziert auf ca. 65°C) bei Raumtemperatur (B) quantitativ kondensiert. Trotzdem wurden auch die weiteren Destillationen standardisiert unter Eiskühlung durchgeführt.

Einfluß der Gefäßrotation

Einen größeren Einfluß auf die Destillation hat die Gefäßrotation (C und D). Dabei spielt die Rotationsgeschwindigkeit allerdings eine untergeordnete Rolle, wenn nur das Gefäß überhaupt rotiert. Die Ergebnisse zeigen, daß bei Einstellung auf den Maximalwert von 50 U/min (C) kaum Unterschiede zu der Destillation unter Standardbedingungen auftreten. Bei Gefäßstillstand (D) verschwindet die durch den Rotationseffekt erzwungene Konvektion und es kommt zu einer signifikanten Reduktion der Destillatmenge pro Zeiteinheit. Die hierbei zu beobachtende höhere Destillatreinheit dürfte eine Folge der geringeren Destillationsgeschwindigkeit sein.

Veränderungen der Probenmenge und -gefäße

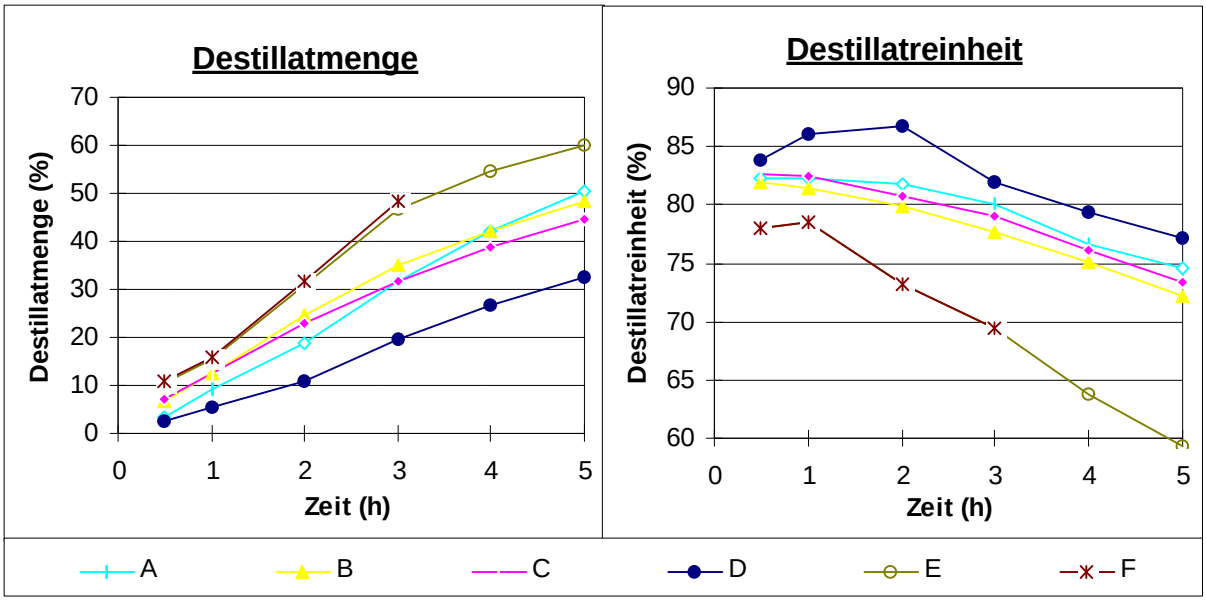
Um den Einfluß der Probenmenge zu untersuchen, wurden 3g (F) anstelle von 10g binäres Gemisch in das Standardprobengefäß (20ml) eingewogen und destilliert.

[1] Zur Verfügung standen die beiden Kolbengrößen mit einem Volumen von etwa 60 bzw. 25ml, mit denen jedoch aufgrund der horizontalen Kolbenlage nur Destillationen mit maximal 20 bzw. 5ml Flüssigkeit durchführbar sind.
[2] Hierbei wurde abweichend von den Standardbedingungen nur 3 Stunden destilliert.

Dabei zeigte sich, daß die prozentuale Destillatmenge bei kleineren Einwaagen generell leicht ansteigt und dementsprechend die Reinheit des Destillats etwas reduziert wird. Dementsprechend könnte bei kleineren Einwaagen z.B. die Destillationstemperatur gesenkt werden, um eine gleiche prozentuale Destillatmenge und -reinheit wie bei größeren Einwaagen zu erzielen.
In einem zweiten Ansatz wurde außerdem die Kolbengröße von 20ml auf 5ml (E) reduziert. Hierbei zeigte sich, daß die Gefäßgröße praktisch keinen Einfluß auf Destillatmenge bzw. -reinheit besitzt.

Tab. 68 / Abb. 43: Destillatmengen und -reinheiten bei Variation von Parametern bei der Kugelrohrdestillation (Angaben in % in Bezug zur Einwaage bzw. α-Pinen im Destillat)

	Destillatmenge (%)						Destillatreinheit (%)					
	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
½ h	3	7	7	3	11	11	82	82	83	84	78	78
1 h	9	13	13	5	15	16	82	81	82	86	79	79
2 h	19	25	23	11	31	32	82	80	81	87	73	73
3 h	32	35	32	20	47	48	80	78	79	82	69	69
4 h	42	42	39	27	55		77	75	76	79	64	
5 h	50	48	45	32	60		75	72	73	77	59	

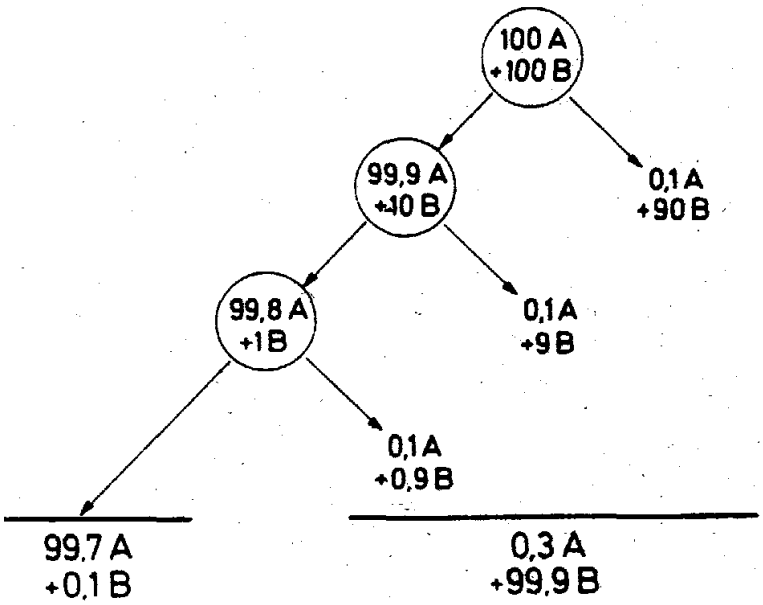


2.4.6. Erhöhung der Destillatreinheit durch Mehrfachdestillation

Bei Auswertung der Destillationsergebnisse (C.2.4.3.) wurde festgestellt, daß mit den beiden verwendeten Apparaturen lediglich eine Trennstufenzahl zwischen 1 und 2 erreicht werden kann. Eine verbesserte Trennung wäre allenfalls durch nochmaliges bzw. mehrmaliges Destillieren des Destillats bzw. des Destillationsrückstandes denkbar. Im vorliegenden Fall sollte lediglich der Einfluß einer Destillationswiederholung auf Destillatreinheit und -ausbeute untersucht werden.

Zuvor soll der theoretisch erreichbare Effekt der einseitigen Wiederholung an einem der Literatur entnommenen Beispiel veranschaulicht werden. In diesem Fall sei ein Gemisch von 100 Teilen der Substanz A und 100 Teilen der Substanz B gegeben. Nach der ersten Trennung mögen sich 99,9% von A mit 10% von B in der einen Phase sowie 0,1% von A mit 90% von B in der anderen Phase befinden. Wiederholt man die Trennung nur mit dem jeweils linken Teil und vereinigt die abgetrennten Anteile, so liegen nach zweimaliger Wiederholung im Endergebnis 99,7% von A + 0,1% von B in der einen Phase und 0,3% von + 99,9% von B in der anderen Phase vor. Somit wurde auf der linken Seite des Schemas die Reinheit von A auf Kosten der Ausbeute, auf der rechten Seite die Ausbeute von B auf Kosten der Reinheit erhöht [BOCK, 1974].
Voraussetzung für die Anwendung der Methode ist, daß nach jeder Trennung die Ausbeute auf der einen Seite des Schemas sehr hoch ist (möglichst > 99,9%), während die Substanz noch stark verunreinigt sein darf. Damit ist zwangsläufig eine hohe Reinheit bei schlechter Ausbeute auf der anderen Seite verbunden.

Abb. 44: Einseitige Wiederholung einer Trennung
[aus BOCK, 1974]



Praktische Durchführung

Die 4 Kapillardestillate der Gemische von α-Pinen mit Carvon, Menthon, Fenchon bzw. Limonen wurden nochmals destilliert[1]. Nach Ermittlung der jeweiligen Destillatmenge und -reinheit am Ende der Destillationen wurde entschieden, ob es sinnvoll sei, das Destillat ein drittes bzw. viertes mal zu destillieren. So wurde das Gemisch mit Carvon insgesamt 2mal, das mit Menthon 3mal und die Gemische mit Fenchon bzw. Limonen jeweils 4mal destilliert. Tab. 69 zeigt zunächst die Einwaagen und die

[1] Das Gemisch α-Pinen/Eugenol hatte selbst bei der relativ hohen Destillationstemperatur von 110°C noch eine ausreichend hohe Reinheit von ca. 99%, so daß sich hier ein nochmaliges Destillieren des Destillats erübrigte.

dabei vorliegenden Konzentrationen an α-Pinen. Die Einwaagen der Destillationen 2-4 sind hierbei praktisch identisch mit den Auswaagen der Destillate am Ende der jeweils vorherigen Destillation.

Tab. 69: Einwaagen und Konzentrationen von α-Pinen im binären Gemisch zu Beginn der jeweiligen Destillationen

	Einwaage (g)				α-Pinen (%)			
	Dest.1	Dest.2	Dest.3	Dest.4	Dest.1	Dest.2	Dest.3	Dest.4
Carvon	10,42	5,14			51,4	90,4		
Menthon	10,35	6,73	6,36		50,4	71,0	76,2	
Fenchon	10,88	8,84	4,60	3,26	50,3	60,0	67,6	76,2
Limonen	10,05	6,00	5,94	5,54	51,1	56,6	57,2	58,8

Tab. 70 zeigt u.a. die Länge der Destillationszeiten, bei der es wichtig war, den günstigsten Zeitpunkt zur Beendigung der Destillation zu finden, d.h. ehe die Verunreinigung des α-Pinens durch die zweite Komponente zu weit fortgeschritten war. Als Anhaltspunkt für die gewählte Destillationsdauer diente die Menge an übergegangenem Destillat. Die Destillationen wurden häufig schon nach einer halben Stunde abgebrochen, da zu diesem Zeitpunkt das Verhältnis von Ausbeute zu Reinheit am günstigsten schien. Außerdem sind in dieser Tabelle die Destillatmengen in % angegeben, die sich auf die Einwaage zu Beginn einer jeden Destillation beziehen. Sie sagen jedoch nichts über die Qualität des Destillats aus, wenn nicht gleichzeitig die entsprechende Destillatreinheit angegeben wird. So sind z.B. vom Gemisch α-Pinen/Limonen bei den Destillationen 2, 3 und 4 nach je einer halben Stunde bereits jeweils über 90% der eingesetzten Menge übergegangen.

Tab. 70: Destillationszeiten und sich ergebene Destillatmengen (Angaben der Destillatmengen in Bezug zur Einwaage am Beginn einer jeden Destillation)

	Destillationszeit (h)				Destillatmenge (%)			
	Dest.1	Dest.2	Dest.3	Dest.4	Dest.1	Dest.2	Dest.3	Dest.4
Carvon	3	½			50	93		
Menthon	5	3	½		65	95	81	
Fenchon	1	½	½	½	81	52	71	35
Limonen	½	½	½	½	60	99	93	99

Betrachtet man jedoch die dazugehörigen Werte für die Destillatreinheit (Tab. 71), erkennt man, daß die Destillationen 2-4 im Prinzip nutzlos waren, da nur eine unwesentliche Erhöhung der Destillatreinheit allerdings auf Kosten der Destillatmenge zu verzeichnen war. Bei Betrachtung der prozentualen Verluste an α-Pinen, die sich im Laufe der Destillationen ergeben, erkennt man beim Beispiel α-Pinen/Limonen ebenfalls praktisch keine Veränderungen.

Tab. 71: Destillatreinheit und Verlust an α-Pinen am Ende der jeweiligen Destillation (Angaben in % α-Pinen im Destillat bzw. zur zu Beginn eingesetzten Menge α-Pinen)

	Destillatreinheit (%)				Verlust α-Pinen (%)			
	Dest.1	Dest.2	Dest.3	Dest.4	Dest.1	Dest.2	Dest.3	Dest.4
Carvon	90	95			13	15		
Menthon	72	76	86		7	7	15	
Fenchon	60	68	76	86	3	43	55	82
Limonen	57	57	59	59	34	34	37	37

Vergleicht man die Ergebnisse der Mehrfachdestillationen, so läßt sich daraus schließen, daß allenfalls bei den Gemischen mit Carvon und Menthon ein wiederholtes Destillieren sinnvoll erscheint und zu einer höheren Reinheit führt. Bei diesen beiden Gemischen waren die Verluste an α-Pinen auf jeweils 15% gestiegen, während die Destillatreinheit von anfangs 90 bzw. 72% auf 95 bzw. 86% zunahm. Da jedoch die Mehrfachdestillation meist mit einem relativ hohen Zeitaufwand und erhöhter thermischer Belastung verbunden ist, ist eine einmalige Destillation bei geringerer Temperatur und sich daraus ergebener höherer Destillatreinheit der Vorzug zu geben. Auskunft hierüber gibt die Tab. 72, in der vergleichend die günstigsten Werte für Destillatreinheiten und Destillatmengen dieser beiden Gemische bei einmaliger Destillation und Destillationstemperaturen von 80-110°C zusammengefaßt sind. Zu den Angaben der Destillatmengen ist anzumerken, daß sie sich auf den prozentualen Anteil in Bezug zur Gesamteinwaage beziehen, die Einwaage des α-Pinens zu Beginn jedoch nur ca. 50% ausmachte. Die ebenfalls erprobte Destillationstemperatur von 80°C ist nicht aufgeführt, da hier die Destillatmengen mit ca. 12% zu gering waren.

Tab. 72: Einfluß der Destillationstemperatur auf Ausbeute und Destillatreinheit bei einmaliger Destillation

	α-Pinen / Carvon			α-Pinen / Menthon		
	Dest.-zeit (h)	Dest.-menge (%)	Dest.-reinheit (%)	Dest.-zeit (h)	Dest.-menge (%)	Dest.-reinheit (%)
90°C	3	34	96	4	38	90
100°C	3	43	93	3	55	83
110°C	2	49	90	2	63	72

2.5. Fraktionierung ätherischer Öle durch Vakuumdestillation

Wie im Abschnitt *B.2. Ätherische Öle* bereits beschrieben, bestehen diese aus komplexen Gemischen lipophiler Stoffe, die im Bereich zwischen ca. 50 und 320°C sieden. Der Großteil der Einzelkomponenten sind Mono- und Sesquiterpene, sowie unterschiedlich substituierte Phenylpropane. Entscheidend für die Trennbarkeit der Komponenten bzw. Komponentengruppen sind ihre Siedepunktsunterschiede. Da für beide verwendeten Destillationsgeräte je nach Temperatur eine Trennstufenzahl zwischen 1 und 2 ermittelt wurde (C.2.4.3.), sollten die Siedepunktsdifferenzen – gestützt auf die Ergebnisse der Versuchsdurchführungen mit den binären Gemischen im Abschnitt C.2.4. – mindestens 40°C betragen, so daß nur eine Trennung in unterschiedliche Gruppen und nur in Ausnahmefällen in einzelne Verbindungen zu erwarten waren. Die Komponenten ätherischer Öle können in Bezug auf ihre Siedepunktsbereiche grob in 5 Gruppen eingeteilt werden:

	Sdp.
➢ Monoterpenkohlenwasserstoffe	150-190°C
➢ oxygenierte Monoterpene	190-245°C
➢ Sesquiterpenkohlenwasserstoffe	240-280°C
➢ oxygenierte Sesquiterpene	280-300°C
➢ Phenylpropane	230-270°C

Es gibt natürlich immer wieder Komponenten einer Gruppe, die diese Grenzen unter- bzw. überschreiten. Extreme Abweichungen sind zwar selten, können jedoch durchaus vorkommen. So hat z.B. das Phenylpropanderivat Estragol einen normalen Siedepunkt von nur 215°C, während der Monoterpenester Geranylpropionat unter Normaldruck bei 253°C siedet.
Wie die Angaben über die Siedepunktsbereiche zeigen, steigt der normale Siedepunkt zum einen mit dem Molekulargewicht und zum anderen bei Vorliegen von polaren funktionellen Gruppen. So ist bei der Fraktionierung am ehesten eine Trennung der Monoterpenkohlenwasserstoffe von den Sesquiterpenen bzw. den Phenylpropanen zu erwarten. Die oxygenierten Monoterpene nehmen eine Zwischenstellung ein. Sie sollten sowohl von den Monoterpenkohlenwasserstoffen als auch von den Sesquiterpenen – zumindest teilweise – trennbar sein. Da jedoch auch innerhalb der einzelnen Gruppen Siedepunktsdifferenzen von bis zu 40 °C vorkommen können, erschien auch eine Anreicherung bestimmter Verbindungen innerhalb einer Gruppe möglich.

2.5.1. Auswahl der ätherischen Öle

Der Trenneffekt bei Destillation ätherischer Öle beruht in erster Linie auf den Siedepunktsdifferenzen der Einzelkomponenten. Da die Siedepunkte sowohl mit dem Molekulargewicht als auch bei zunehmender Polarität der Moleküle ansteigen, lassen sich im Gegensatz zur Adsorptionschromatographie auch Komponenten gleicher Polarität, aber unterschiedlicher Molmasse durch Destillation trennen.

Kriterien für die Auswahl der Öle waren:
- möglichst genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung aller wichtigen Ölbestandteile,
- Vorliegen von Komponenten bzw. Komponentengruppen in unterschiedlichen Siedebereichen,
- Kenntnis der Siedepunkte möglichst vieler Komponenten,
- kein Vorliegen von ausgesprochen thermolabilen Einzelkomponenten.

Bei 3 Ölen sollte der Trenneffekt am Beispiel einer Trennung von Monoterpen- und Sesquiterpenkohlenwasserstoffen untersucht werden, wobei bei den zu untersuchenden Ölen möglichst unterschiedliche Anteile der beiden Stoffgruppen vorliegen sollten. Die Wahl fiel deshalb auf *Ingwer-*, *Pfeffer-* und *Eukalyptusöl*. Bei einem weiteren Öl sollte gezeigt werden, wie die destillative Trennung der Monoterpene von Phenylpropanen zu bewerten ist. Auch hierfür kam ein größere Anzahl von Ölen in Frage, unter denen das *Zimtöl* ausgewählt wurde.
Als fünftes Beispiel wurde das fast ausschließlich aus Sesquiterpenen bestehende *Kamillenöl* gewählt, bei dem in erster Linie der relativ hohe trans-β-Farnesen-Gehalt reduziert werden sollte. Es handelt sich dabei um eine für die Untersuchung interessante Alternative, da sich dieses Öl in seiner Zusammensetzung generell von den übrigen untersuchten Ölen unterscheidet. Monoterpene liegen nur in sehr geringen Mengen vor, während neben zahlreichen Sesquiterpenkohlenwasserstoffen auch ein recht hoher Gehalt an relativ hochsiedenden oxygenierten Sesquiterpenen zu verzeichnen ist.

2.5.2. Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau erfolgte entsprechend den Beschreibungen des Abschnitts C.2.1., die Versuchsdurchführungen weitgehend den Standardbedingungen zu den Untersuchungen mit den binären Gemischen (C.2.4.2.). Die Einwaagen betrugen standardmäßig 10,0g, der Druck 55-60mbar. Variiert wurde neben jeweils einer Destillation mit einer 1,0g- und einer 5,0-g-Einwaage die Destillationstemperatur, die von Destillation zu Destillation in 10°C-Schritten[1] geändert wurde. Die Werte für die angewendeten Destillationstemperaturen richteten sich dabei nach den folgenden Kriterien:

a) Der Wert der niedrigsten eingesetzten Destillationstemperatur ist erreicht,
   - wenn die Destillatreinheit einen Wert annimmt, der auch durch weitere Temperatursenkungen kaum bzw. nicht weiter erhöht werden kann,
     oder
   - wenn die gesamte Destillatmenge nach 5stündiger Destillation unter 3-5% der Einwaage bleibt.

[1] Die 10°C-Schritte richteten sich nach der Temperaturanzeige und nicht nach der im Heizgefäß tatsächlich vorliegenden Temperaturen (vgl. C.2.2.).

b) Der Wert der höchsten eingesetzten Destillationstemperatur ist erreicht,
- wenn die Reinheit des Destillationsrückstandes einen Wert annimmt, der auch durch weitere Temperatursteigerungen kaum bzw. nicht weiter erhöht werden kann, oder
- wenn nach Ende der gesamten Destillationszeit kaum noch Destillationsrückstand vorhanden ist.

Die Zeitintervalle für die Probennahme und des Auswiegens betrugen wie bei den binären Gemischen ½, 1, 2, 3, 4, und 5 Stunden. Lediglich bei den 1,0-g-Einwaagen wurden die Destillationen bereits nach 3 Stunden beendet, da hier bereits in kürzerer Zeit größere Mengen Destillat in Bezug zur Einwaage übergehen.
Bei all diesen Versuchen wurde auch vom Destillationsrückstand nach jedem Zeitintervall eine Probe genommen, ohne den Rückstand jedoch jeweils auszuwiegen, da dies – vor allem bei der Kugelrohrdestillation – durch die zwangsläufige Abkühlung der Probe und die sehr langsame Wiederaufheizphase zu einer Verfälschung der Resultate geführt hätte. Da jedoch auch vom Rückstand die Auswaagen nach jedem Intervall für die Auswertung bekannt sein mußten, wurden sie durch Subtraktion der jeweiligen Destillatauswaagen von der Einwaage berechnet. Berücksichtigt wurden bei dieser Berechnung auch die Verluste (ca. 0,5 % bei Kapillar- bzw. 1-3% bei Kugelrohrdestillation), die nach Abschluß der Destillation durch Auswaage von Rückstand und Destillat ermittelt wurden. Der jeweils berechnete Verlust wurde auf die 6 Destillationsintervalle gleichmäßig verteilt.
Nach Beendigung der Destillation wurde aus ökonomischen Gründen das Destillat und der Rückstand nach Auswiegen und Probennahme wieder zusammengefügt, um sie für die noch folgenden Destillationen wiederzuverwenden.
Für jede Destillation ergaben sich nach 5stündiger Destillationszeit 6 Proben vom Destillat, 6 vom Rückstand und 1 Probe von der Ausgangszusammensetzung. Die Probemengen betrugen jeweils ca. 2µl und wurden anschließend in 150-µl-Mikroeinsätze von 1,5-ml-Probenfläschchen gegeben, mit n-Heptan aufgefüllt und verschlossen. Von den 1-2%igen Lösungen wurde anschließend je 1µl unter Standardbedingungen (46-220°C, 3°C/min, danach isotherm) gaschromatographisch analysiert.

2.5.3. Darstellung der Ergebnisse

Zu jedem Öl sind zu Beginn 2 Tabellen dargestellt, aus denen die Ölzusammensetzung hervorgeht. Beide Tabellen entstammen fast ausschließlich Ergebnissen, die durch Kapillardestillation ermittelt wurden. Eine Tabelle zeigt die Zusammensetzung des Destillats bei der niedrigsten eingesetzten Destillationstemperatur, während in der anderen Tabelle die Zusammensetzung des Rückstandes bei der höchsten eingesetzten Temperatur dargestellt ist. Hierdurch wird gewährleistet, daß möglichst viele im Öl vorliegende Komponenten erfaßt werden. Bei der niedrigsten Destillationstemperatur sind es die niedrigsiedenden, stark angereicherten Komponenten im Destillat, bei der höchsten Temperatur die hochsiedenden, stark angereicherten Komponenten im Rückstand.
Bei allen untersuchten Ölen wurden Destillatmengen beider Apparaturen in jeweils einer Tabelle und einem Diagramm zusammengefaßt. Die %-Angaben erfolgen in Bezug zur Einwaage zu Destillationsbeginn.

Auch die Konzentrationen der Komponentengruppen (z.B. Monoterpene) im Gesamtöl nach entsprechendem Destillationsintervall sind in jeweils einer Tabelle und einem Diagramm dargestellt. Diese %-Angaben sind für beide Destillationsapparaturen getrennt aufgeführt und beziehen sich auf das Gesamtöl. Hierbei handelt es sich um Peakflächenprozente, die durch den FID bestimmt und bei denen keine Korrekturfaktoren berücksichtigt wurden, d.h. Basis für die Berechnung bildeten die Peakflächen und die entsprechenden Auswaagen.

Stoffgruppen

Die Zugehörigkeit der Einzelkomponenten zu einer bestimmten Stoffgruppe wird in den Tabellen zur Ölzusammensetzung durch eine Abkürzung symbolisiert. Tab. 73 zeigt, welche Abkürzung für welche Stoffgruppe steht.

Tab. 73: Übersicht der Stoffgruppen und den hierfür verwendeten Abkürzungen

1	Monoterpene	2	Sesquiterpene	3	Phenylpropane
1a	Monoterpenkohlenwasserstoffe	**2a**	Sesquiterpenkohlenwasserstoffe		
1b	Monoterpenether	**2b**	Sesquiterpenether	**3b**	Phenylpropanether
1c	Monoterpenketone	**2c**	Sesquiterpenketone	**3c**	Phenylpropanketone
1d	Monoterpenaldehyde	**2d**	Sesquiterpenaldehyde	**3d**	Phenylpropanaldehyde
1e	Monoterpenester	**2e**	Sesquiterpenester	**3e**	Phenylpropanester
1f	Monoterpenalkohole	**2f**	Sesquiterpenalkohole	**3f**	Phenylpropanalkohole

Komponenten, die keiner dieser drei Gruppen zugeordnet werden können (z.B. 3-Methylbutanol im Eukalyptusöl) oder deren chemische Struktur unbekannt ist, werden in den Tabellen zur Ölzusammensetzung lediglich mit der Zahl 1, 2 oder 3 versehen, ohne weitere Kennzeichnung durch einen zusätzlichen Kleinbuchstaben. Hiermit soll angezeigt werden, zu welcher Gruppe sie bei der Darstellung der Gesamtergebnisse gerechnet wurden. So sind z.B. unbekannte Komponenten, die sich im Laufe der Destillation vermehrt im Destillationsrückstand anreicherten evtl. mit einer 2 versehen, um zu zeigen, daß sie zu den relativ hochsiedenden Sesquiterpenen gerechnet wurden. Dies erspart die zusätzliche Aufführung der unbekannten Substanzen in eigenen Tabellen und Diagrammen, da sie das gleiche Destillationsverhalten wie in diesem Fall die Sesquiterpene zeigen.

Informationen zu den Einzelkomponenten

Tab. 74 gibt Auskunft über die in den 5 untersuchten Ölen vorkommenden Einzelkomponenten. Bezüglich der Literaturangaben der Siedepunkte können die Einzelkomponenten in 3 Gruppen eingeteilt werden.

- Substanzen, von denen der normale Siedepunkt in der Literatur zu finden ist
  Von den 72 aufgeführten Substanzen finden sich in der Literatur für 48 Komponenten Informationen zum normalen Siedepunkt. Da bei den Literaturangaben

häufig auch Siedebereiche angegeben sind, wurde in diesen Fällen der mittlere Wert aus dem angegebenen Siedebereich verwendet. Dieser wurde auch in den Tabellen zur Ölzusammensetzung eingesetzt.

- Substanzen, von denen Siedepunktsangaben bei reduziertem Druck existieren
  Für 11 Ölkomponenten gibt es nur Angaben über deren Siedepunkt bei reduziertem Druck. Ist ein Siedepunkt bei einem Druck von 8-10mm Hg bekannt, wurde der normale Siedepunkt mit Hilfe der Augustschen Dampfdruckformel (C.2.3.2.) berechnet. Dies trifft besonders für oxygenierte Sesquiterpene zu, für die sich nur selten Angaben über deren normalen Siedepunkt in der Literatur finden lassen. Die normalen Siedepunkte, die auf Berechnung beruhen, sind jeweils in Klammern gesetzt.

- Substanzen ohne Angaben über deren Siedepunkt
  Für 13 Komponenten ließen sich keinerlei Informationen zum Siedepunkt finden, bzw. die Siedepunktsangaben sind bei solch niedrigen Drücken (unter 8mm Hg) experimentell ermittelt worden, daß eine Berechnung zu unsicher erschien (z.B. bei β-Sesquiphellandren).

In der Spalte *Bemerkung* ist die jeweilige Literatur angegeben, aus denen die Angabe zum Siedepunkt entnommen wurde. Wurde der normale Siedepunkt berechnet, ist in dieser Spalte zusätzlich der B-Wert angegeben, der Grundlage für die Berechnung nach der Augustschen Dampfdruckformel ist. Die weiteren Spalten der Tabelle geben Informationen über die Stoffgruppe, die Summenformel, das Molekulargewicht und das Vorkommen der jeweiligen Komponente. Letzteres ist durch die Buchstaben A bis E gekennzeichnet:

A Ingweröl *B* Pfefferöl *C* Eukalyptusöl *D* Zimtöl *E* Kamillenöl

		Sdp. (°C)	Stoff-klasse	Summen-formel	M_r	Vorkommen					Bemerkung
						A	B	C	D	E	
1	**Alloaromadendren**	263	2a	$C_{15}H_{24}$	204			x			Sdp. von Aromadendren eingesetzt
2	**Aromadendren**	263	2a	$C_{15}H_{24}$	204			x			(2): 260-265°C
3	**Artemisiaalkohol**	-	1f	$C_{10}H_{18}O$	154					x	(1): 71°C (6mm)
4	**Artemisiaketon**	182	1c	$C_{10}H_{16}O$	152					x	(1): 182°C
5	**Benzaldehyd**	179	4	C_7H_6O	106				x		(1): 179°C (760mm)
6	**Benzylbenzoat**	324	4	$C_{14}H_{12}O_2$	212				x		(1): 323-324°C
7	**Bicyclogermacren**	-	2a	$C_{15}H_{24}$	204					x	(2): Boiling point not given
8	**β-Bisabolen**	262	2a	$C_{15}H_{24}$	204	x					(1): Bisabolen = 261-262°C
9	**α-Bisabolol**	(278)	2f	$C_{15}H_{26}O$	222					x	(1): 153°C (16mm) / B-Wert = 5,70
10	**Bisabololoxid A**	(299)	2b,f	$C_{15}H_{26}O_2$	238					x	(2): 156-158°C (10mm) / B-Wert = 5,70
11	**Bisabololoxid B**	-	2b,f	$C_{15}H_{26}O_2$	238					x	
12	**δ-Cadinen**	275	2a	$C_{15}H_{24}$	204		x			x	(1): Cadinen = 274-275°C (760mm)
13	**γ-Cadinen**	275	2a	$C_{15}H_{24}$	205	x					(1): Cadinen = 274-275°C (760mm)
14	**Camphen**	161	1a	$C_{10}H_{16}$	136	x	x	x	x		(2): 160-162°C
15	**3-Caren**	169	1a	$C_{10}H_{16}$	136		x		x		(3): 167-170°C
16	**β-Caryophyllen**	256	2a	$C_{15}H_{24}$	204		x		x		(1): 254-257°C
17	**Caryophyllenoxid**	-	2b	$C_{15}H_{24}O$	220		x				(1): 114°C (1,8mm)
18	**Chamazulen**	(305)	2a	$C_{14}H_{16}$	184					x	(2): 161°C (12mm) / B-Wert = 5,43
19	**1,8-Cineol**	177	1b	$C_{10}H_{18}O$	154	x	x	x	x		(2): 176-177°C
20	**Cinnamylacetat**	262	3e	$C_{11}H_{12}O_2$	176				x		(4): 262°C
21	**α-Copaen**	249	2a	$C_{15}H_{24}$	204	x	x		x		(2): Copaen = 246-251°C
22	**ar-Curcumen**	(262)	2a	$C_{15}H_{22}$	202	x					(1): 137°C (17mm) / B-Wert = 5,43

Tab. 74: Informationen zu den Einzelkomponenten der verwendeten ätherischen Öle[2]

[2] Literaturangaben: (1) = [GILDEMEISTER, HOFFMANN, 1956]; (2) = [GLASBY, 1982], (3) [KARRER, 1958], (4) = [NEUMÜLLER, 1988], (5) = [ALDRICH, 1999], (6) = [WEAST, 1982], (7) = [ARCTANDER, 1969], (8) = [STEGLICH, FUGMANN, LANG-FUGMANN, 1997]
In Klammern gesetzte Siedepunkte wurden mit Hilfe der Augustschen Dampfdruckformel (C.2.3.2.) berechnet.

		Sdp. (°C)	Stoff-klasse	Summen-formel	M_r	Vorkommen A	B	C	D	E	Bemerkung
23	p-Cymen	177	1a	$C_{10}H_{14}$	134	x	x	x	x		(2): 177°C
24	cis-En-In-Dicycloether	-	4	$C_{13}H_{12}O_2$	200					x	
25	β-Elemen	(250)	2a	$C_{15}H_{24}$	204	x	x				(1): 113-114°C (9mm) / B-Wert = 5,43
26	δ-Elemen	(239)	2a	$C_{15}H_{24}$	204		x				(2): 107°C (10mm) / B-Wert = 5,43
27	Epiglobulol	283	2f	$C_{15}H_{26}O$	222			x			Sdp. von Globulol eingesetzt
28	β-Eudesmol	-	2f	$C_{15}H_{26}O$	222			x			
29	Eugenol	254	3b,f	$C_{10}H_{12}O_2$	164				x		(2): 254°C
30	α-Farnesen	(257)	2a	$C_{15}H_{24}$	204	x				x	(2): 125°C (12mm) / B-Wert = 5,43
31	trans-β-Farnesen	(257)	2a	$C_{15}H_{24}$	204					x	Sdp. von α-Farnesen eingesetzt
32	Geraniol	230	1f	$C_{10}H_{18}O$	154			x			(2): 230°C
33	Geranylacetat	244	1e	$C_{12}H_{20}O_2$	196			x			(1): 242-245°C (760mm) (unter Zersetzung)
34	Germacren B	-	2a	$C_{15}H_{24}$	204		x				
35	Germacren D	-	2a	$C_{15}H_{24}$	204	x	x			x	(2): Boiling point not given
36	Globulol	283	2f	$C_{15}H_{26}O$	222		x	x			(2): 283°C (755mm)
37	α-Gurjunen	(249)	2a	$C_{15}H_{24}$	204			x			(2): 114-116°C (10mm) / B-Wert = 5,43
38	β-Gurjunen (Calaren)	(251)	2a	$C_{15}H_{24}$	204			x			(1): 120-123°C (13mm) / B-Wert = 5,43
39	α-Humulen	265	2a	$C_{15}H_{24}$	204		x		x		(1): Humulen = 263-266°C
40	Limonen	176	1a	$C_{10}H_{16}$	136	x	x	x	x		(1): 175,5-176°C (763mm)
41	Linalool	198	1f	$C_{10}H_{18}O$	154		x		x		(6): 198,0°C (760mm)
42	p-Mentha-2,4(8)-dien	184	1a	$C_{10}H_{16}$	136		x				Sdp. von Terpinolen eingesetzt
43	p-Mentha-1(7),8-dien-2-ol	-	1f	$C_{10}H_{16}O$	152			x			(1): 71-72°C (3mm)
44	o-Methoxyzimtaldehyd	295	3b,d	$C_{10}H_{10}O_2$	162				x		
45	3-Methylbutanol	132	4	$C_5H_{12}O$	88			x			(1): 3-Methyl-n-butanol-1 = 132°C (760mm)
46	Myrcen	167	1a	$C_{10}H_{16}$	136	x	x	x			(1): 166-168°C (760mm)
47	cis-Ocimen	177	1a	$C_{10}H_{16}$	136		x				(1): Ocimen = 176-178°C (760mm)

Tab. 74: Fortsetzung 1

		Sdp. (°C)	Stoff-klasse	Summen-formel	M_r	Vorkommen A	B	C	D	E	Bemerkung
48	trans-Ocimen	177	1a	$C_{10}H_{16}$	136		x			x	(1): Ocimen = 176-178°C (760mm)
49	α-Phellandren	176	1a	$C_{10}H_{16}$	136	x	x	x	x		(1): 175-176°C
50	β-Phellandren	179	1a	$C_{10}H_{16}$	136	x	x		x		(1): l-β-Phellandren = 178-179°C
51	α-Pinen	156	1a	$C_{10}H_{16}$	136	x	x	x	x		(2): 155-156°C
52	β-Pinen	164	1a	$C_{10}H_{16}$	136	x	x	x	x		(2): 163-164°C
53	trans-Pinocarveol	210	1f	$C_{10}H_{16}O$	152			x			(2): 209-210°C
54	Pinocarvon	223	1c	$C_{10}H_{15}O$	150			x			(4): 222-223°C
55	Sabinen	164	1a	$C_{10}H_{16}$	136	x	x				(1): 163-165°C
56	Selina-4(14)-11-dien	-	2a	$C_{15}H_{24}$	204	x					
57	α-Selinen	270	2a	$C_{15}H_{24}$	204		x				(8): 268-272°C
58	β-Selinen	(261)	2a	$C_{15}H_{24}$	204		x				(1): 135°C (16mm) / B-Wert = 5,43
59	β-Sesquiphellandren	-	2a	$C_{15}H_{24}$	204	x					(2): 90°C (1mm)
60	Spathulenol	-	2f	$C_{15}H_{24}O$	220					x	(2): Boiling point not given
61	α-Terpinen	174	1a	$C_{10}H_{16}$	136	x	x		x		(1): 173,5-174,8°C (755mm)
62	γ-Terpinen	183	1a	$C_{10}H_{16}$	136	x	x	x		x	(1): 183°C (760mm)
63	Terpinen-4-ol	213	1f	$C_{10}H_{18}O$	154		x		x		(1): 212-214°C
64	α-Terpineol	219	1f	$C_{10}H_{18}O$	154			x	x		(1): 218-219°C
65	Terpinolen	184	1a	$C_{10}H_{16}$	136	x	x	x	x		(1): 183-185°C
66	α-Terpinylacetat	220	1e	$C_{12}H_{20}O_2$	196			x			(7): 220°C
67	α-Thujen	151	1a	$C_{10}H_{16}$	136		x		x		(1): 151°C (759mm)
68	Tricyclen	153	1a	$C_{10}H_{16}$	136	x					(1): 153°C (761mm)
69	α-Ylangen	-	2a	$C_{15}H_{24}$	204		x				
70	Zimtaldehyd	252	3d	C_9H_8O	132				x		(1): 252°C (760mm)
71	Zimtalkohol	258	3f	$C_9H_{10}O$	134				x		(8): 258°C (vereinzelt auch 250°C angegeben)
72	α-Zingiberen	270	2a	$C_{15}H_{24}$	204	x					(1): Zingiberen = ca. 270°C

Tab. 74: Fortsetzung 2

2.5.4. Ingweröl

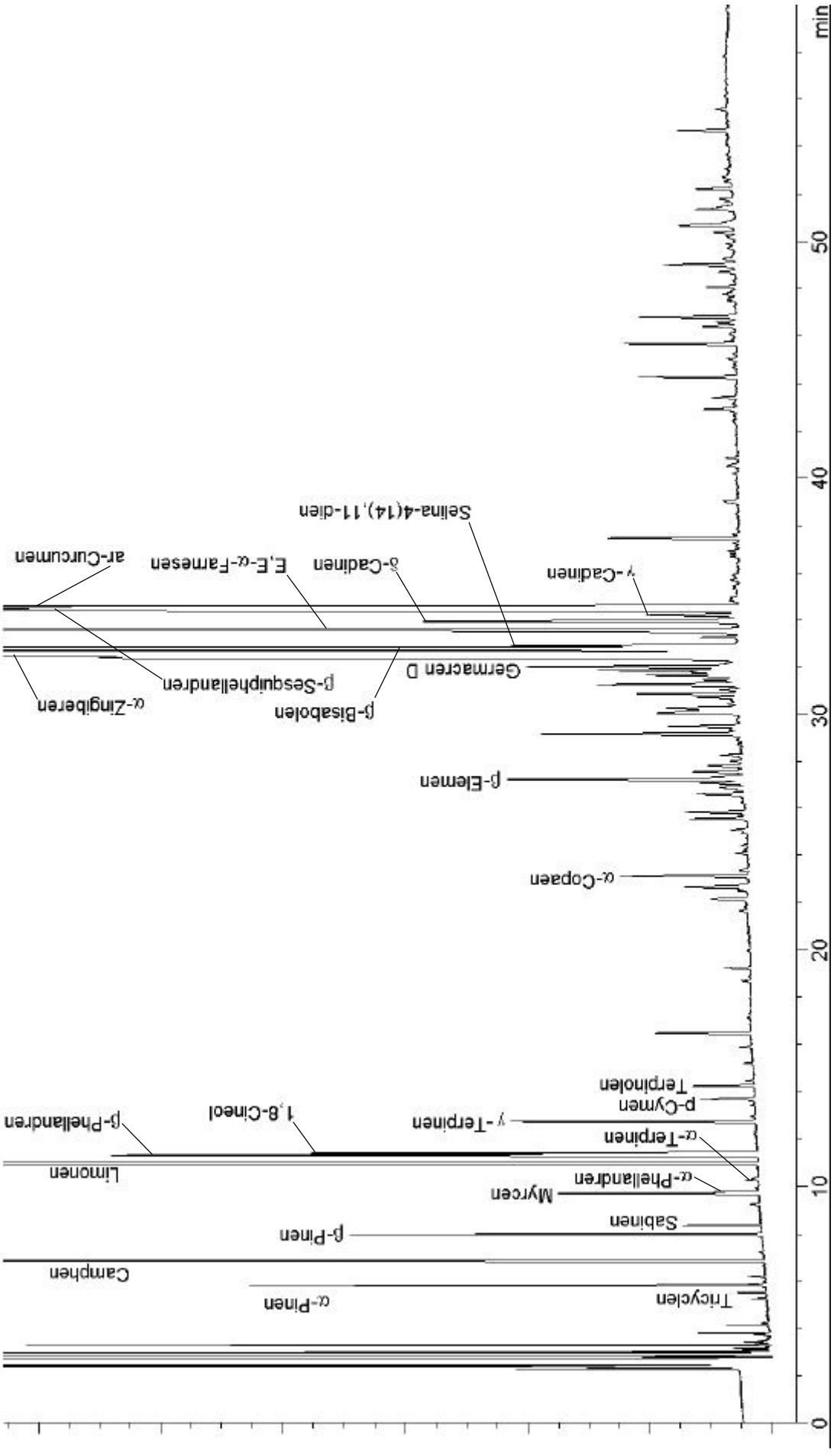
2.5.4.1. Beschreibung von Ingweröl

Ingweröl (Oleum Zingiberis) ist das durch Destillation aus dem getrockneten Wurzelstock des Ingwers (Zingiber officinale, Fam. Zingiberaceae) gewonnene ätherische Öl. Es handelt sich um ein grünlichgelbes, dickliches, sehr aromatisch riechendes Öl mit einer Dichte von 0,88. Neben dem ätherischen Öl hat Ingwer als Inhaltsstoffe außerdem nichtflüchtige Scharfstoffe (Gingerole). Anwendung findet das ätherisches Ingweröl als Stomachikum und Stimulans, während der Ingwerwurzelstock bekannt ist als Gewürz und darüber hinaus Bedeutung hat als antiemetisch wirkendes Phytotherapeutikum [SELBITSCHKA, 1991; MOWREY, CLAYSON, 1982].
Der Ölgehalt des Ingwerwurzelstocks liegt zwischen 2 und 3%, bezogen auf das Trockengewicht. Hauptbestandteile sind die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe α-Zingiberen, ar-Curcumen, β-Bisabolen und β-Farnesen [EBEL, ROTH, 1987; CONNELL, 1970]. Der typische Geruch von getrocknetem Ingwer wird dem Sesquiterpenalkohol Zingiberol zugeordnet. Hierbei handelt es sich um ein Gemisch aus cis- und trans-verknüpftem β-Eudesmol [VARMA, JAIN, BHATTACHARYYA, 1962]. Demgegenüber wird der Geruch von frischem Ingwer maßgeblich von Neral und Geranial bestimmt [EKUNDAYO, LASKO, HILTUNEN, 1988]. Neben diesen typischen Komponenten enthält Ingweröl noch eine Vielzahl anderer Mono- und Sesquiterpene.

Verschiedene Autoren beschreiben u.a. Oxidationsprozesse während der Trocknung und Lagerung der Droge [MCGRAW, YEN, DYAL, 1984; SAKAMURA, 1987]. Aufgrund der dabei gemachten Beobachtungen ist zu befürchten, daß unter der relativ hohen thermischen Belastung der mehrfach mit ein und demselben Öl durchgeführten Destillationen die beschriebenen Oxidationsprozesse beschleunigt werden und damit Auswirkungen auf die Zusammensetzung des Öles haben. Nach den eigenen Untersuchungen konnten jedoch nach allen durchgeführten Destillationen keine signifikanten Veränderungen in Bezug auf die Ölzusammensetzung bzw. die Bildung von Artefakten ausgemacht werden.

2.5.4.2. Zusammensetzung des verwendeten Ingweröles

Im Gaschromatogramm des verwendeten Ingweröles (Abb. 45) lassen sich 2 Gruppen von Substanzpeaks erkennen. Die erste Gruppe bis etwa zur 15. Minute umfaßt Monoterpenkohlenwasserstoffe einschließlich 1,8-Cineol und macht etwa 18% des Öles aus. Hauptvertreter dieser Gruppe sind Limonen (6,7%), Camphen (2,9%), β-Phellandren (1,4%) und 1,8-Cineol (1,4%). Die übrigen Komponenten dieser Gruppe liegen jeweils nur in Anteilen unter 1% vor. Den deutlich größeren Anteil am Öl bilden die Komponenten der 2. Gruppe (ca. 82%), bei denen es sich vor allem um Sesquiterpenkohlenwasserstoffe handelt. Hauptvertreter dieser Gruppe sind α-Zingiberen (34,8%), β-Bisabolen (10,5%) und ar-Curcumen (10,1%). Weitere bekannte Komponenten dieser Gruppe mit einem Gehalt über 1% sind β-Sesquiphellandren (7,6%), trans-α-Farnesen (5,1%), Selina-4(14),11-dien (1,2%), δ-Cadinen (1,9%) und β-Elemen (1,3%).



röles (DB-Wax-Kapillare)

Diese Einteilung in die 2 Komponentengruppen aus niedrigsiedenden Monoterpen- und höhersiedenden Sesquiterpenkohlenwasserstoffen spielt auch im Hinblick auf die Fraktionierung durch Vakuumdestillation die entscheidende Rolle, da zumindest eine Trennung in diese beiden Fraktionen gelingen sollte. Wie die beiden Tab. 75 und 76 zeigen, besteht das Öl zu Destillationsbeginn zu etwa 90% aus bekannten Verbindungen, wobei unbekannte Peaks entsprechend ihrer prozentualen Ab- bzw. Zunahme während der Destillation relativ eindeutig der niedrigsiedenden oder höhersiedenden Fraktion zugeordnet werden konnten. Erstgenannte sind in der Spalte der Stoffgruppen mit einer 1, letztgenannte mit einer 2 versehen. Bei einigen Komponenten ist diese Tendenz erst beim Anzeigen weiterer Dezimalstellen aus den beiden Tabellen ablesbar. Insgesamt ergibt sich somit ein Öl, daß zu 18% aus niedrigsiedenden Komponenten, die den Monoterpenen zugeordnet wurden, und zu 82% aus höhersiedenden Komponenten besteht, die zu den Sesquiterpenen gerechnet wurden.

Tab. 75: Zusammensetzung der Destillate von Ingweröl (Kapillardestillation bei 120°C und 55-60 mbar)

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%)						
					0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
1	5,40	Tricyclen	1a	153		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
2	5,69	α-Pinen	1a	156	0,9	6,6	6,5	6,4	6,3	6,3	6,0
3	5,76		1			0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
4	6,04		1			1,6	1,5	1,4	1,3	1,3	1,2
5	6,71	Camphen	1a	161	2,9	19,1	18,8	18,7	18,4	18,5	18,0
6	7,78	β-Pinen	1a	164	0,9	5,4	5,3	5,3	5,3	5,3	5,2
7	8,14	Sabinen	1a	164	0,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
8	9,01		1			0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
9	9,46	Myrcen	1a	167	0,4	2,4	2,3	2,4	2,3	2,3	2,3
10	10,02	α-Terpinen	1a	174		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
11	10,78	Limonen	1a	176	6,7	28,4	28,5	28,8	28,9	28,9	28,9
12	11,07	β-Phellandren	1a	179	1,4	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
13	11,16	1,8-Cineol	1b	177	1,4	5,6	5,6	5,7	5,7	5,8	5,9
14	12,45	γ-Terpinen	1a	183	0,6	2,1	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
15	13,38	p-Cymen	1a	177	0,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
16	13,91	Terpinolen	1a	184		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
17	15,57		1			0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
18	16,16		1			1,5	1,5	1,5	1,5	1,4	1,5
19	18,87		1			0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
20	21,73		2		0,2						
21	22,21		2		0,4	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
22	22,68	α-Copaen	2a	249	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
23	25,15		1		0,1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5
24	25,39		2		0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
25	26,12		2		0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
26	26,59		2		0,2						
27	26,76	β-Elemen	2a	(250)	1,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
28	27,19		2			0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
29	27,41		2			0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
30	27,61		2			0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3
31	28,74		2		1,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
32	29,04		2		0,4						

Fortsetzung Tab. 75

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%)						
					0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
33	29,64		2		0,2						
34	29,76		2		0,3						
35	30,28		2		0,2						
36	30,50		1		0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
37	30,82		2		0,9	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
38	31,02		2		0,2						
39	31,27		1		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
40	31,44		1		0,5	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	1,1
41	31,56	Germacren D	2a	-	0,4						
42	32,07	α-Zingiberen	2a	270	34,8	6,0	6,1	6,0	6,1	6,1	6,3
43	32,30	β-Bisabolen	2a	262	10,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,1	2,2
44	32,54	Selina-4(14),11-dien	2a	-	1,2	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9
45	33,14	E-E-α-Farnesen	2a	257	5,1	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8
46	33,50	δ-Cadinen	2a	275	1,9	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4
47	33,73	γ-Cadinen	2a	275	0,5						
48	33,96	β-Sesquiphellandren	2a	-	7,6	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
49	34,08	ar-Curcumen	2a	262	10,1	2,1	2,2	2,0	2,2	2,2	2,3
50	37,09		1		0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5
51	43,87		2		0,5						
52	45,22		2		0,6						
53	46,37		2		0,6						
54	48,58		2		0,4						
55	50,19		2		0,4						
56	50,84		2		0,3						
57	51,78		2		0,2						
58	54,24		2		0,5						
59	55,15		2		0,4						
		Monoterpene			17,6	84,9	84,4	84,8	84,4	84,2	83,5
		Sesquiterpene			82,4	15,1	15,6	15,2	15,6	15,8	16,5

Tab. 76: Zusammensetzung der Destillationsrückstände von Ingweröl (Kapillardestillation bei 160°C und 55-60 mbar)

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%)						
					0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
1	5,70	α-Pinen	1a	156	0,9	0,4	0,2	0,1			
2	6,71	Camphen	1a	161	3,0	1,3	0,8	0,3	0,1	0,1	
3	7,79	β-Pinen	1a	164	1,0	0,4	0,3	0,1			
4	8,17	Sabinen	1a	164	0,2						
5	9,49	Myrcen	1a	167	0,4	0,2					
6	10,75	Limonen	1a	176	6,8	3,4	2,0	0,8	0,4	0,3	0,2
7	11,07	β-Phellandren	1a	179	1,4	0,7	0,4	0,1			
8	11,16	1,8-Cineol	1b	177	1,5	0,8	0,5	0,2	0,1		
9	12,49	γ-Terpinen	1a	183	0,6	0,3	0,2				
10	13,43	p-Cymen	1a	177	0,2						
11	13,96	Terpinolen	1a	184	0,1						
12	16,24		1		0,2						
13	21,79		2		0,2	0,2	0,1				
14	22,26		2		0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3

Fortsetzung Tab. 76

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%)						
					0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
15	22,74	α-Copaen	2a	249	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
16	25,20		1		0,1	0,1					
17	25,45		2		0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
18	26,18		2		0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5
19	26,65		2		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
20	26,82	β-Elemen	2a	(250)	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	1,1
21	28,80		2		0,9	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8	0,9
22	29,11		2		0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
23	29,69		2		0,2	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
24	29,80		2		0,3	0,5	0,3	0,3	0,4	0,4	0,6
25	30,32		2		0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3
26	30,55		1		0,4	0,2	0,1				
27	30,89		2		0,9	1,0	1,1	1,2	1,4	1,6	1,7
28	31,09		2		0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,8	0,8
29	31,33		1		0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4	0,4
30	31,50		1		0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2
31	31,62	Germacren D	2a	-	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	
32	32,24	α-Zingiberen	2a	270	34,4	37,6	39,4	40,0	40,3	39,9	39,4
33	32,43	β-Bisabolen	2a	262	10,6	11,8	12,6	14,2	14,2	14,2	14,6
34	32,57	Selina-4(14), 11-dien	2a	-	1,2	1,0					
35	32,86		2			0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
36	33,08		2		0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
37	33,23	E-E-α-Farnesen	2a	257	5,0	5,4	5,6	5,4	5,3	5,3	4,8
38	33,56	δ-Cadinen	2a	275	1,9	2,0	2,1	2,0	2,0	2,0	2,0
39	33,79	γ-Cadinen	2a	275	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7
40	34,06	β-Sesquiphellandren	2a	-	7,3	8,0	8,2	8,0	7,9	7,6	7,1
41	34,20	ar-Curcumen	2a	262	10,3	11,4	12,2	12,7	12,9	13,1	13,4
42	37,11		1		0,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2
43	42,50		2			0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
44	43,93		2		0,5	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7
45	45,29		2		0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9
46	45,99		2			0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
47	46,43		2		0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	0,9	1,0
48	47,65		2			0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4
49	48,64		2		0,4	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7
50	50,24		2		0,5	0,6	0,7	0,7	0,8	0,9	0,9
51	50,90		2		0,3	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6
52	51,83		2		0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
53	54,30		2		0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,9	0,9
54	55,20		2			0,5	0,9	1,3	1,1	1,1	1,7
		Monoterpene			18,2	9,0	5,4	2,2	1,4	1,3	1,0
		Sesquiterpene			81,8	91,0	94,6	97,8	98,6	98,7	99,0

2.5.4.3. Destillatmengen und -reinheiten von Ingweröl

Das verwendete Ingweröl wurde bei einem Druck von 55-60mbar mit der Kapillardestillationsapparatur und Einwaagen von 10,0g bei 120, 130, 140, 150 und 160°C, sowie mit Einwaagen von 1,0 und 5,0g bei 150°C destilliert. Unter gleichem Druck erfolgten die Kugelrohrdestillationen mit Einwaagen von 10,0g bei 130, 140 150, 160 und 170°C, sowie mit Einwaagen von 1,0 und 5,0g bei 160°C.

Das verwendete Ingweröl ist ein Beispiel für ein ätherisches Öl, das ein relativ geringen Anteil (ca. 18%) an niedrigsiedenden Komponenten hat. Entsprechend dem Raoultschen Gesetz ist der Dampfdruck des Öles hierdurch relativ gering, so daß bei relativ hohen Temperaturen destilliert werden mußte, um die Monoterpene von den Sesquiterpenen möglichst gut abzutrennen. Schwierig gestaltete sich bei dieser Zusammensetzung die Gewinnung eines Destillats mit sehr hohem Monoterpengehalt bei gleichzeitig großer Ausbeute.

Bei der jeweils geringsten Destillationstemperatur von 120°C (Kapillardestillation) bzw. 130°C (Kugelrohrdestillation) traten während der 5stündigen Destillation insgesamt nur noch 17 bzw. 9% Destillat über (Tab. 77). Aufgrund dieser recht geringen Mengen bildeten diese Temperaturen den untersten Level der Destillationen, obwohl das Destillat hierbei nur Monoterpenkonzentrationen von 84 bzw. 61% aufwiesen (Tab. 78 und 79). Bei der jeweils höchsten Destillationstemperatur war der Rückstand am Destillationsende bei beiden Destillationstypen praktisch frei von Monoterpenen. Jedoch sind diese Bedingungen mit einem recht hohen Ölverlust verbunden, da bei den höchsten eingesetzten Temperaturen bei einem Monoterpenanteil von nur 18% bereits 55 bzw. 27% der Einwaage ins Destillat übertreten. In Abb. 46 sind die beiden Chromatogramme der effektivsten Trennungen beider Substanzgruppen durch Kapillardestillation dargestellt. Die höchste Monoterpenkonzentration von 85% lag dabei nach halbstündiger Kapillardestillation bei der niedrigsten eingesetzten Temperatur von 120°C vor (oberes Chromatogramm). Demgegenüber wurde das untere Chromatogramm vom Rückstand nach 5stündiger Kapillardestillation bei 160°C erstellt und zeigt eine nahezu vollständige Eliminierung der Monoterpene.

Ist man sowohl an einem möglichst reinen Destillat als auch an einem reinen Rückstand interessiert, so empfiehlt es sich 2 Destillationen durchzuführen. Wird z.B. mit dem Kapillardestillationsgerät zunächst bei 120°C destilliert, so erhält man nach 5 Stunden ein Destillat, bei dem der Monoterpenanteil von 18 auf 84% ansteigt. Bemerkenswert ist hierbei, daß dieser Wert über die gesamte Destillationszeit konstant bleibt und keine so starke Tendenz zur zunehmenden Verunreinigung auftritt wie bei den Kugelrohrdestillationen. Der Rückstand weist am Destillationsende noch 83% der Einwaage bei einer Monoterpenkonzentration von 14% auf. Dieser Rückstand kann anschließend bei 160°C innerhalb von 3 Stunden Destillationszeit praktisch monoterpenfrei (ca. 1%) bei einer Ausbeute von 57% erhalten werden.

Eine Übertragung der bei den binären Gemischen gewonnenen Erkenntnisse auf die Destillation von Ölen ist nur bedingt möglich, da bei den erstgenannten das Verhältnis von niedrig- zu hochsiedender Komponente zu Destillationsbeginn 1:1 betrug. Doch war auch bei den Versuchen mit binären Gemischen die Tendenz erkennbar, daß mit abnehmendem Gehalt der niedrigsiedenden Komponente die Destillationsgeschwindigkeit immer mehr abnahm und es mit zunehmender Destillationszeit schwieriger wurde, die restlichen Anteile der niedrigsiedenden Komponente abzu-

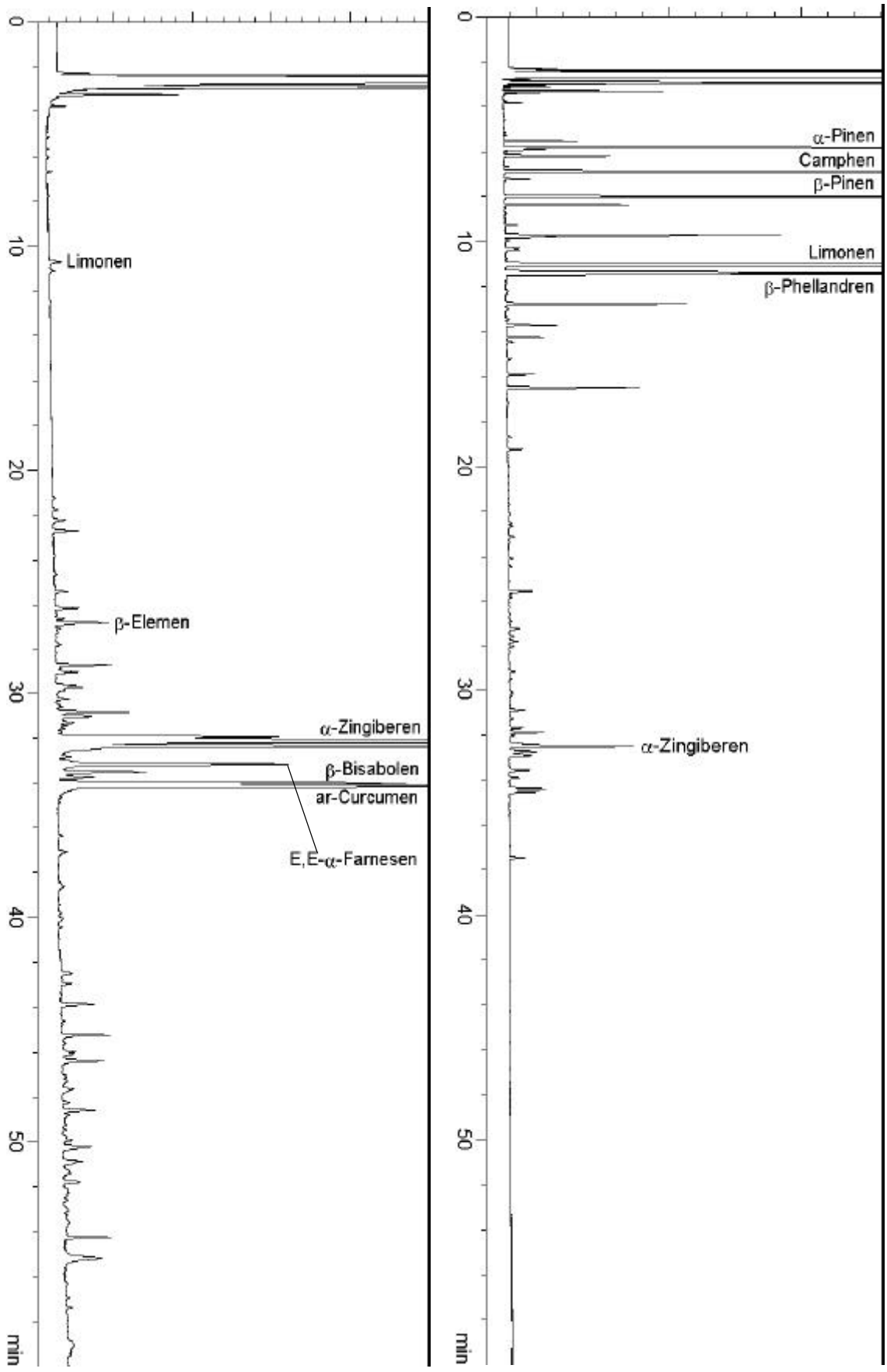


Abb. 46: Gaschromatogramme vom Destillat (oben) und Rückstand (unten) bei Kapillardestillation von Ingweröl (DB-Wax-Kapillare) (nähere Erläuterungen im Text)

trennen. Soll diese jedoch möglichst vollständig entfernt werden bleibt bei konstanten Druckverhältnissen als einzige Möglichkeit, die Destillationstemperatur zu erhöhen, was jedoch wiederum mit einem größeren Verlust an höhersiedender Komponente verbunden ist.

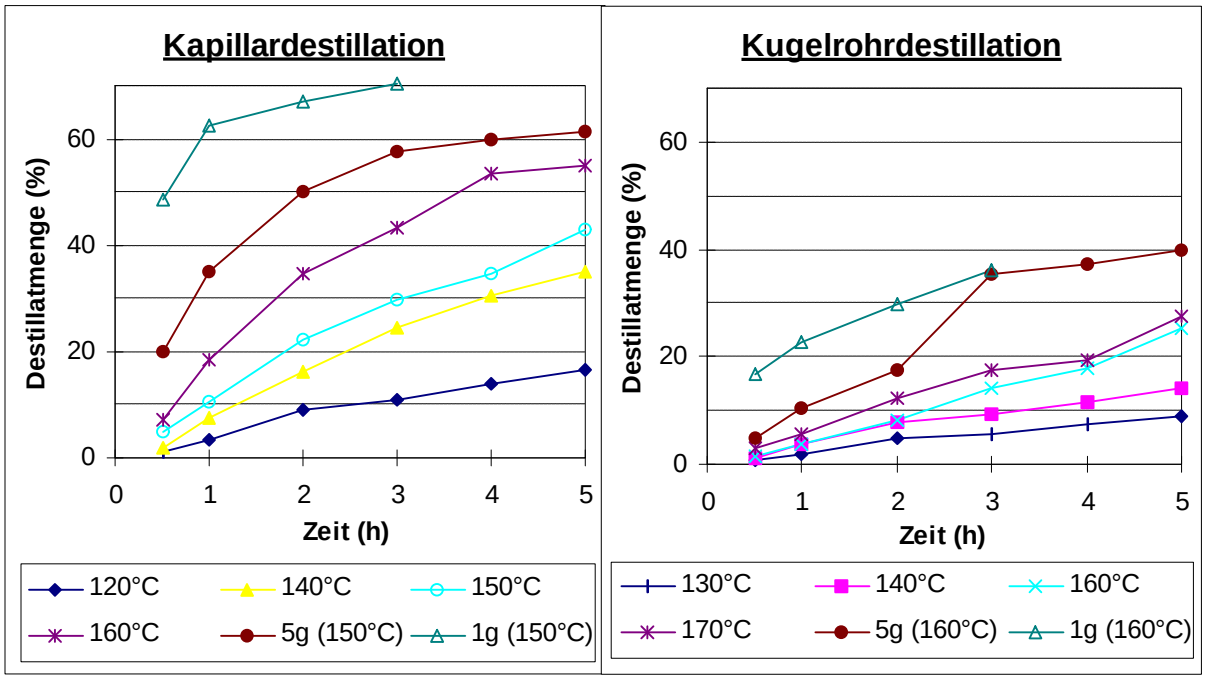
Die Kurven der Destillatmengen (Abb. 47) zeigen bei beiden Apparaturen die gleiche Tendenz wie bei den binären Gemischen. Bei der Kapillardestillationsapparatur tritt im Laufe der 5stündigen Destillation vor allem bei höheren Temperaturen ein Zeitpunkt ein, an dem die Destillation praktisch beendet ist. Dies ist deutlich am flacher werdenden Kurvenverlauf zu erkennen. Beim Kugelrohrdestillationsgerät steigt die Kurve hingegen auch bei höheren Temperaturen stetig an. Dies ist mit einer zunehmenden Verunreinigung des Destillats verbunden. Man muß daher den für das jeweilige Destillationsziel günstigsten Zeitpunkt auswählen, um die Destillation zu beenden. Beim Kapillardestillationsgerät scheint die Destillatmenge hingegen auf einen bestimmten Wert bei allen geprüften Temperaturen zuzustreben. Insgesamt verlaufen die Kurven bei Destillation eines Vielkomponentengemisches bei beiden Apparaturen tendenziell flacher.

Werden kleinere Einwaagen bei gleichbleibenden Destillationsparametern eingesetzt, so bestätigt sich die bei den binären Gemischen ermittelte Tendenz (C.2.4.5.), daß sich zwar die prozentualen Destillatmengen pro Zeiteinheit vergrößern, jedoch gleichzeitig das Destillat unreiner wird. Kleinere Einwaage haben also den gleichen Effekt wie die Erhöhung der Temperatur oder die Erniedrigung des Drucks. Bei der Kapillardestillation sind die 5-g- bzw. 1-g-Destillationen bei 150°C durchgeführt worden. Die beiden Kurven liegen jedoch in einem Bereich, der bei 10-g-Einwaagen etwa bei Temperaturen von 170 bzw. 180°C erreicht werden würde. Deshalb könnten bei kleineren Einwaagen zur Gewinnung eines möglichst reinen Destillats die Temperaturen proportional zur Einwaage gesenkt werden.

Tab. 77 / Abb. 47: Destillatmengen bei Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) von Ingweröl (%-Angaben in Bezug zur Einwaage)

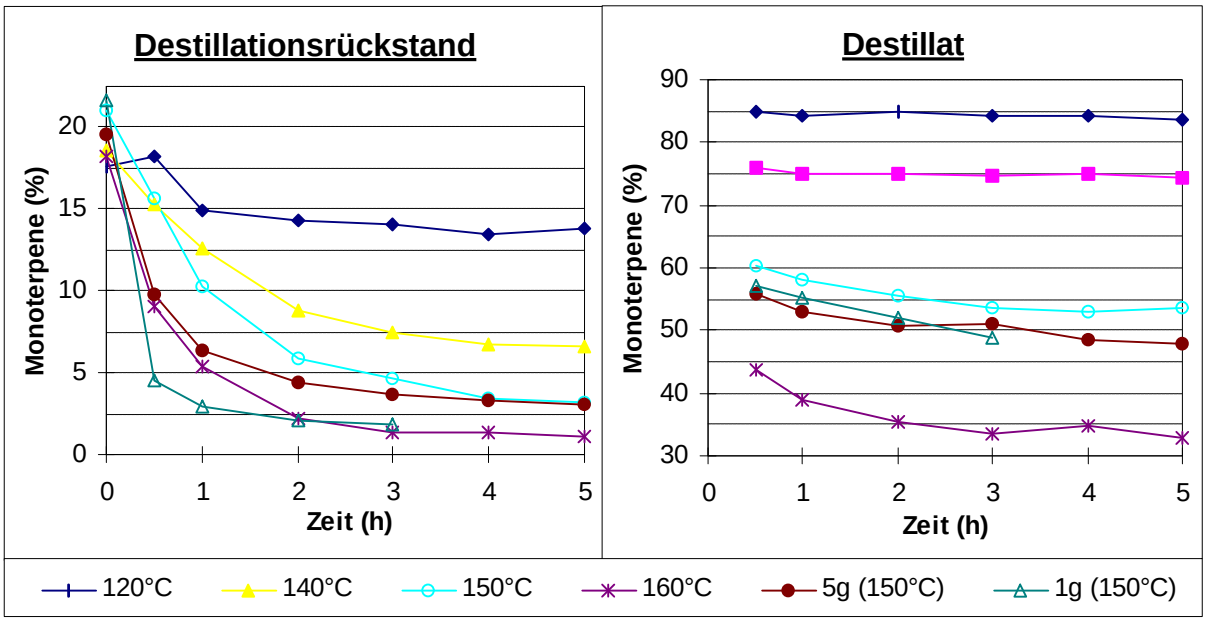
	Destillatmengen A (%)					
	½h	1h	2h	3h	4h	5h
120°C	1	4	9	11	14	17
130°C	1	5	12	14	19	26
140°C	2	8	16	25	30	35
150°C	5	11	22	30	35	43
160°C	7	18	35	43	53	55
5g (150°C)	20	35	50	57	60	61
1g (150°C)	48	62	67	70		

	Destillatmengen B (%)					
	½h	1h	2h	3h	4h	5h
130°C	1	2	5	6	7	9
140°C	1	4	8	9	12	14
150°C	1	4	10	13	16	18
160°C	2	4	8	14	18	25
170°C	3	6	12	17	19	27
5g (160°C)	5	10	17	35	37	40
1g (160°C)	17	23	30	36		



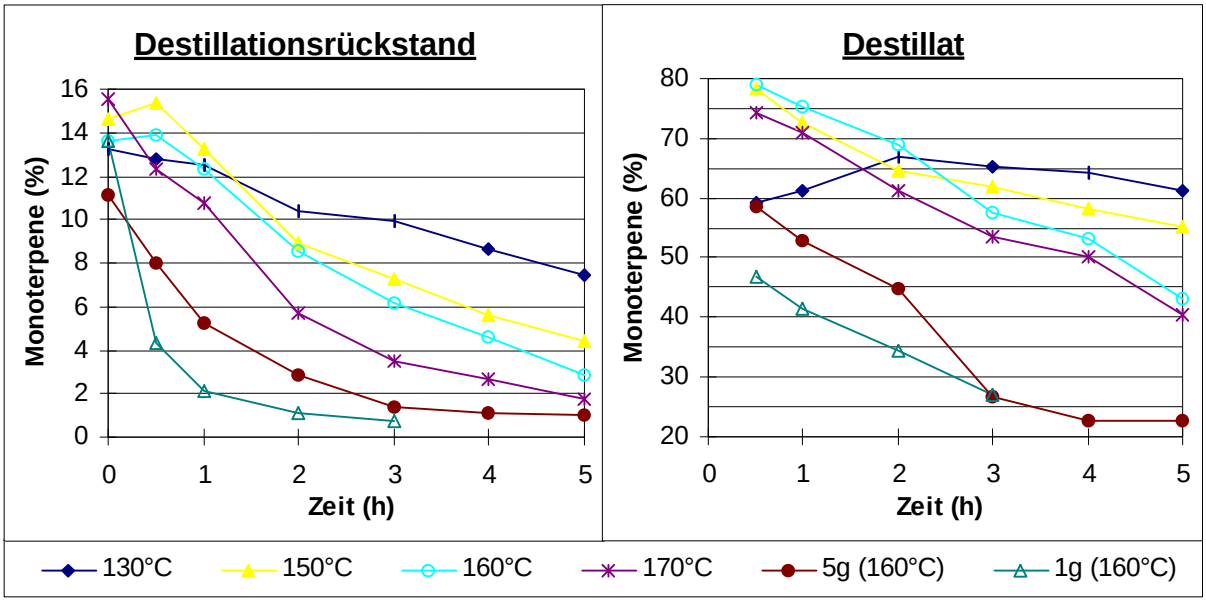
Tab. 78 / Abb. 48: Monoterpenkonzentrationen bei Kapillardestillation von Ingweröl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

	Rückstand (%)							Destillat (%)					
	0h	½h	1h	2h	3h	4h	5h	½h	1h	2h	3h	4h	5h
120°C	18	18	15	14	14	14	14	85	84	85	84	84	84
130°C	18	15	12	11	9	9	9	76	75	75	75	75	74
140°C	19	15	13	9	8	7	7	78	77	76	74	73	72
150°C	21	16	10	6	5	3	3	60	58	56	54	53	54
160°C	18	9	5	2	1	1	1	44	39	35	34	35	33
5g (150°C)	20	10	6	4	4	3	3	56	53	51	51	49	48
1g (150°C)	22	4	3	2	2			57	55	52	49		



Tab. 79 / Abb. 49: Monoterpenkonzentrationen bei Kugelrohrdestillation von Ingweröl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

	Rückstand (%)							Destillat (%)					
	0h	½h	1h	2h	3h	4h	5h	½h	1h	2h	3h	4h	5h
130°C	13	13	13	10	10	9	7	59	61	67	65	64	61
140°C	15	15	12	10	8	7	6	71	68	64	64	61	56
150°C	15	15	13	9	7	6	4	78	72	65	62	58	55
160°C	14	14	12	9	6	5	3	79	75	69	57	53	43
170°C	16	12	11	6	4	3	2	74	71	61	54	50	40
5g (160°C)	11	8	5	3	1	1	1	59	53	45	27	23	23
1g (160°C)	14	4	2	1	1			47	41	34	27		



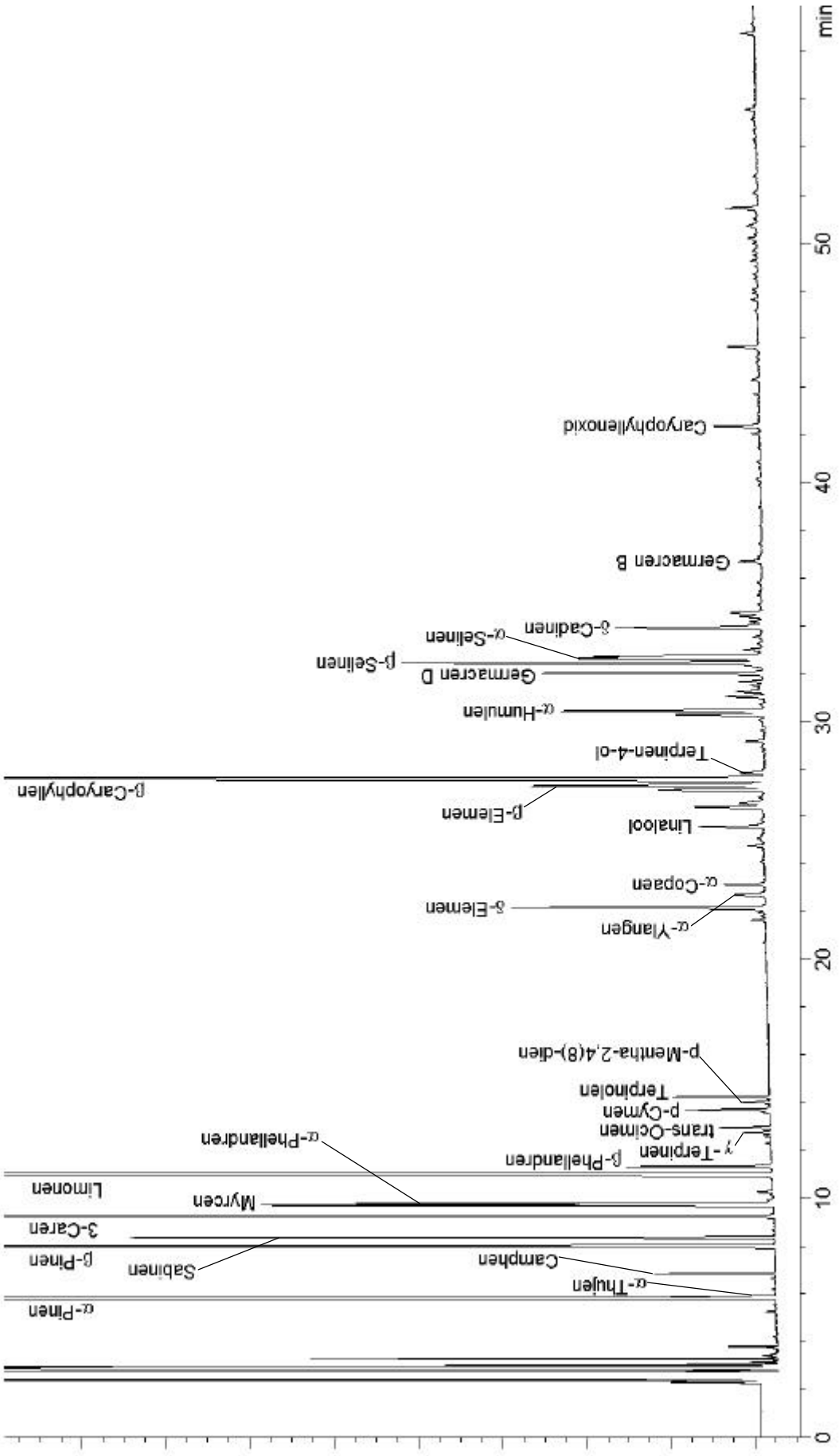
2.5.5. Pfefferöl

2.5.5.1. Beschreibung von Pfefferöl

Pfefferöl (Oleum Piperis) ist das durch Wasserdampfdestillation der zerkleinerten Früchte des schwarzen Pfeffers – einem in Südostasien beheimateten Kletterstrauch (Piper nigrum, Fam. Piperaceae) – gewonnene ätherische Öl. Der Ölgehalt im schwarzen Pfeffer liegt bei 1 bis 3,5%, aber auch aus weißem Pfeffer (Piper album) wird ca. 1,6% ätherisches Öl erhalten. Die Unterschiede der beiden Pfeffersorten sind durch Ernte in zwei verschiedenen Reifungsstadien und durch die differierende anschließende Weiterverarbeitung bedingt. Mit zunehmendem Alter des Pfeffers können sich die Ölausbeuten durch Verdunsten beträchtlich reduzieren. Pfefferöl ist eine farblose bis hellgrüne Flüssigkeit mit einer Dichte von 0,87 bis 0,92 und einem milden, durchaus nicht scharfen Geschmack. Es ist nahezu frei von oxygenierten Verbindungen und besteht vorwiegend aus Monoterpen- und Sesquiterpenkohlenwasserstoffen [LAWRENCE, 1981; PINO et al. 1990; MC CARRON, 1995; BLUM, 1999].
In noch höherem Gehalt als das ätherische Öl sind im Pfeffer verschiedene Alkaloide mit dem Hauptalkaloid Piperin (ca. 90% der Alkaloidfraktion) enthalten, welches den scharfen Geschmack bedingt. Weitere Inhaltsstoffe des schwarzen Pfeffers sind etwa 50% Stärke, 6-8% fettes Öl sowie verschiedene Flavonglykoside [VÖSGEN, HERRMANN, 1980]
Angewendet wird der Pfeffer hauptsächlich als Gewürz, manchmal als Stomachikum und Hautreizmittel, sowie früher als Fiebermittel. Das Pfefferöl findet Anwendung als Aromatisierungsmittel in der Nahrungs- und Genußmittelindustrie und in geringem Maße auch in der Parfümindustrie [HÖRHAMMER, 1977; GERHARDT, 1994; ROTH, KORMANN, 1996].

2.5.5.2. Zusammensetzung des verwendeten Pfefferöles

Im Gaschromatogramm des verwendeten Pfefferöles (Abb. 50) lassen sich wie beim Ingweröl 2 Komponentengruppen erkennen. Die erste Gruppe reicht wiederum bis zur Elution des Terpinolens nach 15 Minuten und umfaßt Monoterpenkohlenwasserstoffe. Im Unterschied zum verwendeten Ingweröl sind die Substanzen dieser Gruppe jedoch wesentlich stärker vertreten und machen ca. 65% des Öles aus. Hauptvertreter sind Limonen (19,5%), α-Pinen (13,9%), β-Pinen (12,1%), und 3-Caren (9,2%). Mit einem Anteil über 1% sind zudem noch Myrcen (2,1%) und α-Phellandren (1,8%) vertreten. Die zweite Komponentengruppe (ca. 35%) besteht in erster Linie aus Sesquiterpenkohlenwasserstoffen mit deren Hauptvertreter β-Caryophyllen (18,6%). Weitere Vertreter dieser Gruppe sind noch u.a. δ-Elemen (1,7%), Germacren D (1,6%), α-Humulen (1,4%) und δ-Cadinen (1,1%). Eine dritte Komponentengruppe aus oxygenierten Monoterpenen (Linalool 0,4%, Terpinen-4-ol 0,1%) spielte aufgrund ihres geringen Anteils im Öl für die Fraktionierungen keine Rolle und wurde zur Gruppe der Monoterpenkohlenwasserstoffe gezählt.
Das verwendete Pfefferöl ließ sich somit unter den beschriebenen Destillationsbedingungen ebenfalls nur in 2 Fraktionen trennen. Bei jeder eingesetzten Destillationstemperatur hatte die jeweilige Einzelkomponente die gleiche Tendenz zur Konzentrationszu- bzw. -abnahme (Tab. 80 und 81). Nachdem die unbekannten Kompo-



llationen verwendeten Pfefferöles (DB-Wax-Kapillare)

nenten entsprechend ihrem Destillationsverhalten der Mono- oder Sesquiterpenfraktion zugeordnet wurden, ergab sich zu Destillationsbeginn der erwähnte Monoterpenanteil von ca. 65% und entsprechende Sesquiterpenanteil von 35%. Pfefferöl ist zudem ein Beispiel, wie durch Destillation bei höheren Temperaturen Sesquiterpene, die teilweise unter der Nachweis- bzw. Integrationsschwelle liegen, sich im Rückstand anreichern lassen, so daß sie anschließend im Chromatogramm problemlos nachgewiesen werden können. Dies wird deutlich bei Betrachtung von Tab. 81, bei der noch zu Destillationsbeginn im Sesquiterpenbereich viele Komponenten unterhalb der Integrationsschwelle lagen und dementsprechend kein Konzentrationswert zu verzeichnen war.

Tab. 80: Zusammensetzung der Destillate von Pfefferöl (Kapillardestillation bei 100°C und 55-60 mbar)

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%)						
					0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
1	5,83	α-Pinen	1a	156	13,9	29,5	28,6	27,5	26,8	26,6	26,5
2	5,89	α-Thujen	1a	151	0,3	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
3	6,85	Camphen	1a	161	0,4	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
4	8,00	β-Pinen	1a	164	12,1	20,3	20,3	20,2	20,1	20,1	20,1
5	8,36	Sabinen	1a	164	2,5	4,4	4,4	4,3	4,3	4,3	4,3
6	9,27	3-Caren	1a	169	9,2	12,7	12,9	13,1	13,3	13,3	13,3
7	9,70	Myrcen	1a	167	2,1	3,3	3,3	3,3	3,4	3,4	3,3
8	9,78	α-Phellandren	1a	176	1,8	2,3	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
9	11,02	Limonen	1a	176	19,5	22,6	23,2	24,0	24,6	24,7	24,7
10	11,31	β-Phellandren	1a	179	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9
11	12,75	γ-Terpinen	1a	183	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
12	12,95	trans-Ocimen	1a	177	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
13	13,69	p-Cymen	1a	177	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6
14	14,01	p-Mentha-2,4(8)-dien	1a	184	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
15	14,24	Terpinolen	1a	184	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
17	22,15	δ-Elemen	2a	(239)	1,7	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
18	22,69	α-Ylangen	2a	-	0,3						
19	23,10	α-Copaen	2a	249	0,3						
21	25,53	Linalool	1f	198	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
22	26,35		2		0,5						
23	26,50		2		0,2						
24	27,06		2		0,7						
25	27,24	β-Elemen	2a	(250)	1,8						
26	27,59	β-Caryophyllen	2a	256	18,6	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0
27	27,82	Terpinen-4-ol	1f	213	0,1						
30	30,44	α-Humulen	2a	265	1,4						
31	31,05		2		0,3						
32	31,25		2		0,2						
33	31,67		2		0,1						
34	32,03	Germacren D	2a	-	1,6						
35	32,46	β-Selinen	2a	(261)	2,6						
36	32,64	α-Selinen	2a	(267)	1,3						
37	32,72		2		1,1						

Fortsetzung Tab. 80

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%) 0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
38	33,92	δ-Cadinen	2a	275	1,1						
39	34,38		2		0,1						
40	34,55		2		0,2						
41	36,69	Germacren B	2	-	0,1						
42	42,35	Caryophyllenoxid	2b	-	0,3						
43	45,68		2		0,2						
44	51,46		2		0,2						
		Monoterpene			64,5	98,9	98,9	98,9	98,9	98,8	98,8
		Sesquiterpene			35,5	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2

Tab. 81: Zusammensetzung der Destillationsrückstände von Pfefferöl (Kapillardestillation bei 150°C und 55-60 mbar)

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%) 0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
1	5,66	α-Pinen	1a	156	14,0	7,5	2,0	0,2	0,2	0,1	
2	5,73	α-Thujen	1a	151	0,5						
3	6,65	Camphen	1a	161	0,4	0,2					
4	7,76	β-Pinen	1a	164	12,4	7,0	2,2	0,7	0,3	0,2	
5	8,12	Sabinen	1a	164	2,6	1,4	0,4				
6	9,00	3-Caren	1a	169	9,3	5,5	1,8	0,6	0,3	0,2	
7	9,45	Myrcen	1a	167	2,0	1,0	0,3				
8	9,51	α-Phellandren	1a	176	1,7	1,0	0,3				
9	10,71	Limonen	1a	176	19,8	12,3	4,2	1,6	0,8	0,5	0,4
10	11,02	β-Phellandren	1a	179	0,7	0,4					
11	12,65	trans-Ocimen	1a	177	0,2						
12	13,37	p-Cymen	1a	177	0,5	0,3					
13	13,91	Terpinolen	1a	184	0,5	0,3					
14	21,74	δ-Elemen	2a	(239)	1,7	2,5	2,7	2,5	2,5	2,4	2,3
15	22,26	α-Ylangen	2a	-	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6
16	22,67	α-Copaen	2a	249	0,3	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
17	24,26		2					0,2	0,2	0,2	0,2
18	25,14	Linalool	1f	198	0,4	0,3					
19	25,91		2		0,4	0,8	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
20	26,08		2			0,6	0,8	0,9	1,1	1,1	1,2
21	26,62		2		0,7	1,2	1,6	1,8	1,8	1,8	1,8
22	26,80	β-Elemen	2a	(250)	1,9	3,1	4,1	4,2	4,3	4,3	4,3
23	27,12	β-Caryophyllen	2a	256	18,9	31,8	42,7	44,5	44,7	44,2	44,2
24	28,74		2		0,3	0,5	0,7	0,8	0,9	0,8	0,8
25	29,86		2		0,4	0,9	1,2	1,3	1,4	1,4	0,9
26	29,98	α-Humulen	2a	265	1,4	2,6	3,7	4,0	4,1	4,1	4,2
27	30,59		2		0,3	0,5	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9
28	30,77		2			0,4	0,5	0,6	0,7	0,9	0,7
29	31,56	Germacren D	2a	-	1,3	2,2	3,1	3,0	2,7	2,2	2,0

Fortsetzung Tab. 81

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%)						
					0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
30	31,98	β-Selinen	2a	(261)	2,6	4,9	7,5	8,3	8,5	8,7	8,9
31	32,17	α-Selinen	2a	(267)	1,2	2,5	3,7	4,3	4,4	4,5	4,6
32	32,28		2		1,1	2,2	3,2	3,5	3,6	3,9	4,0
33	33,47	δ-Cadinen	2a	275	1,0	2,1	3,3	3,8	4,0	4,0	4,2
34	33,69		2					0,3	0,3	0,3	0,3
35	33,92		2			0,2	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
36	34,09		2		0,3	0,6	1,0	1,1	1,2	1,2	1,3
37	39,67		2					0,3	0,3	0,4	0,4
38	41,54		2				0,3	0,4	0,3	0,4	0,3
39	41,89	Caryophyllenoxid	2b	-	0,5	1,0	1,8	2,3	2,4	2,7	2,9
40	43,82		2				0,3	0,4	0,4	0,5	0,5
41	45,22		2		0,2	0,5	0,8	1,0	1,0	1,1	1,1
42	47,13		2					0,2	0,2	0,2	0,2
43	48,76		2					0,2	0,2	0,2	0,3
44	49,18		2					0,3	0,3	0,3	0,3
45	49,73		2				0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
46	50,23		2				0,5	0,6	0,7	0,7	0,7
47	50,98		2		0,3	0,6	1,0	1,3	1,3	1,4	1,5
48	51,59		2					0,3	0,2	0,3	0,5
49	54,67		2					0,2	0,3	0,4	0,5
50	58,21		2			0,2	0,4	0,6	0,6	0,7	0,7
		Monoterpene			64,8	37,3	11,2	3,0	1,5	1,0	0,4
		Sesquiterpene			35,2	62,7	88,8	97,0	98,5	99,0	99,6

2.5.5.3. Destillatmengen und -reinheiten von Pfefferöl

Pfefferöl wurde bei einem Druck von 55-60mbar mit dem Kapillardestillationsgerät und Einwaage von 10,0g bei 100, 110, 120, 130, 140 und 150°C, sowie mit Einwaagen von 5,0 und 1,0g bei 130°C destilliert. Unter gleichem Druck erfolgten die Kugelrohrdestillationen mit Einwaage von 10,0g bei 90, 100, 110, 120, 130, 140 und 150°C, sowie mit Einwaagen von 5,0 und 1,0g bei 140°C. Auch beim Pfefferöl ließen sich nach mehrmaliger Destillation ein und desselben Öles keine signifikanten Veränderungen in der Ölzusammensetzung im Chromatogramm durch Zersetzung oder sonstige Artefakte feststellen.

Im Gegensatz zu den Ingweröldestillationen wurde beim Pfefferöl u.a. bei bis zu 30°C niedrigeren Temperaturen destilliert. Die Destillatmengen sind durch den hohen Anteil niedrigsiedender Komponenten wesentlich höher, wodurch nicht wie beim Ingweröl die geringe Destillatmenge den Wert der niedrigst eingesetzten Temperatur bestimmt (Tab. 82 / Abb. 52). Diese Tendenz beim Pfefferöl basiert wiederum in erster Linie auf dem Raoultschen Gesetz, da der hohe Anteil niedrigsiedender Komponenten einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck erzeugt und somit schon geringere Temperaturen zur Gewinnung relativ großer Destillatmengen ausreichen.

Beim Pfefferöl bestimmt die Destillatreinheit die niedrigste eingesetzte Temperatur (100 bzw. 90°C). Sie liegt bei diesen Temperaturen bei 99% für das Kapillar- und 98% für das Kugelrohrdestillationsgerät und läßt sich somit kaum noch steigern (Tab. 83 / Abb. 53 sowie Tab. 84 / Abb. 54). Bei den restlichen 1 bis 2% im Destillat vorliegenden Sesquiterpenen handelt es sich ausschließlich um deren Hauptvertreter β-Caryophyllen.. Jedoch können beim Pfefferöl auch höhere Temperaturen eingesetzt werden, um eine Destillatreinheit in dieser Größenordnung zu erzielen. Niedrige Temperaturen sind zwar schonender, bringen jedoch als Nachteil eine verringerte Destillatmenge bzw. längere Destillationszeiten mit sich. Denn auch bei den nächst höher eingesetzten Temperaturen liegt der Monoterpenanteil im Destillat noch immer bei 96 bis 97%, wobei gleichzeitig die Destillatmengen vor allem bei der Kugelrohrdestillationsapparatur von 18% (bei 90°C) auf 52% (bei 120°C) gesteigert wird.

Ist man an einer möglichst reinen Fraktion der nur zu etwa einem Drittel vorliegenden Sesquiterpene interessiert, so muß ähnlich wie beim Ingweröl mit deutlich höheren Temperaturen gearbeitet werden. Denn nachdem die ersten 80-90% der Monoterpene relativ problemlos auch bei niedrigeren Temperaturen abgetrennt werden konnten, lagen nun die gleichen Verhältnisse zwischen Mono- und Sesquiterpene vor wie beim Ingweröl zu Destillationsbeginn. Beim Pfefferöl ist jedoch die nun verbliebene Rückstandsmenge geringer, so daß – wie schon bei kleineren Einwaagen des Ingweröles festgestellt wurde – ein Effekt auf die Kurvenverläufe der Destillatmengen und -reinheiten eintritt wie bei einer Temperaturerhöhung.

Die nach oben limitierende Temperatur ist diejenige, bei der der Rückstand nahezu monoterpenfrei ist. Beim Kapillardestillationsgerät entspricht dies einer Temperatur von 150°C, bei der nach 5 Stunden nur noch 0,4% Monoterpene (ausschl. Limonen) bei einem Destillationsrückstand von 16% vorliegen. Bei der Kugelrohrdestillationsapparatur sind es bei 150°C noch 2% Monoterpene bei 31% Destillationsrückstand. Gerade die letztgenannten Werte sind sehr zufriedenstellend, da der Rückstandsmenge von 31% ein Sesquiterpenanteil zu Destillationsbeginn von 35% gegenübersteht, d.h. nur ein verhältnismäßig geringer Teil der Sesquiterpene in das Destillat übergegangen sind.

Die in Abb. 51 dargestellten Chromatogramme zeigen die größten Reinheiten von Destillat und Rückstand, die durch Kapillardestillation erzielt wurden. Während das obere Chromatogramm vom Destillat erstellt wurde, das sich nach halbstündiger Kapillardestillation bei 100°C ergab, zeigt das untere Chromatogramm den Rückstand nach 5stündiger Destillation bei 150°C.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß ein Öl mit hohem Anteil niedrigsiedender Komponenten vor allem in Bezug auf die Destillatmengen und -reinheiten zufriedenstellendere Ergebnisse liefert als z.B. bei hohem Sesquiterpenanteil. Ist man jedoch auch hier an möglichst reinen Sesquiterpenen interessiert, steht man vor dem gleichen Problem, daß die restlichen geringen Monoterpenanteile nur schwer ohne gleichzeitigen übermäßigen Sesquiterpenverlust aus dem Rückstand zu entfernen sind.

Für Kapillardestillationen empfiehlt sich, das Öl zunächst bei 120°C zu destillieren. Bei einer Destillationszeit von nur 2 Stunden erhält man ein Destillat, das mengenmäßig über die Hälfte der Einwaage ausmacht (56%) und eine Reinheit von 97% aufweist. Im Rückstand befinden sich dann noch 22% Monoterpene. Durch Destillati-

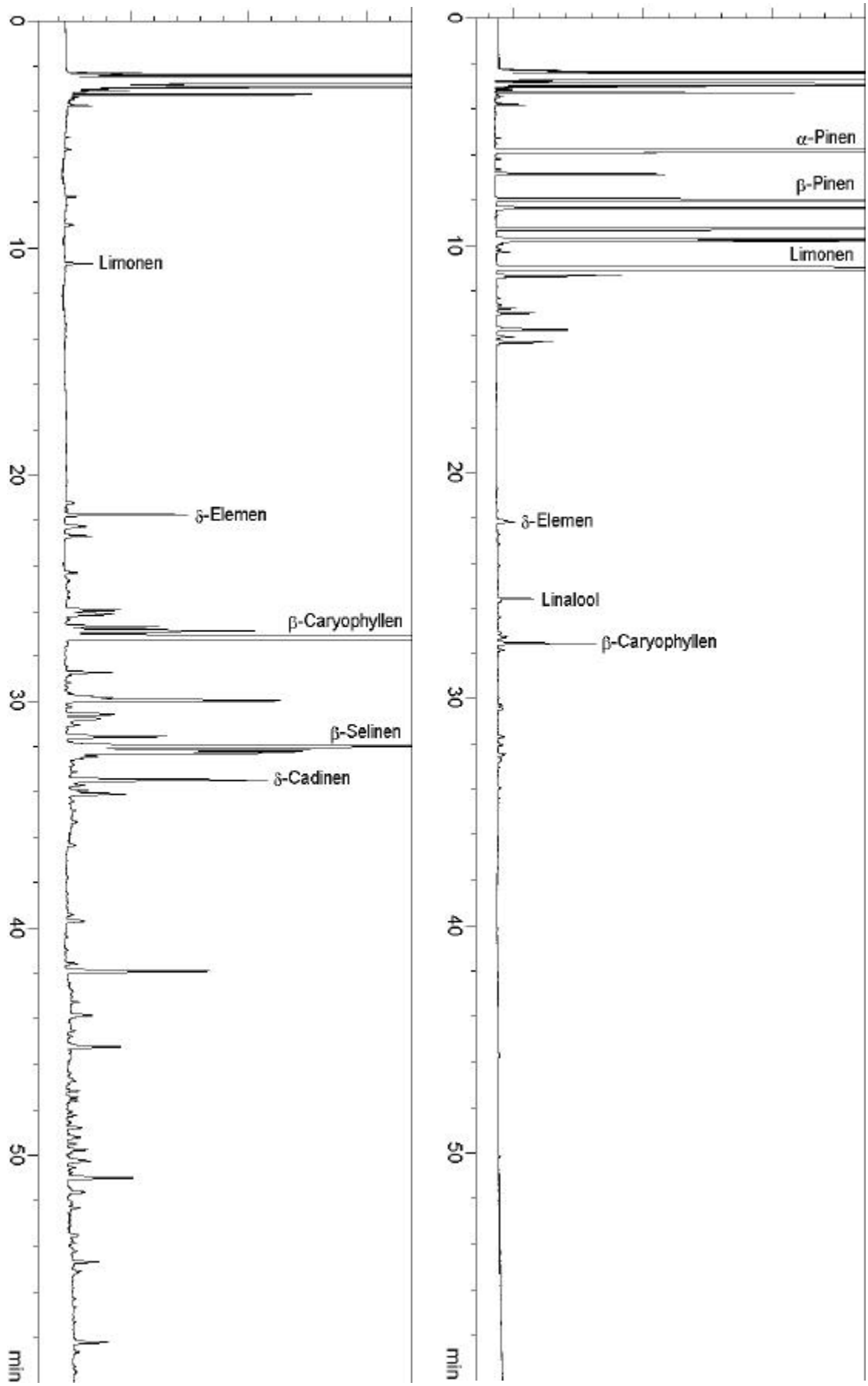


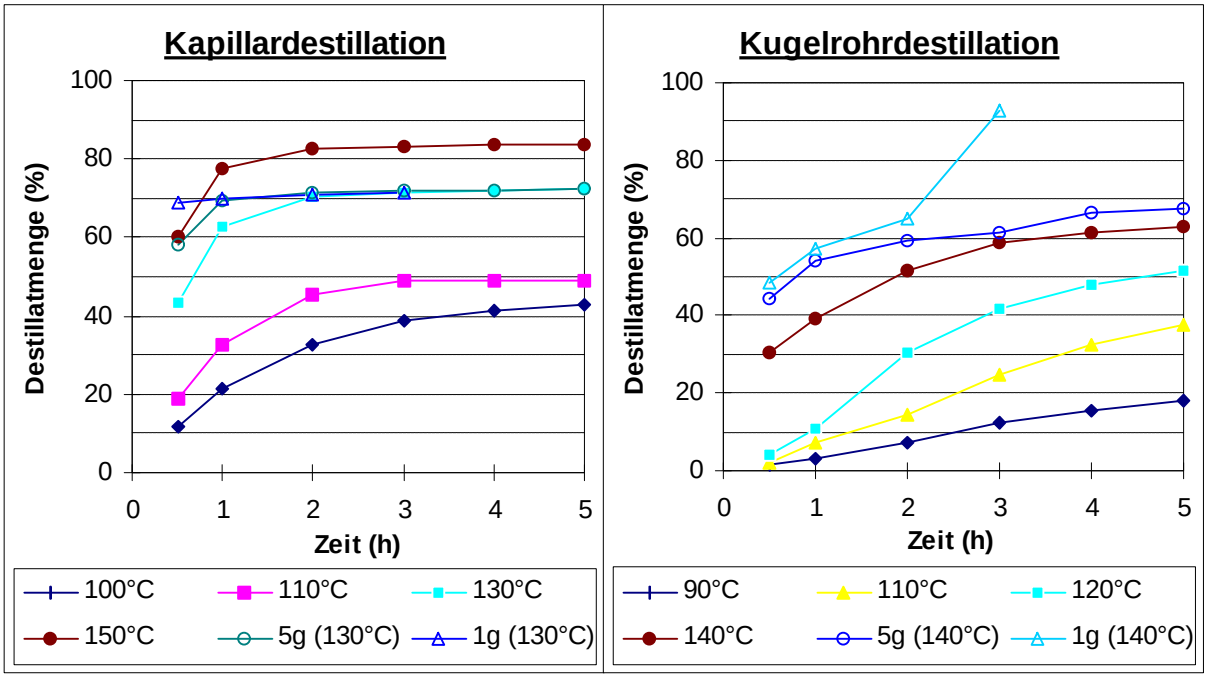
Abb. 51: Gaschromatogramme vom Destillat (oben) und Rückstand (unten) bei Kapillardestillation von Pfefferöl (DB-Wax-Kapillare) (nähere Erläuterungen im Text)

on bei 150°C kann dieser nach 5 Stunden Destillationszeit nahezu monoterpenfrei erhalten werden. Durch Kugelrohrdestillation erhält man bei 120°C ein Destillat mit einer Reinheit von 96% bei einer Destillatmenge von 52%. Anschließend destilliert man die restlichen 48% Rückstand bei 150°C (evtl. sogar 160°C) und erhält dadurch einen Rückstand, der nur noch 1 bis 2% Monoterpene enthält.

Tab. 82 / Abb. 52: Destillatmengen bei Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) von Pfefferöl (%-Angaben in Bezug zur Einwaage)

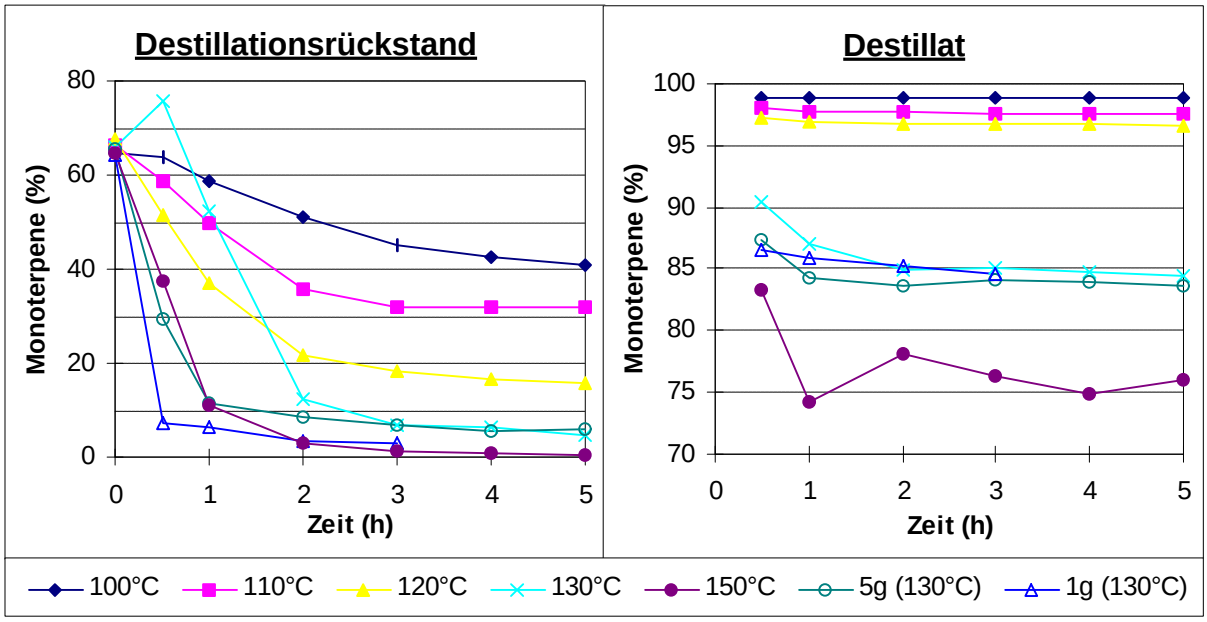
	Destillatmengen A (%)					
	½h	1h	2h	3h	4h	5h
100°C	12	22	33	39	41	43
110°C	19	32	46	49	49	49
120°C	32	47	56	58	59	59
130°C	43	63	70	71	72	72
140°C	50	70	76	76	77	77
150°C	60	78	83	83	84	84
5g (130°C)	58	69	71	72	72	72
1g (130°C)	69	70	71	71		

	Destillatmengen B (%)					
	½h	1h	2h	3h	4h	5h
90°C	2	3	7	12	15	18
100°C	2	5	11	16	23	28
110°C	2	7	14	25	32	38
120°C	4	11	31	42	48	52
130°C	17	29	46	54	60	62
140°C	30	39	52	59	61	63
150°C	40	52	62	65	66	69
5g (140°C)	44	54	59	61	66	68
1g (140°C)	48	57	65	93		



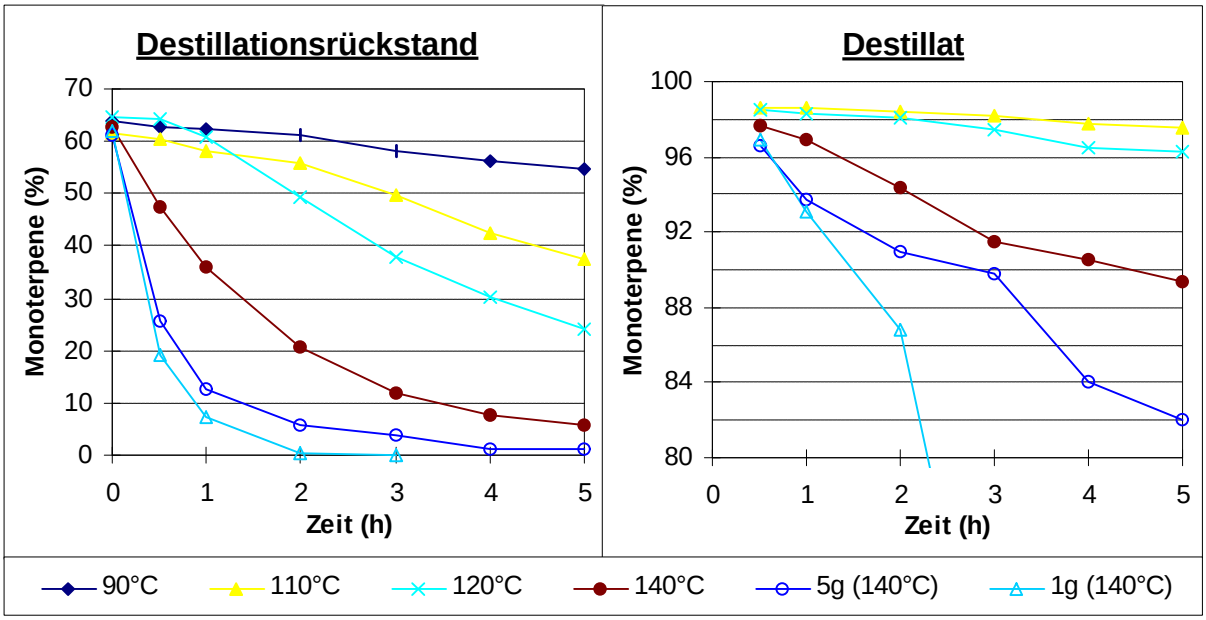
Tab. 83 / Abb. 53: Monoterpenkonzentrationen bei Kapillardestillation von Pfefferöl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0h	½h	1h	2h	3h	4h	5h	½h	1h	2h	3h	4h	5h
100°C	65	64	59	51	45	43	41	99	99	99	99	99	99
110°C	66	59	50	36	32	32	32	98	98	98	98	98	98
120°C	68	52	37	22	18	17	16	97	97	97	97	97	97
130°C	66	76	52	12	7	6	5	90	87	85	85	85	84
140°C	63	71	46	5	4	3	3	86	82	80	79	81	79
150°C	65	37	11	3	1	1	0	83	74	78	76	75	76
5g (130°C)	65	29	12	9	7	6	6	87	84	84	84	84	84
1g (130°C)	64	7	6	4	3			87	86	85	85		



Tab. 84 / Abb. 54: Monoterpenkonzentrationen bei Kugelrohrdestillation von Pfefferöl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
90°C	64	63	62	61	58	56	55	96	97	98	98	98	98
100°C	66	64	63	60	58	53	50	99	99	99	99	99	98
110°C	61	61	58	56	50	42	37	99	99	98	98	98	98
120°C	65	64	61	50	38	30	24	99	98	98	97	97	96
130°C	65	57	49	32	20	13	10	98	98	97	95	92	91
140°C	63	47	36	21	12	8	6	98	97	94	91	91	89
150°C	60	37	22	8	4	4	2	97	95	90	88	88	84
5g (140°C)	61	26	13	6	4	1	1	97	94	91	90	84	82
1g (140°C)	62	19	7	0	0			97	93	87	63		


Destillationsrückstand
Monoterpene (%)
70
60
50
40
30
20
10
0
0
1
2
3
4
5
Zeit (h)
Destillat
Monoterpene (%)
100
96
92
88
84
80
0
1
2
3
4
5
Zeit (h)
90°C
110°C
120°C
140°C
5g (140°C)
1g (140°C)

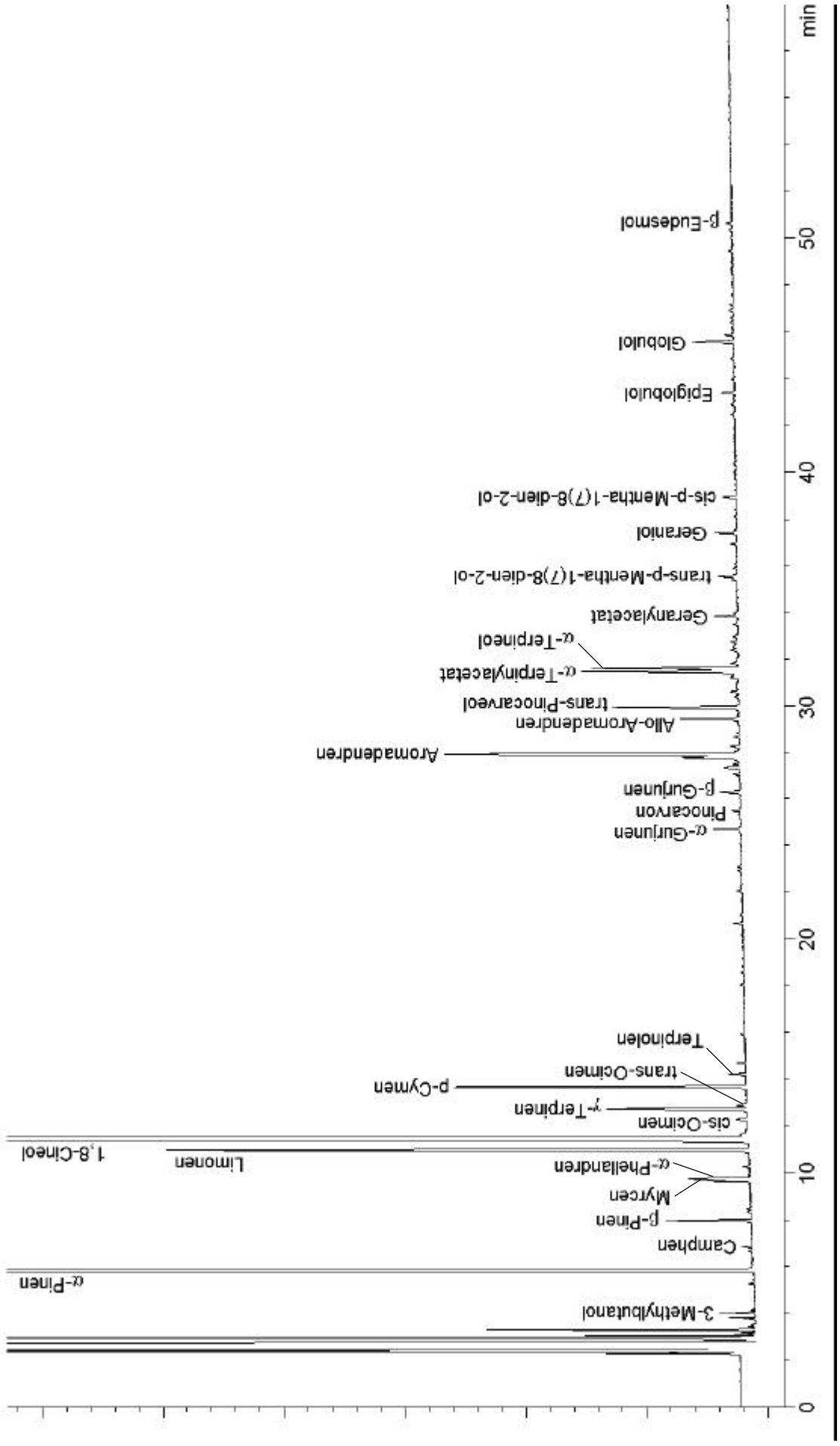
2.5.6. Eukalyptusöl

2.5.6.1. Beschreibung von Eukalyptusöl

Eukalyptusöl (Oleum Eucalypti) ist das ätherische Öl aus verschiedenen Eukalyptusarten (Fam. Myrtaceae), die vorwiegend 1,8-Cineol (Eucalyptol) enthalten; denn von den über 150 bekannten, in Australien und Tasmanien beheimateten Eukalyptusarten sind nur solche von pharmazeutischem Interesse, die ein Cineol-reiches ätherisches Öl bilden. Zu diesen Arten zählen Eucalyptus globulus, E. fruticetorum und E. smithii. Das in schizogenen Exkretbehältern vorliegende Öl wird durch Destillation mit Wasserdampf aus frischen Blättern und Zweigspitzen gewonnen und anschließend zur weitgehenden Beseitigung von aliphatischen Aldehyden (Butyraldehyd, Valeraldehyd, Capronaldehyd u.a.), die reizend auf die Atemwege wirken, rektifiziert.
Eukalyptusöl ist eine farblose bis gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch mit einer Dichte von 0,91 bis 0,93. Es setzt sich zusammen aus mind. 70% 1,8-Cineol, ca. 12% α-Pinen, außerdem Camphen, α-Phellandren sowie einigen anderen Mono- und Sesquiterpenen [BOELENS, 1985; SILVESTRE et al., 1994]. Das offizinelle Öl darf nur Spuren von α- und β-Phellandren enthalten, da diese als toxisch (kardiotoxisch) gelten und in Ölen anderer, cineolarmer Euklayptusöle in größerer Menge vorkommen. Außerdem darf das Öl nur eine schwache optische Rechtsdrehung zeigen, womit die Beimischung von cineolreichen, meist linksdrehenden Campherölen ausgeschlossen wird [PH. EUR., 1997].
Eukalyptusöl wirkt antiseptisch, desodorierend und kühlend. Eine expektorierende Wirkung kommt durch Steigerung der Bronchialsekretion und Erhöhung der Flimmerbewegung des Bronchialepithels zustande. Das Öl wird bei katarrhalischen Entzündungen der Luftwege angewendet (Einreibungen, Inhalationen, Nasentropfen, Hustenpastillen). Reines Cineol dient den gleichen Zwecken.

2.5.6.2. Zusammensetzung des verwendeten Eukalyptusöles

Im Gaschromatogramm des verwendeten Eukalyptusöles (Abb. 55) sind wie bei den bisher destillierten Ölen zwei Gruppen von Substanzen zu erkennen. Die erste reicht bis zur Elution des Terpinolens nach 15 Minuten und besteht aus Monoterpenkohlenwasserstoffen sowie 1,8-Cineol, das mit ca. 64% die dominierende Komponente dieser Gruppe und des gesamten Öles darstellt. Weitere bedeutende Komponenten dieser Gruppe sind α-Pinen (18,4%), Limonen (4,9%) und p-Cymen (2,1%). Insgesamt machen diese Verbindungen somit ca. 92% des Öles aus. Die zweite Gruppe von Peaks, die ab der 24. Minute eluiert wird, besteht zu etwa je 4% aus oxygenierten Monoterpenen und Sesquiterpenkohlenwasserstoffen. Zu erstgenannter Stoffgruppe gehören u.a. α-Terpinylacetat (1,1%), α-Terpineol (1,1%) und trans-Pinocarveol (1,0%), während der Anteil der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe vor allem durch Aromadendren (3,0%) bestimmt wird.
Die vorliegenden Monoterpenkohlenwasserstoffe und 1,8-Cineol haben Siedepunkte zwischen 156 und 184°C, während die oxygenierten Monoterpene unter Normaldruck im Bereich zwischen 210 bis 244°C sieden. Aufgrund dieser Siedebereichsunterschiede sollte zumindest eine stärkere Anreicherung der oxygenierten Verbindungen im Destillationsrückstand angestrebt werden. Da sich zudem die am höchsten sie-



Ilationen verwendeten Eukalyptusöles (DB-Wax-Kapillare)

denden Sesquiterpenkohlenwasserstoffe am stärksten im Rückstand anreichern, sollte beim Eukalyptusöl die Möglichkeit zur Fraktionierung in 3 Stoffgruppen untersucht werden. Während die Zahl der Verbindungen, die in den Chromatogrammen der Destillate integriert wurden, relativ konstant bleibt (Tab. 85), steigt sie bei den Chromatogrammen der Rückstände mit zunehmender Destillationszeit und -temperatur (Tab. 86) stark an. Bei der Kapillardestillation bei 140°C werden zu Beginn ca. 20 Komponenten integriert, während es nach 5 Stunden Destillationszeit im Rückstand deren fast 50 sind. Unbekannte Komponenten, die sich im Rückstand anreicherten, wurden zu den Sesquiterpenen gezählt und dementsprechend in der Spalte der Stoffgruppe mit einer 2 versehen. Komponenten, deren Gehalt im Rückstand abnahmen, wurden zu den Monoterpenkohlenwasserstoffen gezählt und mit einer 1 versehen. Hierzu gehört u.a. auch 3-Methylbutanol, das zwar kein Monoterpen ist, jedoch zur niedrigsiedenden Fraktion gehört.

Tab. 85: Zusammensetzung der Destillate von Eukalyptusöl (Kapillardestillation bei 100°C und 55-60 mbar)

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%)						
					0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
1	3,94	3-Methylbutanol	1	132	0,2	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
2	5,71	α-Pinen	1a	156	18,4	25,4	23,7	21,6	20,5	20,5	20,0
3	6,66	Camphen	1a	161		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
4	7,75	β-Pinen	1a	164	0,6	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6
5	9,45	Myrcen	1a	167	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
6	9,51	α-Phellandren	1a	176	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4
7	10,70	Limonen	1a	176	4,9	4,6	4,8	4,9	5,0	5,0	5,0
8	11,24	1,8-Cineol	1b	177	64,4	63,5	64,8	66,5	66,8	66,9	67,2
9	12,01	cis-Ocimen	1a	177		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
10	12,43	γ-Terpinen	1a	183	0,9	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8
11	12,56	trans-Ocimen	1a	177		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
12	13,37	p-Cymen	1a	177	2,1	1,9	2,0	2,0	2,1	2,1	2,1
13	13,90	Terpinolen	1a	184	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
14	24,27	α-Gurjunen	2a	(249)	0,3				0,1	0,1	0,1
15	25,85	Pinocarvon	1c	223	0,1		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
16	26,87	β-Gurjunen	2a	(251)	0,1						
17	27,47	Aromadendren	2a	263	3,0	0,6	0,6	0,7	0,9	0,9	0,9
18	29,03	Allo-Aromadendren	2a	263	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
19	29,54	trans-Pinocarveol	1f	210	1,0	0,5	0,5	0,6	0,7	0,7	0,7
20	31,10	α-Terpinylacetat	1e	220	1,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
21	31,26	α-Terpineol	1b	219	1,1	0,4	0,5	0,5	0,7	0,7	0,8
22	35,14	t-p-Menthadienol[1]	1f	-	0,1						
23	37,10	Geraniol	1f	230	0,1						
24	42,94	Epiglobulol	2f	283	0,1						
25	45,11	Globulol	2f	283	0,3						
		Monoterpenkohlenwasserstoffe			92,1	98,2	98,0	97,8	97,2	97,2	97,0
		oxygenierte Monoterpene			3,6	1,1	1,3	1,4	1,8	1,8	1,9
		Sesquiterpene			4,3	0,7	0,7	0,8	1,0	1,1	1,1

[1] trans-p-Mentha-1(7),8-dien-2-ol

Tab. 86: Zusammensetzung der Destillationsrückstände von Eukalyptusöl (Kapillardestillation bei 140°C und 55-60 mbar)

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%)						
					0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
1	3,95	3-Methylbutanol	1	132	0,2						
2	5,71	α-Pinen	1a	156	17,2	5,2	0,2				
3	7,75	β-Pinen	1a	164	0,5	0,2					
4	9,44	Myrcen	1a	167	0,3	0,1					
5	9,51	α-Phellandren	1a	176	0,4	0,2					
6	10,71	Limonen	1a	176	4,7	2,8	0,3				
7	11,28	1,8-Cineol	1b	177	64,0	39,4	4,7	2,0	1,0	1,0	0,8
8	12,43	γ-Terpinen	1a	183	0,9	0,6					
9	13,37	p-Cymen	1a	177	2,2	1,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
10	13,89	Terpinolen	1a	184	0,1						
11	21,64		2			0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
12	24,26	α-Gurjunen	2a	(249)	0,3	1,4	2,2	2,0	1,7	1,8	1,8
13	25,85	Pinocarvon	1c	223	0,2	0,3	0,3	0,2			
14	26,86	β-Gurjunen	2a	(251)	0,1	0,8	1,4	1,3	1,3	1,3	1,4
15	27,03		2			0,3	0,6	0,6	0,5	0,5	0,6
16	27,48	Aromadendren	2a	263	3,3	18,2	32,2	32,1	30,7	31,7	32,6
17	27,82		2			0,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
18	28,30		2			0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
19	28,82		2					0,2	0,3	0,4	0,5
20	29,02	Allo-Aromadendren	2a	263	0,5	3,4	6,5	6,6	6,4	6,5	6,5
21	29,42		2				0,3	0,4	0,5	0,5	0,5
22	29,54	trans-Pinocarveol	1f	210	1,1	2,1	1,3	1,1	0,9	1,0	0,9
23	29,96		2				0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
24	30,83		2		0,1	0,6	1,1	1,2	1,3	1,3	1,4
25	31,09	α-Terpinylacetat	1e	220	1,4	7,2	11,8	11,9	11,3	12,0	12,4
26	31,23	α-Terpineol	1f	219	1,1	2,9	2,6	2,3	1,7	2,0	1,8
27	31,96		2			0,5	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4
28	32,14		2			0,3	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
29	32,35		2			0,2	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
30	33,46	Geranylacetat	1e	244	0,2	1,4	2,5	2,5	2,4	2,5	2,5
31	35,01		2			0,4	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2
32	35,13	t-p-Menthadienol[1]	1f	-	0,1	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,3
33	35,48		2					0,3	0,3	0,4	0,4
34	37,01	Geraniol	1f	230	0,2	0,7	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
35	38,51	cis-p-Menthandiol[2]	2		0,1	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4
36	39,53		2					0,3	0,3	0,3	0,3
37	39,91		2				0,5	0,6	0,7	0,6	0,6
38	42,06		2			0,2	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6
39	42,46		2			0,3	0,8	0,8	0,9	0,8	0,8
40	42,70		2				0,3	0,3	0,4	0,4	0,4
41	42,93	Epiglobulol	2a	283	0,1	1,2	3,1	3,4	4,0	3,9	3,8
42	43,52		2a			0,2	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5
43	44,39		2			0,2	0,5	0,6	0,7	0,7	0,7
44	45,11	Globulol	2a	283	0,4	3,5	9,5	10,4	12,1	11,1	10,4
45	45,40		2			0,7	1,9	1,9	2,1	1,8	1,6
46	45,95		2				0,4	0,5	0,6	0,5	0,5
47	46,15		2				0,5	0,6	0,7	0,7	0,6

[1] trans-p-Mentha-1(7),8-dien-2-ol
[2] cis-p-Mentha-1(7),8-dien-2-ol

Fortsetzung Tab. 86

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%)						
					0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
48	46,45		2			0,3	1,2	1,3	1,5	1,4	1,4
49	46,70		2			0,3	0,9	1,0	1,2	1,0	1,0
50	48,19		2				0,5	0,6	0,7	0,7	0,6
51	48,49		2				0,3	0,3	0,5	0,4	0,3
52	49,55		2				0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
53	49,87		2			0,3	0,9	1,1	1,3	1,2	1,2
54	50,16	β-Eudesmol	2f	-		0,6	1,7	1,9	2,3	2,2	2,2
55	54,60		2				0,4	0,4	0,5	0,4	0,4
56	55,32		2				0,3	0,4	0,5	0,4	0,3
57	56,18		2				0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
		Monoterpenkohlenwasserstoffe			90,7	49,9	5,3	2,2	1,2	1,1	1,0
		oxygenierte Monoterpene			4,0	14,0	18,5	18,4	16,5	17,6	17,8
		Sesquiterpene			5,3	36,1	76,2	79,5	82,3	81,2	81,2

2.5.6.3. Destillatmengen sowie Zusammensetzung von Destillat und Destillationsrückstand beim Eukalyptusöl

Eukalyptusöl wurde bei einem Druck von 55-60mbar mit der Kapillardestillationsapparatur und Einwaage von 10,0g bei 100, 110, 120, 130 und 140°C, sowie mit Einwaagen von 5,0 und 1,0g bei 100°C destilliert. Unter gleichem Druck erfolgten die Kugelrohrdestillationen mit Einwaage von 10,0g bei 100, 110 und 120°C, sowie mit Einwaagen von 5,0 und 1,0g bei 100°C. Ebenso wie bei den zuvor destillierten Ölen war auch beim Eukalyptusöl keine Veränderung in der Ölzusammensetzung durch Artefakte aufgrund thermischer Belastung festzustellen.

Die Destillationen des Eukalyptusöles sind am ehesten mit denen des Pfefferöles vergleichbar. Jedoch ist der Anteil der niedrigsiedenden Komponenten beim Eukalyptusöl mit ca. 90% wesentlich höher als beim Pfefferöl (ca. 65%). Zudem existiert mit den ca. 5% oxygenierten Monoterpenen eine Fraktion, die in Bezug auf die Siedepunkte zwischen den Monoterpenkohlenwasserstoffen (inkl. 1,8-Cineol) und den Sesquiterpenen anzusiedeln ist.

Aufgrund des hohen Prozentsatzes der niedrigsiedenden Komponenten sind die Destillatmengen bei den eingesetzten Temperaturen ausgesprochen hoch. Sie liegen bei der Kapillardestillation nach jeweils 5 Stunden Destillation bei 100°C bei 89% und steigen bis auf 97% bei 140°C (Tab. 87 / Abb. 57). Erstaunlicherweise werden bei diesem Destillationstyp bei kleineren Einwaagen und gleichbleibenden Destillationsparametern keine höheren prozentualen Destillatmengen erreicht, d.h. es liegt nicht die bei den zuvor destillierten Ölen beobachtete Tendenz vor, daß kleinere Einwaagen den gleichen Effekt auf die prozentuale Destillatmenge haben wie eine Temperaturerhöhung. Der Destillationsvorgang ist bei der Kapillardestillation bei 130 und 140°C nach 1 Stunde, bei 110 und 120°C nach 2 Stunden sowie bei 100°C nach 3 Stunden praktisch abgeschlossen. Diese frühe Beendigung ist am relativ früh abflachenden Kurvenverlauf der Destillatmengen erkennbar.

Bei der Kugelrohrdestillation ist wiederum der charakteristische, nahezu kontinuierliche Anstieg der Destillatmengenkurven zu erkennen. Bei der hier höchsten eingesetzten Temperatur von 120°C (effektiv 92°C) liegen nach 5 Stunden 98% Destillatmenge vor. Die restlichen 2% Destillationsrückstand war jedoch keine Flüssigkeit mehr, sondern eine klebrige bis halbfeste Masse, bei der es nur noch schwer möglich war, eine Probe zu entnehmen. Wird die Destillationstemperatur bei diesem Gerät gesenkt, so kommt es zu einem relativ starken Abfall der Destillatmenge [87% bei 110°C (effektiv 86°C), 67% bei 100°C (effektiv 79°C)]. Die Tendenz bezüglich der Destillatmengen bei kleineren Einwaagen ist hier wieder mit der einer Temperaturerhöhung vergleichbar und steigt bei Betrachtung der Werte bei 100°C und 3 Stunden Destillationszeit von 46% bei 10,0g, über 56% bei 5,0g bis auf 88% bei 1,0g Einwaage.

Zur Veranschaulichung der maximal erreichten Trennung der Monoterpenkohlenwasserstoffe von den höhersiedenden Verbindungen durch Kapillardestillation dient die Abb. 56. Hier ist im oberen Chromatogramm die Zusammensetzung des Destillats nach halbstündiger Destillation bei 100°C dargestellt und zeigt mit 98,2% die höchste erreichte Monoterpenkonzentration. Das untere Chromatogramm zeigt demgegenüber die Zusammensetzung des Rückstandes nach 5stündiger Kapillardestillation bei 140°C. Hier wurde mit 99% die höchste Konzentration an höhersiedenden Verbindungen registriert.

Bei den höchsten eingesetzten Destillationstemperaturen sollten die niedrigsiedenden Monoterpene möglichst vollständig aus dem Destillationsrückstand entfernt sein. Dieser Zustand ist bei der Kapillardestillation etwa bei 140°C und 3 Stunden Destillationszeit erreicht (Tab. 88 / Abb. 58). Zu dieser Zeit wurden im Rückstand nur noch 1,0% 1,8-Cineol und 0,2% p-Cymen nachgewiesen. Bei 1,8-Cineol ist das komplette Eliminieren aus dem Rückstand aufgrund der hohen Anfangskonzentration von 64% ausgesprochen schwierig. Etwas erstaunlicher ist, daß nach dieser Zeit und diesen Temperaturen immer noch p-Cymen nachgewiesen wurde, das zu Beginn lediglich mit einer Konzentration von 2,2% vorlag. Bei der Kugelrohrdestillation war die höchste eingesetzte Temperatur 120°C, da hierbei – wie bereits erwähnt – nach 5 Stunden Destillationszeit nur noch ein zäher Rückstand existierte, in dem jedoch noch immer 1,2% niedrigsiedende Monoterpene nachgewiesen werden konnten (α-Pinen 0,2%, Limonen 0,1%, 1,8-Cineol 0,8%, p-Cymen 0,1%) (Tab. 91 / Abb. 61).

Bei den tiefsten eingesetzten Destillationstemperaturen sollte in erster Linie ein Destillat mit hohem Anteil an Monoterpenkohlenwasserstoffen (inkl. 1,8-Cineol) erhalten werden. Zugleich war natürlich ein hoher Prozentsatz an Destillatmenge erstrebenswert. Da schon zu Beginn die Konzentration der niedrigsiedenden Komponenten bei ca. 91% lag, sollte hierbei ein Wert von mindestens 97% angestrebt werden. Gleichzeitig sollte die Destillatmenge bei mindestens 80% liegen. Gute Resultate wurden bei der Kapillardestillation bei 100°C und 4 Stunden Destillationszeit erreicht. Die Destillatreinheit liegt dann bei 97,2% bei einer Destillatmenge von 88%. Bei der Kugelrohrdestillation wurden die günstigsten Werte für das Destillat bei 110°C und 4 Stunden Destillationszeit erzielt. Hier liegt die Destillatreinheit bei 97,9% bei einer Destillatmenge von 83%.

Schwieriger gestaltete sich aufgrund der geringen Konzentration die Aufgabe, die oxygenierten Monoterpene sowie die Sesquiterpene bei den hierfür notwendigen höheren Temperaturen getrennt anzureichern.

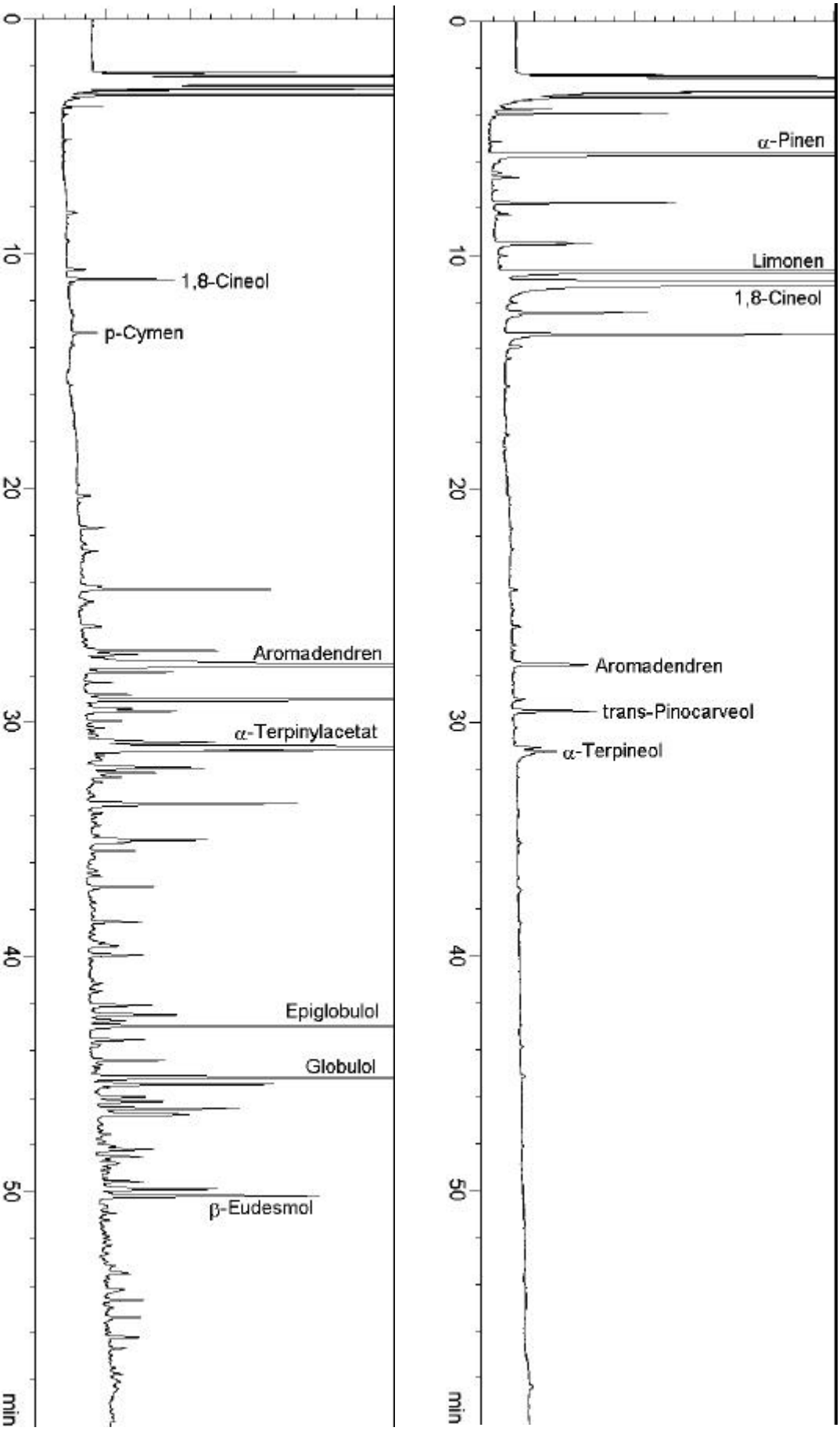


Abb. 56: Gaschromatogramme vom Destillat (oben) und Rückstand (unten) bei Kapillardestillation von Eukalyptusöl (DB-Wax-Kapillare) (nähere Erläuterungen im Text)

Eine Aufkonzentrierung der oxygenierten Monoterpene war dabei ebenfalls nur über den Destillationsrückstand möglich, denn im Destillat lag der Anteil dieser Gruppe unter der Anfangskonzentration von 4 bis 5%. Bei diesen Komponenten durfte auch nicht wie bei den noch höhersiedenden Sesquiterpenen bei möglichst hohen Temperaturen und langer Destillationszeit destilliert werden, sondern es mußten entsprechend ihrer Zwischenstellung in Bezug auf den Siedebereich optimale Destillationsparameter gefunden werden. Sind Temperatur und Destillationszeit zu hoch bzw. zu lang, treten auch diese oxygenierten Verbindungen zunehmend ins Destillat über, sind Temperatur und Zeit zu tief bzw. zu kurz, sinkt die Konzentration aufgrund der noch in relativ hohen Mengen anwesenden niedrigsiedenden Monoterpene. Die höchsten Konzentrationen oxygenierter Monoterpene bei gleichzeitig hoher Rückstandsmenge werden bei der Kapillardestillation bei 120°C und 2 Stunden Destillationszeit erreicht (Tab. 89 / Abb. 59). Hier liegt deren Konzentration bei 24%, bei einer Rückstandsmenge von 8%. Bei der Kugelrohrdestillation ergaben sich die günstigsten Werte ebenfalls bei 120°C (Tab. 92 / Abb. 62). Wurde 2 Stunden destilliert, lag eine Konzentration von 24% bei einer Rückstandsmenge von immerhin noch 15% vor. Nach insgesamt 3 Stunden Destillationszeit konnte die Konzentration zwar noch auf 28% gesteigert werden, die Rückstandsmenge sank dabei jedoch auf 10%. Letztgenannter Destillationstyp lieferte also die etwas günstigeren Werte in Bezug auf die oxygenierten Monoterpene.

Höhere Konzentrationen als bei den oxygenierten Monoterpenen ließen sich bei den Sesquiterpenen erzielen, die zu Destillationsbeginn zu etwa 5% vorlagen. Bei der Kapillardestillation ließen sie sich bei 140°C und 3 Stunden Destillationszeit auf eine Konzentration von 82%, bei einer Rückstandsmenge von 4% anreichern (Tab. 90 / Abb. 60). Bei der Kugelrohrdestillation wurden bei 120°C und 5 Stunden Destillationszeit immerhin 78% Sesquiterpene bei 2% Rückstand erhalten (Tab. 93 / Abb. 63). Da jedoch bei diesem Destillationstyp der Rückstand zu diesem Zeitpunkt fast eingetrocknet war, wäre es hier sicherlich geeigneter, die Destillation bereits nach 4 Stunden zu beenden. Zu diesem Zeitpunkt lag immerhin noch 9% Rückstand vor, der allerdings nur zu 62% aus Sesquiterpenen bestand[1]. Die Angaben über die Rückstandsmengen scheinen nicht sehr groß zu sein; es ist jedoch dabei zu beachten, daß die höhersiedenden Komponenten, die im Endeffekt den Rückstand hauptsächlich bilden, lediglich ca. 10% des Gesamtöles ausmachen und sich daher auch die Rückstandsmenge nur maximal in diesem Bereich bewegen kann.

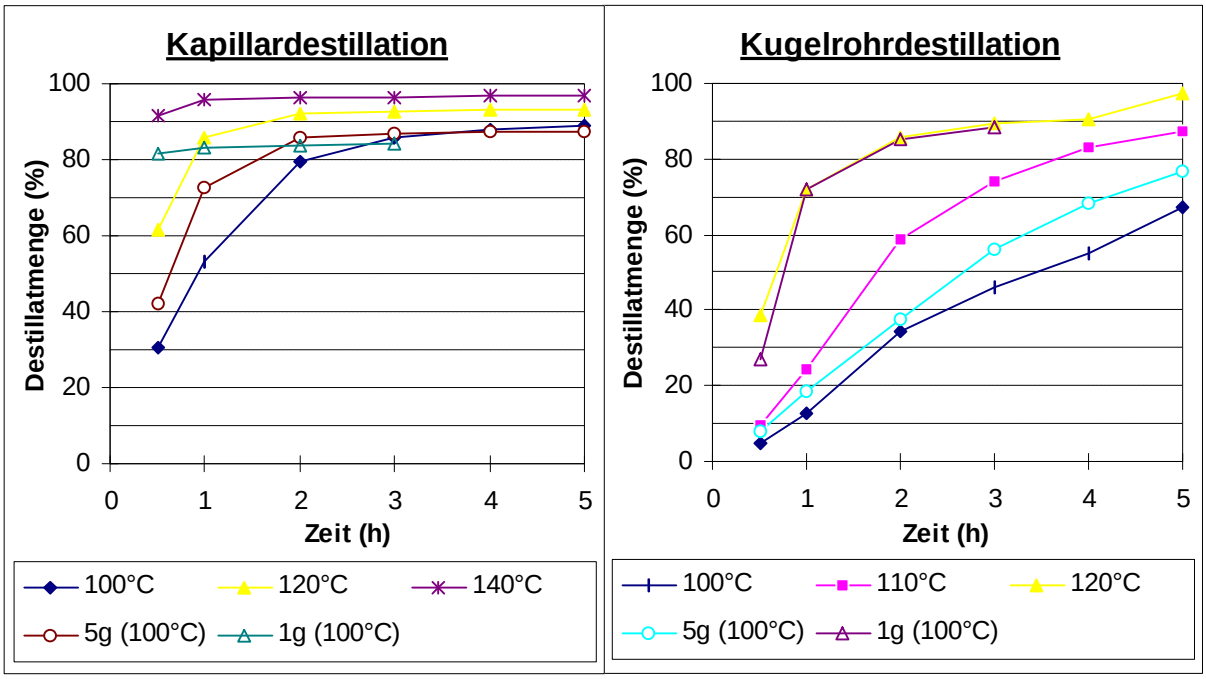
Relativ problemlos gestaltete sich somit die Gewinnung eines Destillats, das die Monoterpenkohlenwasserstoffe inkl. 1,8-Cineol in einer Konzentration von etwa 97% enthielt. Wird z.B. bei Einwaagen von ca. 10g mit dem Kapillardestillationsgerät bei 110°C 2 Stunden destilliert, bleibt dabei etwa ein Rückstand von 1g, der noch ca. 30% Monoterpenkohlenwasserstoffe inkl. 1,8-Cineol, 20% oxygenierte Monoterpene und 50% Sesquiterpene enthält. Bei solch einer prozentualen Zusammensetzung ist es durchaus möglich, auch die beiden höhersiedenden Gruppen getrennt anzureichern, so daß schließlich 3 Fraktionen des Eukalyptusöles erhalten werden. Diese Fraktionierung in 3 Gruppen ist jedoch erfolgreicher durchzuführen, wenn in einem Öl ähnliche Anteile der verschiedenen Gruppen vorliegen.

[1] Bei den Angaben zu den Sesquiterpenen ist allerdings darauf zu achten, daß diese Prozentzahlen auch die unbekannten Komponenten beinhalten, die in den Tabellen zur Ölzusammensetzung mit einer 2 in der Spalte der Stoffgruppen versehen wurden, die aber durchaus auch zu einer anderen Stoffgruppe gehören können.

Tab. 87 / Abb. 57: Destillatmengen bei Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) von Eukalyptusöl (%-Angaben in Bezug zur Einwaage)

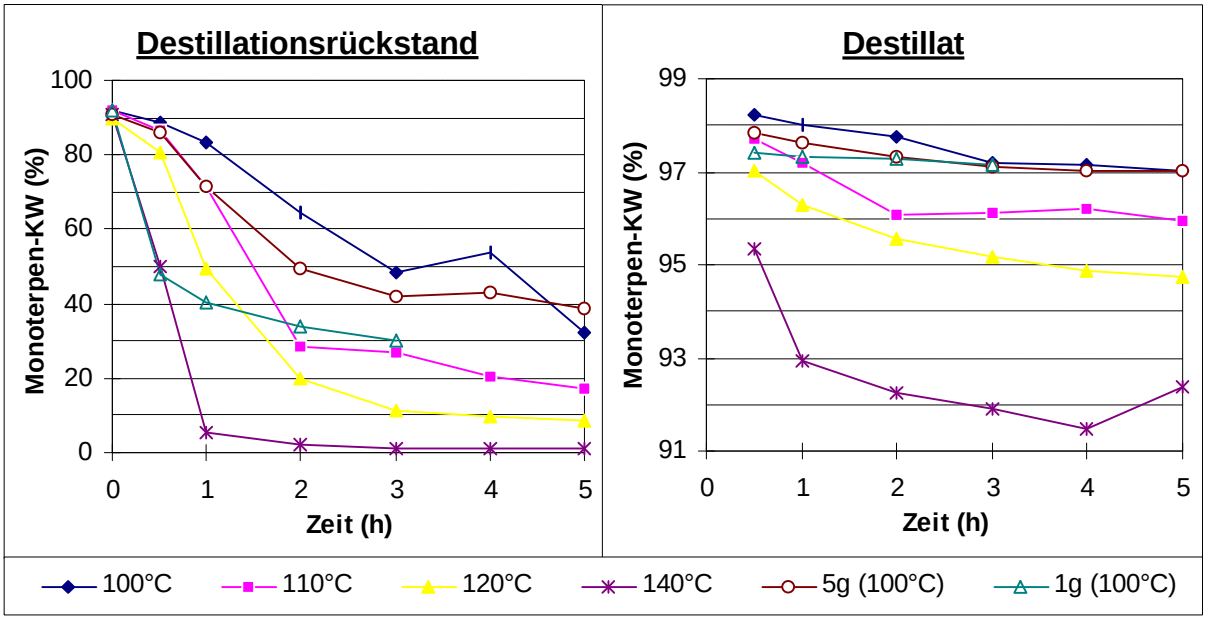
	Destillatmenge (A) (%)					
	½h	1h	2h	3h	4h	5h
100°C	31	53	80	86	88	89
110°C	47	76	90	91	91	92
120°C	62	86	92	93	93	93
130°C	83	94	94	95	95	95
140°C	91	96	96	96	97	97
5g (100°C)	42	72	86	87	87	87
1g (100°C)	82	83	84	84		

	Destillatmenge (B) (%)					
	½h	1h	2h	3h	4h	5h
100°C	5	13	34	46	55	67
110°C	10	24	59	74	83	87
120°C	39	72	85	90	91	98
5g (100°C)	8	18	37	56	68	77
1g (100°C)	27	72	85	88		



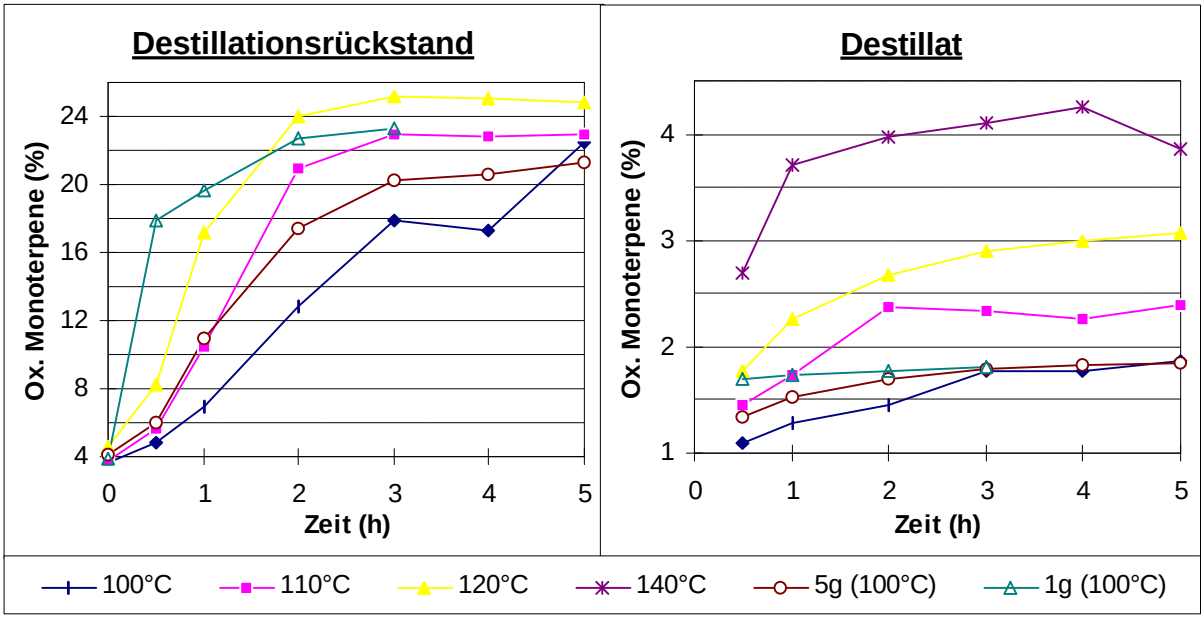
Tab. 88 / Abb. 58: Konzentration der Monoterpenkohlenwasserstoffe bei Kapillardestillation von Eukalyptusöl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
100°C	92	89	83	65	48	54	32	98	98	98	97	97	97
110°C	92	87	72	29	27	20	17	98	97	96	96	96	96
120°C	90	81	50	20	11	10	9	97	96	96	95	95	95
130°C	91	60	13	5	4	3	3	96	93	93	93	93	93
140°C	91	50	5	2	1	1	1	95	93	92	92	91	92
5g (100°C)	91	86	72	49	42	43	39	98	98	97	97	97	97
1g (100°C)	92	48	41	34	30			97	97	97	97		



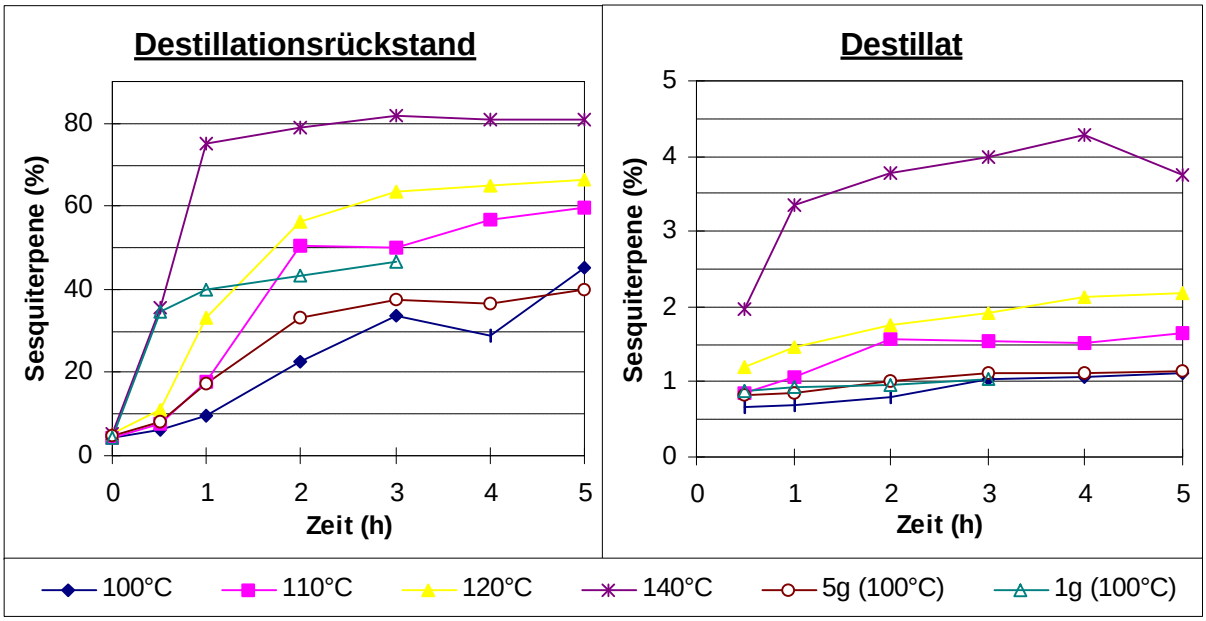
Tab. 89 / Abb. 59: Konzentration der oxygenierten Monoterpene bei Kapillardestillation von Eukalyptusöl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
100°C	4	5	7	13	18	17	22	1	1	1	2	2	2
110°C	4	6	11	21	23	23	23	1	2	2	2	2	2
120°C	5	8	17	24	25	25	25	2	2	3	3	3	3
130°C	5	13	23	22	22	22	22	3	4	4	4	4	4
140°C	4	15	19	19	17	18	18	3	4	4	4	4	4
5g (100°C)	4	6	11	17	20	21	21	1	2	2	2	2	2
1g (100°C)	4	18	20	23	23			2	2	2	2		



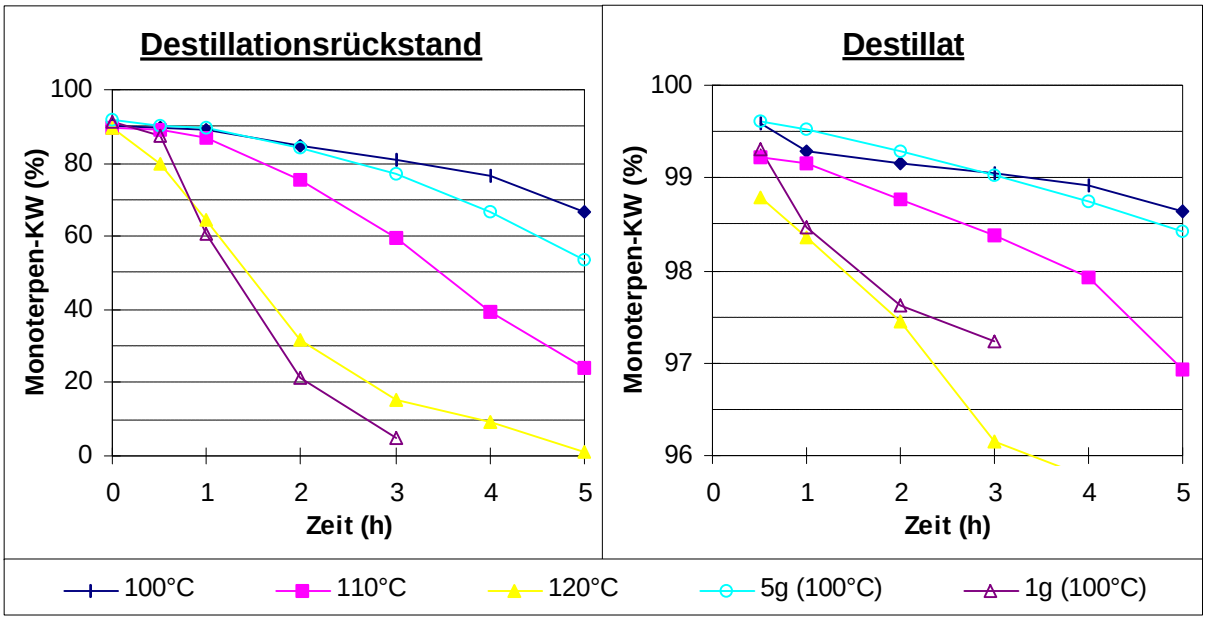
Tab. 90 / Abb. 60: Konzentration der Sesquiterpene bei Kapillardestillation von Eukalyptusöl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
100°C	4	6	10	22	34	29	45	1	1	1	1	1	1
110°C	4	8	18	50	50	57	60	1	1	2	2	2	2
120°C	5	11	33	56	63	65	67	1	1	2	2	2	2
130°C	5	27	64	73	74	75	76	2	3	3	3	3	3
140°C	5	36	75	79	82	81	81	2	3	4	4	4	4
5g (100°C)	5	8	17	33	38	36	40	1	1	1	1	1	1
1g (100°C)	4	34	40	43	47			1	1	1	1		



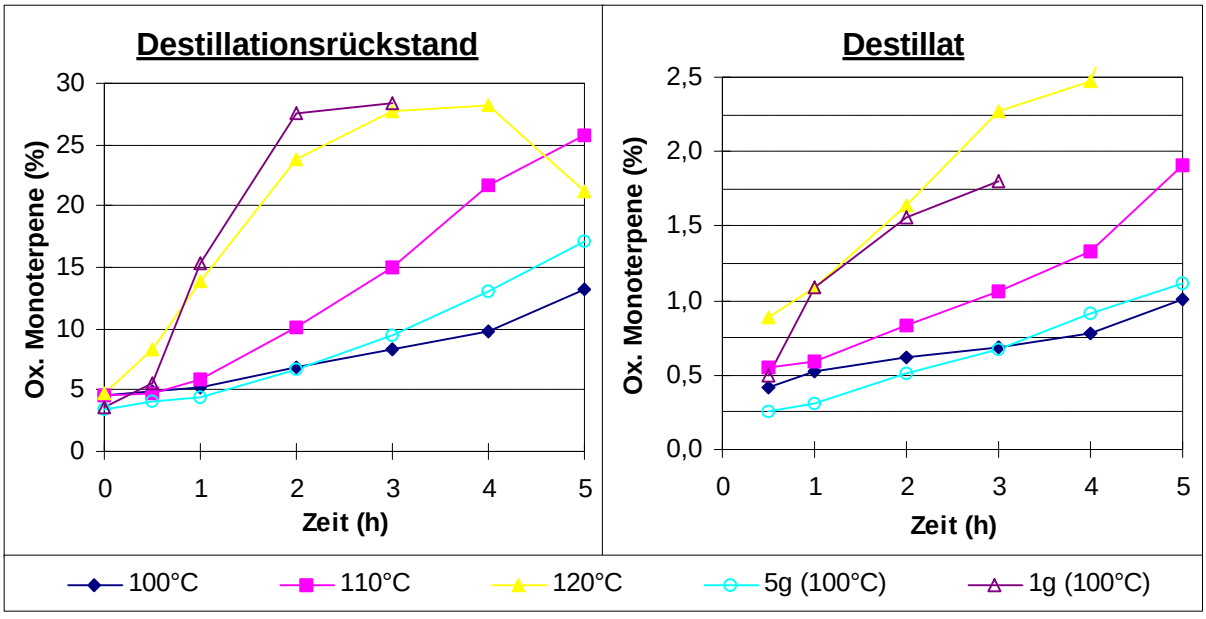
Tab. 91 / Abb. 61: Konzentration der Monoterpenkohlenwasserstoffe bei Kugelrohrdestillation von Eukalyptusöl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
100°C	90	90	89	85	81	76	67	100	99	99	99	99	99
110°C	90	89	87	75	60	39	24	99	99	99	98	98	97
120°C	90	80	64	32	15	9	1	99	98	97	96	96	91
5g (100°C)	92	90	89	84	77	67	53	100	100	99	99	99	98
1g (100°C)	91	88	61	21	5			99	98	98	97		



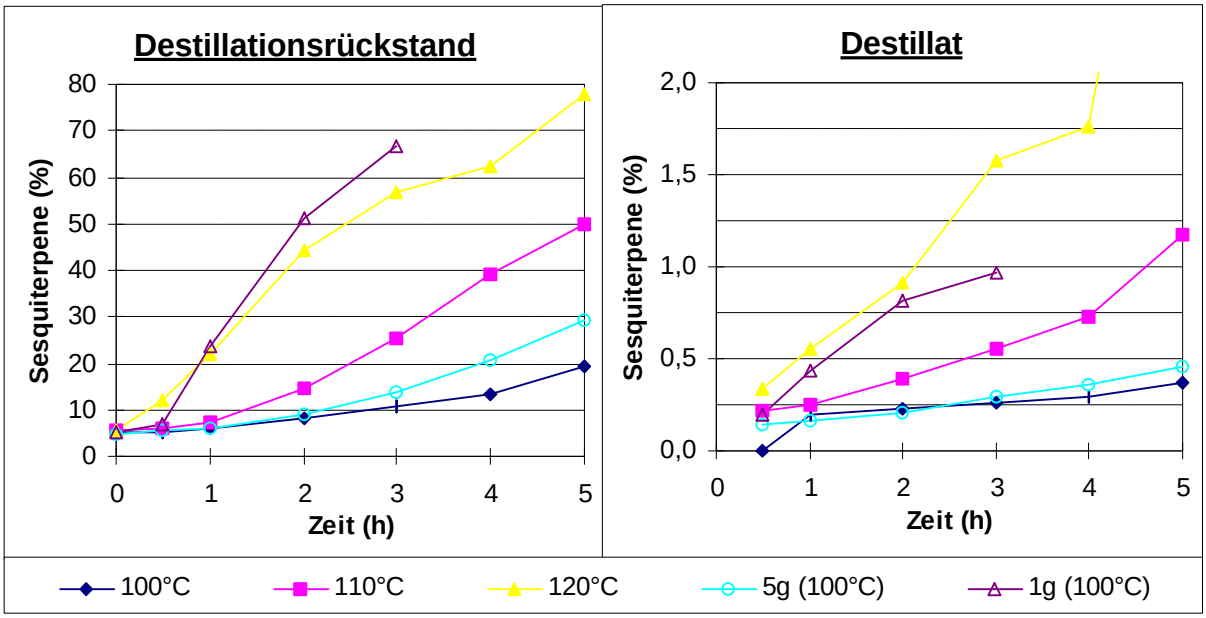
Tab. 92 / Abb. 62: Konzentration der oxygenierten Monoterpene bei Kugelrohr-destillation von Eukalyptusöl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
100°C	5	5	5	7	8	10	13	0	1	1	1	1	1
110°C	5	5	6	10	15	22	26	1	1	1	1	1	2
120°C	5	8	14	24	28	28	21	1	1	2	2	2	4
5g (100°C)	3	4	4	7	9	13	17	0	0	1	1	1	1
1g (100°C)	4	5	15	28	28			0	1	2	2		



Tab. 93 / Abb. 63: Konzentration der Sesquiterpene bei Kugelrohrdestillation von Eukalyptusöl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
100°C	5	5	6	8	11	13	19	0,0	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4
110°C	6	6	7	15	25	39	50	0,2	0,2	0,4	0,6	0,7	1,2
120°C	6	12	22	44	57	62	78	0,3	0,6	0,9	1,6	1,8	4,5
5g (100°C)	5	6	6	9	14	20	29	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5
1g (100°C)	5	7	24	51	67			0,2	0,4	0,8	1,0		



2.5.7. Zimtöl

2.5.7.1. Beschreibung von Zimtöl

Zimtöl (Oleum Cinnamomi zeylanici, Ceylon-Zimtöl) ist das ätherische Öl, das durch Destillation aus Abfällen und Bruch der Rinde des Ceylon-Zimtbaums (Cinnamomum zeylanicum, Fam. Lauraceae) gewonnen wird. Es ist ein hellgelbes Öl von würzigem Geschmack mit einer Dichte von 1,018 bis 1,035.
Zimtrinde enthält 0,8 bis 1,4% ätherisches Öl (mind. 1,2%) mit 60-75% Zimtaldehyd, 4-10% Phenolen (hauptsächlich Eugenol), Benzaldehyd, ferner Terpenkohlenwasserstoffe und wenig Ketonen, Alkoholen sowie Estern [LAWRENCE, SHU, 1993; BOUZID et al., 1997]. Niedriger Zimtaldehyd- und hoher Eugenol-Gehalt weisen auf Verfälschung mit Zimtblätteröl hin [DE MEDICI et al., 1992], während ein Zimtaldehyd-Gehalt über 76% auf eine Verfälschung mit Cassia-Zimtöl hindeutet. Das Öl wird außerdem als durch Luft leicht oxidierbar beschrieben [GILDEMEISTER, HOFFMANN, 1956].
Zimtrinde ist Bestandteil von Stomachika und dient als Aromastoff für galenische Zubereitungen. Das Zimtöl findet Anwendung als Aromatikum und Geschmackskorrigens, zu Mundwässern, Likören usw.

2.5.7.2. Zusammensetzung des verwendeten Zimtöles

Im Gaschromatogramm des verwendeten Zimtöles (Abb. 64) lassen sich insgesamt 3 Komponentengruppen erkennen. Die erste Gruppe reicht bis zur Elution des Terpinolens nach 15 Minuten und umfaßt Monoterpenkohlenwasserstoffe mit einem Anteil am Öl von 5 bis 6%. Hauptvertreter sind Limonen (2,5%) und p-Cymen (1,1%). Die zweite Gruppe besteht in erster Linie aus Sesquiterpenkohlenwasserstoffen und oxygenierten Monoterpenen. Sie beginnt mit der Elution von α-Copaen nach etwa 22 Minuten, reicht etwa bis α-Terpineol nach etwa 32 Minuten und macht einen Anteil am Öl von etwa 8 bis 9% aus. Der weitaus höchste Anteil mit etwa 83% wird jedoch von Komponenten der dritten Gruppe gestellt, bei denen es sich um Phenylpropanderivate handelt und die mit der Elution des Zimtaldehyds (ca. 60%) nach etwa 44 Minuten beginnt. Weitere Vertreter dieser Gruppe mit einem Gehalt über 1% sind Eugenol (17,5%), Cinnamylacetat (3,7%) und Benzylbenzoat (1,6%).
Für die bestehende Aufgabe der destillativen Fraktionierung ist es jedoch zweckmäßiger zumindest zunächst eine Einteilung in Phenylpropane (83%), Monoterpene (10%), Sesquiterpene (4%) und sonstige Verbindungen (4%) vorzunehmen. Am Ende der beiden Tab. 94 und 95 zur Ölzusammensetzung sind zwar diese 4 Substanzgruppen separat aufgeführt, insgesamt mußte jedoch festgestellt werden, daß auch beim Zimtöl nur eine Trennung in eine niedrigsiedende Fraktion, die fast ausschließlich aus Monoterpenen besteht, und eine höhersiedende Fraktion, die die Sesquiterpene, Phenylpropane und die meisten unbekannten Komponenten umfaßt, möglich ist. Zu den Monoterpenen werden bei den Darstellungen der Gesamtergebnisse einerseits noch diejenigen unbekannten Komponenten gezählt, deren Retentionszeit auf der verwendeten DB-Wax-Kapillare unter 20 Minuten liegt, und andererseits noch Benzaldehyd, das zwar kein Monoterpen ist, jedoch mit einem normalen Siedepunkt von 179°C noch zur niedrigsiedenden Fraktion gezählt werden muß.

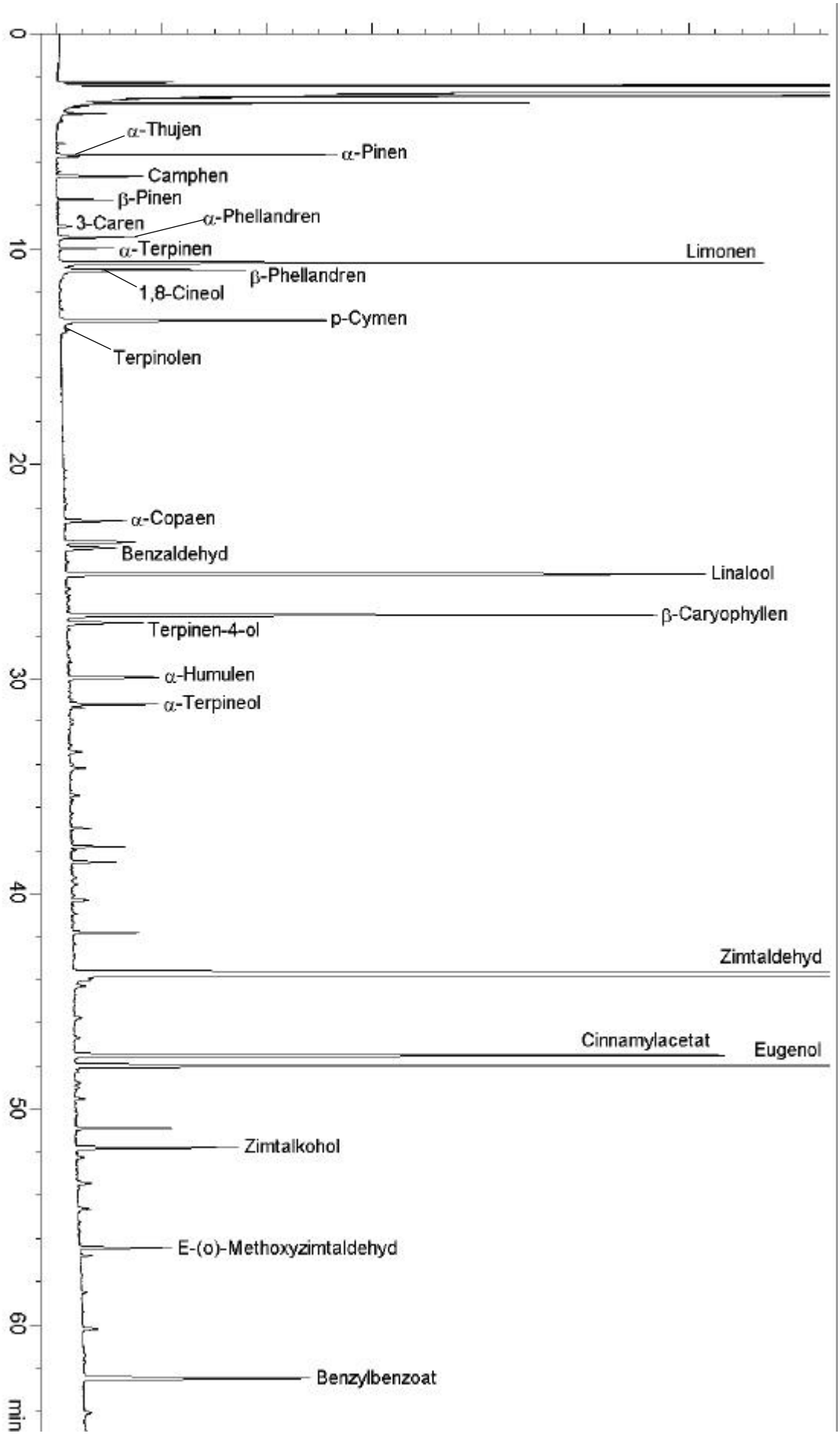


Abb. 64: Gaschromatogramm des für die Vakuumdestillationen verwendeten Zimtöles (DB-Wax-Kapillare)

Tab. 94: Zusammensetzung der Destillate von Zimtöl (Kapillardestillation bei 120°C und 55-60 mbar)

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-klasse	Sdp. (°C)	Konzentration (%)						
					0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
1	5,71	α-Pinen	1a	156	0,5	7,7	7,4	7,6	7,5	7,4	7,2
2	5,77	α-Thujen	1a	151	0,2	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
3	6,48		1			0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
4	6,69	Camphen	1a	161		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4
5	7,78	β-Pinen	1a	164	0,1	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
6	9,01	3-Caren	1a	169		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
7	9,54	α-Phellandren	1a	176	0,3	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,5
8	10,03	α-Terpinen	1a	174	0,2	1,7	1,7	1,8	1,7	1,7	1,7
9	10,80	Limonen	1a	176	2,5	22,9	22,8	23,3	23,2	22,9	22,7
10	11,08	β-Phellandren	1a	179	0,7	5,8	5,8	5,9	5,9	5,8	5,8
11	11,15	1,8-Cineol	1b	177	0,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1
12	12,86					0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
13	13,43	p-Cymen	1a	177	1,1	9,2	9,1	9,2	9,1	9,2	9,0
14	13,82	Terpinolen	1a	184		0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
15	13,92					0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
16	22,69	α-Copaen	2a	249	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
17	23,67		2		0,4	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
18	23,91	Benzaldehyd	4	179	0,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
19	25,18	Linalool	1f	198	3,0	8,7	8,8	9,0	9,0	9,1	9,1
20	27,10	β-Caryophyllen	2a	256	3,0	3,4	3,5	3,4	3,5	3,6	3,6
21	27,42	Terpinen-4-ol	1f	213	0,4	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
22	29,99	α-Humulen	2a	265	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
23	31,27	α-Terpineol	1f	219	0,4	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6
24	31,44					0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
25	37,89				0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
26	38,60				0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
27	41,89				0,3						
28	43,81	Zimtaldehyd	3d	252	60,0	20,7	20,8	20,5	20,7	21,0	21,3
29	47,60	Cinnamylacetat	3e	262	3,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
30	48,07	Eugenol	3b,f	254	17,6	4,6	4,6	4,4	4,5	4,6	4,7
31	50,98				0,5						
32	51,87	Zimtalkohol	3f	258	0,9	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
33	56,53	(E)-o-MOZA[1]	3b,d	295	0,5						
34	62,61	Benzylbenzoat	4	324	1,6						
		Monoterpene			9,6	66,4	66,1	66,9	66,6	66,0	65,4
		Sesquiterpene			3,8	4,3	4,4	4,3	4,4	4,5	4,6
		Phenylpropane			82,8	26,0	26,2	25,7	25,9	26,4	26,8
		Sonstige			3,8	3,3	3,3	3,1	3,1	3,1	3,1

[1] (E)-o-MOZA = (E)-o-Methoxyzimtaldehyd

Tab. 95: Zusammensetzung der Destillationsrückstände von Zimtöl (Kapillardestillation bei 160°C und 55-60 mbar)

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-klasse	Sdp. (°C)	Konzentration (%)						
					0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
1	5,72	α-Pinen	1a	156	0,5	0,2	0,1				
2	6,72	Camphen	1a	161	0,2	0,1					
3	7,81	β-Pinen	1a	164	0,1	0,1					
4	9,59	α-Phellandren	1a	176	0,2	0,1					
5	10,08	α-Terpinen	1a	174	0,2	0,1					
6	10,77	Limonen	1a	176	2,5	1,7	0,4	0,1			
7	11,10	β-Phellandren	1a	179	0,6	0,3	0,1				
8	11,18	1,8-Cineol	1b	177	0,1						
9	13,47	p-Cymen	1a	177	1,1	0,8	0,2				
10	22,78	α-Copaen	2a	249	0,3	0,4	0,2	0,1			
11	23,76				0,4	0,4	0,2	0,1			
12	24,04	Benzaldehyd		179	0,4	0,3	0,1				
13	25,26	Linalool	1f	198	3,1	3,5	1,4	0,7	0,4	0,3	0,2
14	27,18	β-Caryophyllen	2a	256	3,0	3,8	2,2	1,7	1,4	1,4	1,2
15	27,52	Terpinen-4-ol	1f	213	0,4	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	
16	30,09	α-Humulen	2a	265	0,5	0,6	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3
17	31,37	α-Terpineol	1f	219	0,4	0,6	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1
18	37,13				0,3	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
19	37,98				0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4
20	40,39				0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
21	43,97	Zimtaldehyd	3d	252	60,3	62,4	64,7	64,9	65,3	64,9	64,6
22	47,67	Cinnamylacetat	3e	262	3,7	3,2	4,4	4,9	5,0	5,3	5,4
23	48,16	Eugenol	3b,f	254	17,5	17,1	19,2	20,1	20,2	20,3	20,5
24	51,05				0,5	0,4	0,6	0,7	0,8	0,8	0,8
25	51,94	Zimtalkohol	3f	258	0,9	0,8	1,0	1,1	1,1	1,0	1,1
26	53,55							0,1	0,1	0,1	0,1
28	54,72							0,1	0,1	0,1	0,1
27	54,73						0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
29	56,60	(E)-o-MOZA[1]	3b,d	295	0,5	0,4	0,7	0,8	0,9	0,9	1,0
30	56,89						0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
31	60,31						0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
32	62,69	Benzylbenzoat	4	324	1,7	1,2	2,2	2,6	2,9	3,0	3,2
		Monoterpene			9,6	8,1	2,7	1,1	0,6	0,5	0,3
		Sesquiterpene			3,8	4,8	2,8	2,2	1,7	1,7	1,5
		Phenylpropane			82,9	83,9	90,0	91,7	92,4	92,3	92,6
		Sonstige			3,8	3,3	4,5	5,0	5,3	5,4	5,7

[1] (E)-o-MOZA = (E)-o-Methoxyzimtaldehyd

2.5.7.3. Destillatmengen sowie Monoterpenkonzentration im Destillat und Destillationsrückstand von Zimtöl

Zimtöl wurde bei einem Druck von 55-60mbar mit dem Kapillardestillationsgerät und Einwaage von 10,0g bei 120, 130, 140, 150 und 160°C, sowie mit Einwaagen von 5,0 und 1,0g bei 160°C destilliert. Unter gleichem Druck erfolgten die Kugelrohrdestillationen mit Einwaage von 10,0g bei 140, 150, 160, 170 und 180°C, sowie mit Einwaagen von 5,0 und 1,0g bei 160°C.
Trotz der beschriebenen leicht eintretenden Oxidation des Öles durch Luftsauerstoff war auch beim Zimtöl während der mit einem Öl durchgeführten 6 bis 7 Destillationen keine signifikante Veränderung in der Zusammensetzung zu verzeichnen.

Das Zimtöl wurde als Beispiel für ein Öl herangezogen, das aus einem relativ hohen Anteil Phenylpropanen (ca. 83%) besteht. Da die Siedepunkte dieser Gruppe jedoch in etwa in dem gleichen Bereich liegen wie die der Sesquiterpene und auch die meisten unbekannten Komponenten des Zimtöles zur höhersiedenden Fraktion gehören, lassen sich diese Substanzgruppen unter den vorliegenden Destillationsparametern nicht voneinander trennen. Eine Trennung erfolgte lediglich zwischen diesen Komponentengruppen und den Monoterpenen, die ca. 10% des Gesamtöles ausmachen. So läßt sich die Destillation des Zimtöles am ehesten mit der des Ingweröles vergleichen, bei dem die Monoterpene jedoch einen Anteil von 18% ausmachten. Entsprechend dem geringeren Monoterpenanteil im Zimtöl sind bei gleichen Destillationsparametern im Vergleich mit dem Ingweröl die Destillatmengen geringer, bei gleichzeitig unreinerem Destillat (Tab. 96 / Abb. 66). Der Destillationsrückstand weist hingegen eine höhere Reinheit auf. Auffällig ist jedoch, daß bei der Kugelrohrdestillation das Destillat beim Zimtöl während der ersten Stunde Destillation eine höhere Reinheit aufweist als das des Ingweröles.

Die maximal erreichte Trennung der Monoterpene von den höhersiedenden Verbindungen durch Kapillardestillation zeigt die Abb. 65. Im oberen Chromatogramm ist die Zusammensetzung des Kapillardestillats nach halbstündiger Destillation bei der niedrigsten eingesetzten Temperatur von 120°C dargestellt. Der Monoterpenanteil liegt hier bei 66%. Das untere Chromatogramm zeigt die Zusammensetzung des Rückstandes nach 5stündiger Destillation bei der höchsten eingesetzten Temperatur von 160°C. In diesem Chromatogramm sind die Monoterpene nahezu komplett eliminiert.

In den ersten 1 bis 2 Stunden sind die Werte bezüglich des Destillats bei der Kugelrohrdestillation etwas günstiger. So wird hier z.B. bei 160°C und 1 Stunde Destillation ein Destillat erhalten, das 7% Destillatmenge bei einem Monoterpenanteil von 70% ausmacht (Tab. 98 / Abb. 68). Demgegenüber erhält man bei der Kapillardestillation bei 130°C und 1 Stunde Destillationszeit ein Destillat, das 8% der Einwaage ausmacht, bei einem Monoterpenanteil von 61% (Tab. 97 / Abb. 67). Vorteil der Kapillardestillation ist jedoch, das die Werte für den Monoterpenanteil über die gesamte Destillationszeit von 5 Stunden wiederum relativ konstant bleiben, während gleichzeitig die Destillatmenge weiter leicht ansteigt. Bei der Kugelrohrdestillation wird hingegen das Destillat bei gleichzeitig stärkerer Zunahme der Destillatmenge mehr und mehr mit der höhersiedenden Fraktion verunreinigt.

Bei den jeweils höchsten eingesetzten Destillationstemperaturen sollte der Rückstand im Laufe der Destillation dementsprechend nahezu monoterpenfrei sein. Bei

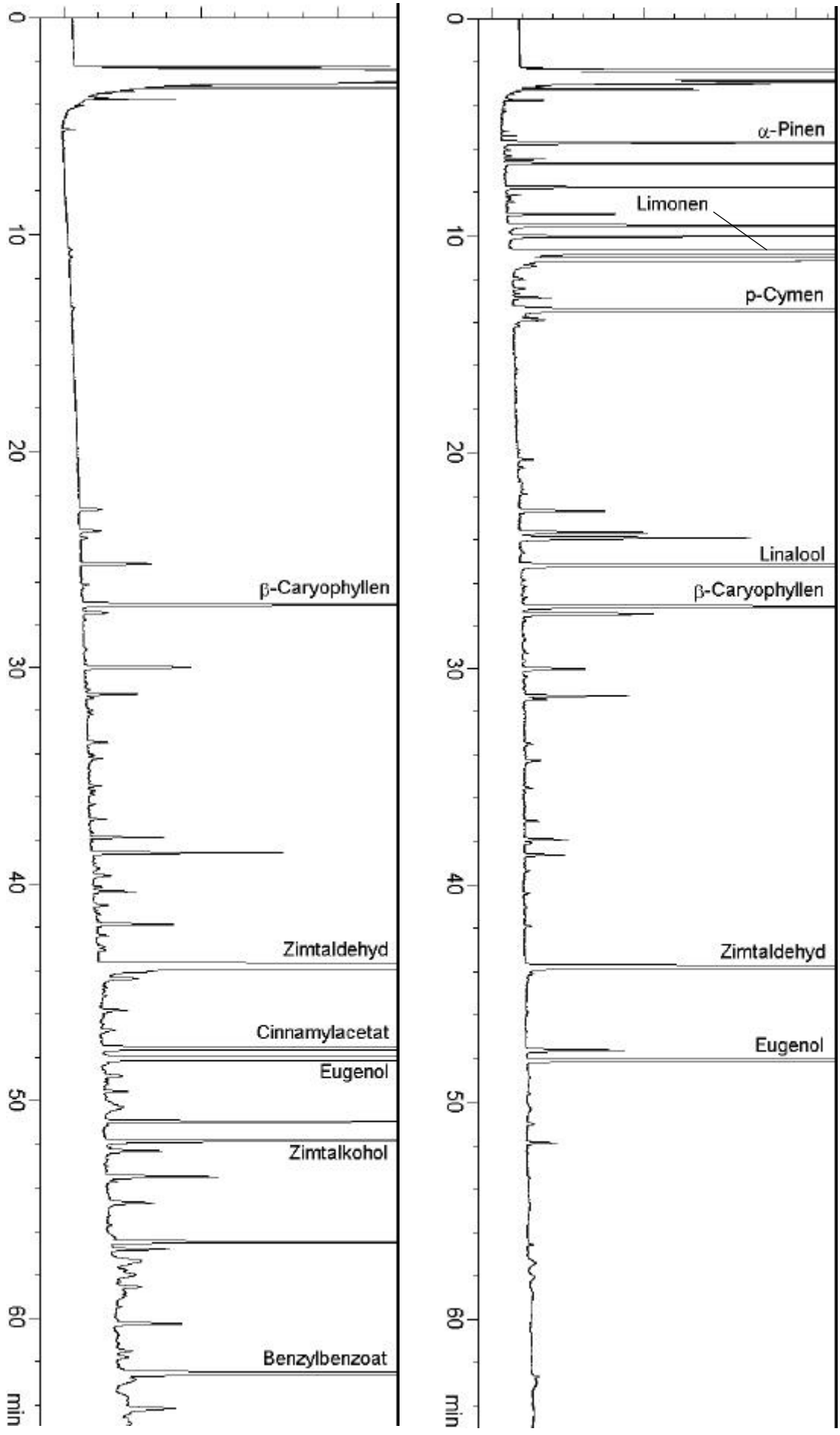


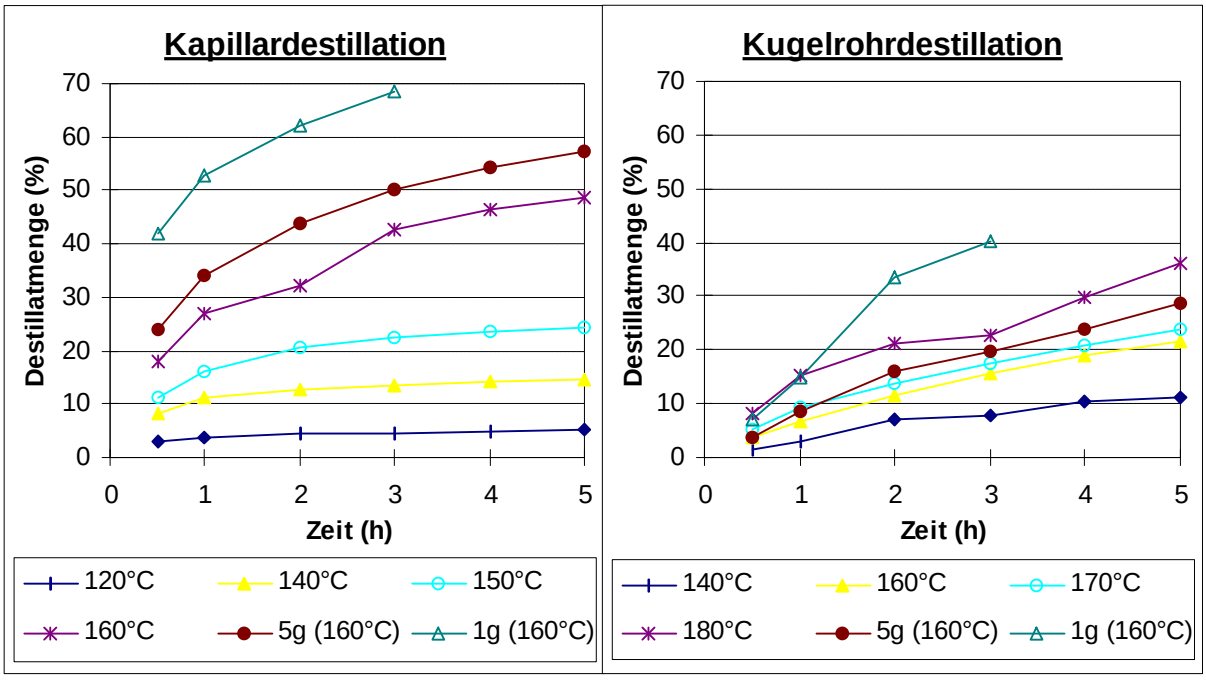
Abb. 65: Gaschromatogramme vom Destillat (oben) und Rückstand (unten) bei Kapillardestillation von Zimtöl (DB-Wax-Kapillare) (nähere Erläuterungen im Text)

der Kapillardestillation ist dieser Zustand bei 160°C und 10-g-Einwaage nach 5 Stunden, bei 5-g-Einwaage nach 3 Stunden und bei 1-g-Einwaage bereits nach 1 Stunde erreicht, d.h. auch beim Zimtöl hat die Verkleinerung der Einwaage den gleichen Effekt auf Destillatmenge und -reinheit wie eine Temperaturerhöhung. Bei der Kugelrohrdestillation liegt dieser Zustand bei 170°C und 10-g-Einwaage etwa nach 3 Stunden vor. Der Wert verbleibt hier bei 1% Monoterpenen, was durch die relativ hochsiedenden oxygenierten Monoterpene Linalool, Terpinien-4-ol und α-Terpineol bedingt wird. Nach unten wurde die Destillationstemperatur limitiert durch die Destillatmenge, die trotz des geringen Monoterpenanteils zumindest noch in etwa 5% ergeben sollte.

Tab. 96 / Abb. 66: Destillatmengen bei Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) von Zimtöl (%-Angaben in Bezug zur Einwaage)

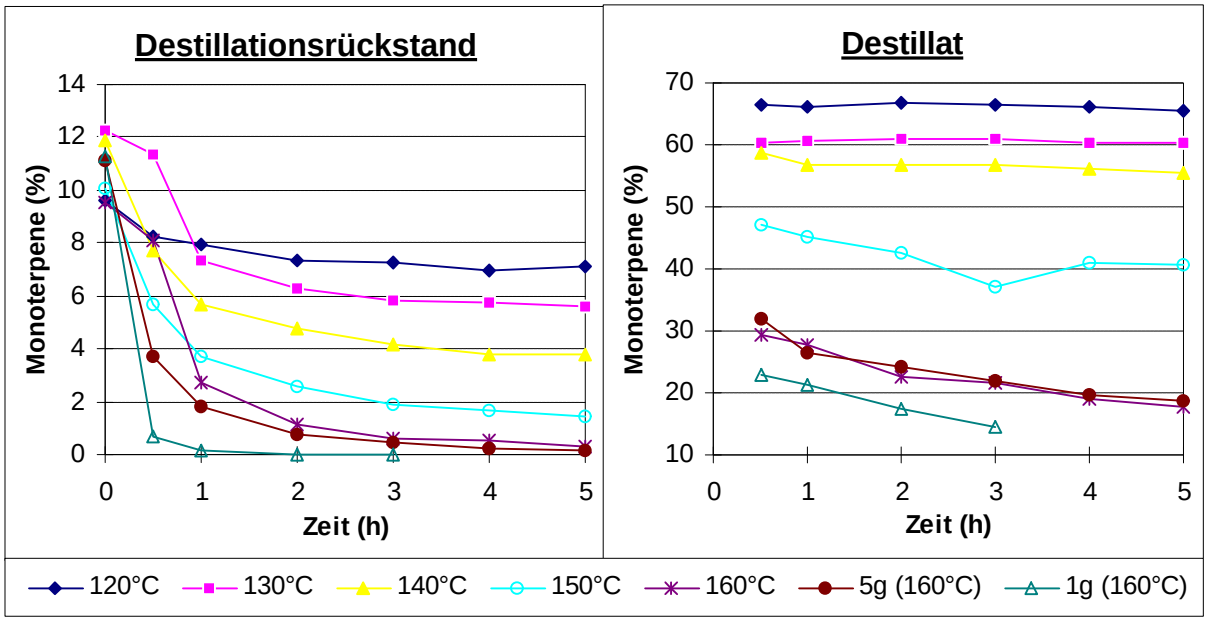
	Destillatmenge (A) (%)					
	½h	1h	2h	3h	4h	5h
120°C	3	4	4	5	5	5
130°C	6	8	10	10	10	10
140°C	8	11	13	14	14	15
150°C	11	16	20	22	24	24
160°C	18	27	32	43	47	49
5g (160°C)	24	34	44	50	54	57
1g (160°C)	42	53	62	68		

	Destillatmenge (B) (%)					
	½h	1h	2h	3h	4h	5h
140°C	1	3	7	8	10	11
150°C	2	5	8	9	10	12
160°C	4	7	12	15	19	22
170°C	5	9	14	18	21	24
180°C	8	15	21	23	30	36
5g (160°C)	4	9	16	20	24	29
1g (160°C)	7	15	33	40		



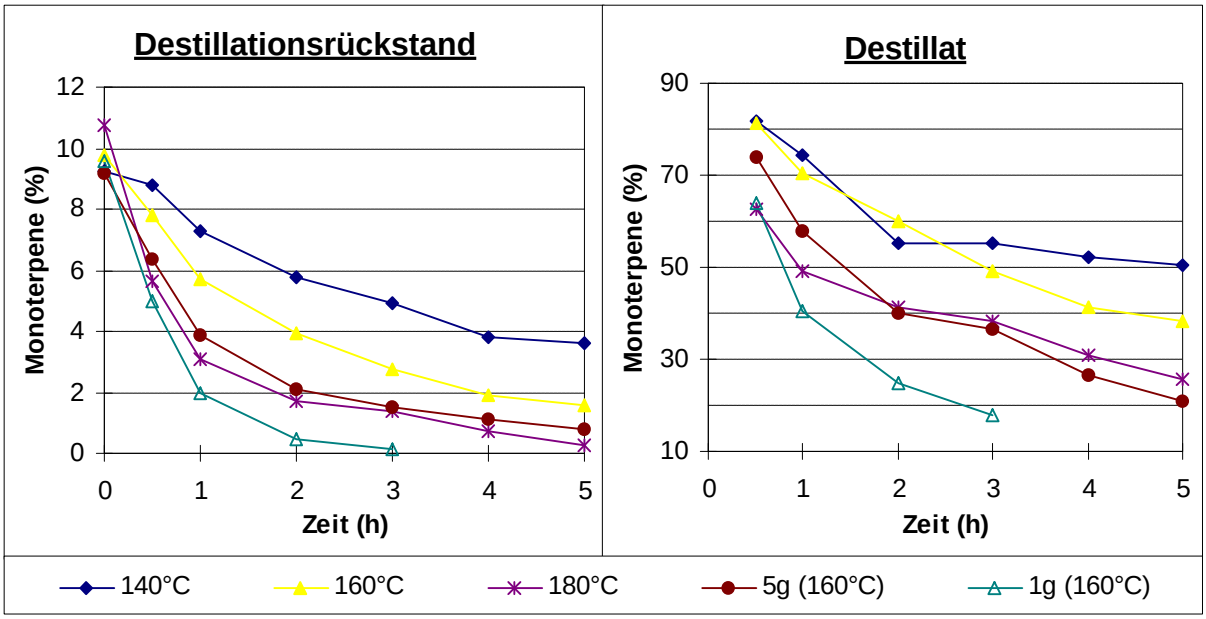
Tab. 97 / Abb. 67: Konzentration der Monoterpene bei Kapillardestillation von Zimtöl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
120°C	10	8	8	7	7	7	7	66	66	67	67	66	65
130°C	12	11	7	6	6	6	6	60	61	61	61	60	60
140°C	12	8	6	5	4	4	4	59	57	57	57	56	55
150°C	10	6	4	3	2	2	1	47	45	43	37	41	41
160°C	10	8	3	1	1	1	0	29	28	23	22	19	18
5g (160°C)	11	4	2	1	0	0	0	32	27	24	22	20	19
1g (160°C)	11	1	0	0	0			23	21	18	15		



Tab. 98 / Abb. 68: Konzentration der Monoterpene bei Kugelrohrdestillation von Zimtöl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
140°C	9	9	7	6	5	4	4	82	74	55	55	52	51
150°C	10	9	7	5	4	4	3	84	67	61	61	56	54
160°C	10	8	6	4	3	2	2	81	70	60	49	41	38
170°C	10	6	4	2	1	1	1	77	66	54	44	40	35
180°C	11	6	3	2	1	1	0	63	49	41	38	31	26
5g (160°C)	9	6	4	2	1	1	1	74	58	40	37	27	21
1g (160°C)	10	5	2	0	0			64	40	25	18		


Destillationsrückstand
Monoterpene (%)
12
10
8
6
4
2
0
0
1
2
3
4
5
Zeit (h)
Destillat
Monoterpene (%)
90
70
50
30
10
0
1
2
3
4
5
Zeit (h)
140°C
160°C
180°C
5g (160°C)
1g (160°C)

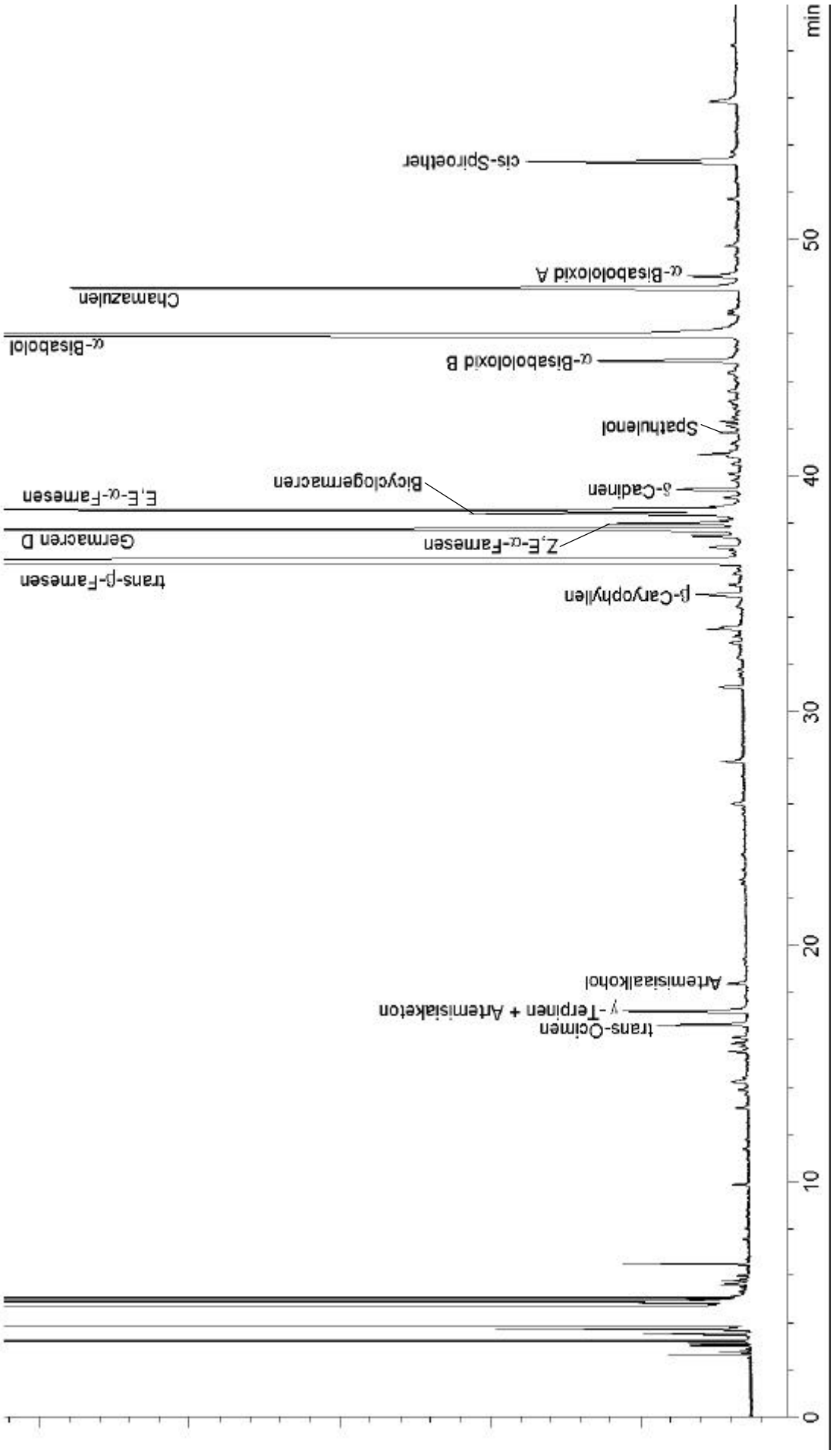
2.5.8. Kamillenöl

2.5.8.1. Beschreibung von Kamillenöl

Kamillenöl (Oleum Chamomillae) ist das ätherische Öl aus den Blütenköpfchen von Matricaria chamomilla (syn. Chamomilla recutita) (Fam. Asteraceae). Es handelt sich um ein dickflüssiges, tiefblaues Öl, das unter dem Einfluß von Licht und Luft allmählich in Grün und Braun übergeht. Es hat einen bitterwürzigen Geschmack und eine Dichte von 0,922 bis 0,956.
Der charakteristische blaue Farbstoff des Öles ist das Chamazulen, das bei der Wasserdampfdestillation aus dem Sesquiterpenlacton Matricin (ein Proazulen) durch Verseifung, Dehydratisierung und Decarboxylierung entsteht. Weitere Bestandteile sind der monocyclische tertiäre Sesquiterpenalkohol (-)-α-Bisabolol (bis zu 50%), sowie dessen Oxidationsprodukte Bisabololoxid A, B und C und Bisabolonoxid. Quantitativ bedeutsam sind ferner die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe α- und β-Farnesen sowie die (E)- und (weniger) die (Z)-Formen eines als En-In-Dicycloether (syn. Spiroether) bezeichneten Polyins. Durch GC/MS wurden zudem die in geringen Mengen vorliegenden Monoterpenkohlenwasserstoffe γ-Terpinen und 3-Caren, sowie die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe α-Cubeben, α-Muurolen und Calamemen nachgewiesen [MOTL, 1979]. Da echtes Kamillenöl höchstens Spuren an Monoterpenen enthält, handelt es sich bei Vorliegen höherer Monoterpenkonzentrationen meist um Verschnitte von Kamillenöl mit anderen ätherischen Ölen [DAB 10 KOMMENTAR]. Eine karmesinrote Verbindung wurde als Chamaviolin identifiziert [MOTL, 1983].
Bei der Betrachtung von Gehalt und Zusammensetzung des Kamillenöles ist zu berücksichtigen, daß diese nicht nur von genetischen oder ökologischen Faktoren abhängig, sondern multifaktoriell beeinflußbar ist [SCHILCHER, 1987]. Hierunter fällt auch die von Schilcher beschriebene Bisabololoxidzunahme während der Drogentrocknung [SCHILCHER, 1985]. Bei den Farnesenisomeren trans-β- und trans-α-Farnesen tritt in den meisten Herkünften das trans-β-Farnesen als Hauptkomponente, das α-Farnesen dagegen nur als Begleitsubstanz auf [LEMBERCOVICS, 1979]. Von den beiden aufgefundenen Spiroether-Isomeren ist der cis-Spiroether mengenmäßig bei den meisten Herkünften die bedeutendere Komponente [BOHLMANN et al., 1961].
Die neben dem ätherischen Öl vorkommenden nichtflüchtigen Inhaltsstoffe der Kamillenblüten sind zahlreiche Flavonoide (z.B. Patuletin, Quercetrin), Cumarine (z.B. Herniarin, Umbelliferon) und Schleim.
Kamillenöl wird angewendet als Antiphlogistikum bei Verbrennungen, Wunden und Furunkeln sowie innerlich bei Erkrankungen des Magen-Darm-Kanals als Spasmolytikum, sowie bei Gastritis und Enteritis.

2.5.8.2. Zusammensetzung des verwendeten Kamillenöles

Wie die vorhergehende allgemeine Beschreibung des Kamillenöles zeigt, weicht dessen Zusammensetzung sehr von denen der zuvor destillierten Öle ab. Die Zusammensetzung des für die Destillationen verwendeten Kamillenöles (Abb. 69) ent spricht weitgehend der folgenden Beschreibung:



ndeten Kamillenöles (DB5-Kapillare)

- kaum Vorliegen von Monoterpenen (nur ca. 2%),
- hoher Anteil hochsiedender Sesquiterpenkohlenwasserstoffe (ca. 63%), insbesondere trans-β-Farnesen (ca. 45%),
- hoher Anteil (ca. 35%) sehr hochsiedender Komponenten (ab 278°C), insbesondere oxygenierte Sesquiterpene.

In den folgenden beiden Tab. 99 und 100 sind zwar nicht sehr viele Komponenten benannt, diese machen jedoch insgesamt einen Peakflächenanteil von etwa 96% aus. Die Hauptkomponenten entsprechen dabei denen, die bereits bei der allgemeinen Beschreibung des Kamillenöles genannt worden sind. Aufgrund der andersartigen Zusammensetzung gegenüber den bisher destillierten Ölen unterscheiden sich auch die Ziele, die mit der Vakuumdestillation des Kamillenöles verfolgt werden sollten:

- Abnahme des hohen Anteils an trans-β-Farnesen,
- Anreicherung von Monoterpenen, um sie im Gaschromatogramm nachweisen zu können und
- Trennung der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe (insbes. trans-β-Farnesen) von den sehr hochsiedenden, etwa ab der 40. Minute eluierten oxygenierten Sesquiterpenen (insbes. α-Bisabolol)[1].

Die Abnahme des trans-β-Farnsens sollte im Hinblick auf eine dadurch bedingte Zunahme von u.a. α-Bisabolol und Chamazulen erfolgen, die maßgeblich an der antiphlogistischen Aktivität des Öles beteiligt sind [SCHILCHER, 1987] und somit einer Aufwertung des Kamillenöles gleichkommt.
Aufgrund dieser andersartigen Ölzusammensetzung, dem hohen Anteil hochsiedender Komponenten, der damit verbundenen Zielsetzung und dem mit der verwendeten Wasserstrahlpumpe nicht weiter zu vermindernden Drucks mußte bei wesentlich höheren Temperaturen destilliert werden. Tab. 99 zeigt die Zusammensetzung des Kapillardestillats bei der niedrigsten eingesetzten Temperatur von 140°C. Hier ist auf den ersten Blick schon zu erkennen, daß im vorderen Bereich des Gaschromatogramms eine starke Anreicherung von Komponenten erfolgte. Die Substanzen, die bis zur 24. Minute eluiert wurden, wurden zur niedrigsiedenden Fraktion gezählt und als Monoterpene bezeichnet, obwohl deren Struktur weitgehend nicht bekannt ist. Sie liegen im Ausgangsöl nur zu etwa 2% vor und konnten nach einer halben Stunde Destillationszeit mit einem Anteil von 34% im Destillat nachgewiesen werden. Allerdings machte die Destillatmenge unter diesen Bedingungen nur 0,77% aus. Stark verringert ist im Destillat gleichzeitig der Anteil der sehr hochsiedenden Komponenten, die ab der 40. Minute eluiert wurden (Abnahme von 35 auf 2%). In Tab. 100 ist die Zusammensetzung des Rückstandes der Kugelrohrdestillation bei der dort am höchsten eingesetzten Temperatur von 230°C dokumentiert[2]. Sie zeigt u.a. eine deutliche Reduktion des Anteils an trans-β-Farnesen, sowie eine Zusammensetzung am Ende der 5stündigen Destillation, die fast ausschließlich aus Komponenten besteht, die erst ab der 40. Minute eluiert wurden.

[1] Bei den Retentionszeiten ist zu beachten, daß die gaschromatographische Analyse des Kamillenöles nicht – wie bei den bisher destillierten Öle – auf einer DB-Wax-, sondern auf einer apolaren DB-5-Kapillare erfolgte.
[2] Es wurde bei der Darstellung der Zusammensetzung des Rückstands ausnahmsweise nicht auf die Kapillardestillation zurückgegriffen, da bei der dort am höchsten eingesetzten Temperatur von 200°C infolge Artefaktbildung (siehe 2.5.8.3.) während der zuvor durchgeführten Destillationen die Ölzusammensetzung nicht mehr dem ursprünglichen Zustand entsprach.

Tab. 99: Zusammensetzung der Destillate von Kamillenöl[1] (Kapillardestillation bei 140°C und 55-60 mbar)

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%)						
					0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
1	11,05	(+)				0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
2	11,45	(+)				0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
3	11,84	(+)				0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
4	13,20	(+)				1,2	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8
5	13,69	(+)				0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
6	13,96	(+)				1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,9
7	14,20					0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
8	14,30	(+)				1,6	1,4	1,3	1,2	1,2	1,2
9	14,45					0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5
10	14,64					0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
11	15,22	(+)				0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
12	15,58	(+)			0,1	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,3
13	15,82	(+)				0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3
14	15,94	(+)			0,2	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	1,1
15	16,19	(+)				1,3	1,1	0,9	0,9	0,8	0,7
16	16,35	(+)				0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
17	16,72	trans-Ocimen	1a	177	0,5	7,8	7,0	6,3	6,0	5,7	5,6
18	17,32	γ-Terpinen /	1a	183	0,8	11,0	10,0	9,4	8,9	8,6	8,4
		Artemisiaketon	1c	182							
19	17,85					0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
20	18,47	Artemisiaalkohol	1f	-		1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0
21	19,28					0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
22	19,48	(+)				0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
23	22,70					0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
24	22,88	(+)				0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
25	26,10					0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
26	27,94				0,2	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
27	31,14				0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4
28	33,01					0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
29	33,29					0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
30	33,52				0,3		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
31	33,61				0,2	0,7	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
32	35,06	β-Caryophyllen	2a	256	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,7
33	36,47	trans-β-Farnesen	2a	(257)	45,2	46,6	49,0	48,7	48,9	48,6	48,9
34	36,92				0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
35	37,05				0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
36	37,53				0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
37	37,80	Germacren D	2a	-	6,1	5,2	5,6	5,8	5,9	6,0	6,1
38	38,04	Z,E-α-Farnesen	2a	(257)	1,0	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9
39	38,47	Bicyclogermacren	2a	-	2,1	1,7	1,8	1,9	2,0	2,0	2,1
40	38,64	E,E-α-Farnesen	2a	(257)	6,7	4,3	4,8	5,1	5,3	5,5	5,6
41	39,16				0,1						
42	39,50	δ-Cadinen	2a	275	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4
43	41,02				0,3						
44	41,92	Spathulenol	2a	-	0,1						
45	42,39				0,1						
46	44,92	α-Bisabololoxid B	2b,f	-	1,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3

[1] Die in der Spalte der Komponenten mit einem Pluszeichen versehenen Substanzen waren auch zum Zeitpunkt Null zu Beginn der Destillation eindeutig im Gaschromatogramm nachweisbar.

Fortsetzung Tab. 99

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%) 0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
47	46,07	α-Bisabolol	2f	(278)	25,9	2,1	2,6	4,0	4,6	5,5	5,4
48	48,09	Chamazulen	2a	(305)	5,1	0,3	0,4	0,7	0,8	0,8	0,9
49	48,56	α-Bisabololoxid A	2b,f	(299)	0,5						
50	53,47	cis-Spiroether	4	-	1,6						
51	56,06				0,2						
		Monoterpene (bis 24. min)			2	34	30	28	26	25	25
		trans-β-Farnesen			45	47	49	49	49	49	49
		24.-40. min (ohne β-Farnesen)			18	15	17	17	18	19	19
		ab 40. min			35	2	3	5	6	6	7

Tab. 100: Zusammensetzung der Destillationsrückstände von Kamillenöl (Kugelrohrdestillation bei 230°C und 55-60 mbar)

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%) 0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
1	14,19	(+)			0,1						
2	15,47	(+)			0,1						
3	15,83	(+)			0,1						
4	16,60	trans-Ocimen	1a	177	0,5						
5	17,20	γ-Terpinen / Artemisiaketon	1a 1c	183 182	0,8						
6	18,35	Artemisiaalkohol	1f	-	0,1						
7	27,80				0,1	0,1					
8	33,48				0,3	0,2	0,0				
9	34,94	β-Caryophyllen	2a	256	0,3	0,4	0,6	0,3	0,2		
10	36,49	trans-β-Farnesen	2a	(257)	44,6	33,3	17,5	3,7	1,7	0,7	0,5
11	36,98				0,2	0,2	0,2				
12	37,44				0,4	0,3	0,3				
13	37,74	Germacren D	2a	-	5,9	5,2	3,2	0,6	0,2		
14	37,93	Z,E-α-Farnesen	2a	(257)	1,0	0,7	0,4	0,2	0,1		
15	38,38	Bicyclogermacren	2a	-	1,9	1,7	1,1	0,3	0,2		
16	38,57	E,E-α-Farnesen	2a	(257)	6,2	6,1	4,9	2,2	1,3	0,7	0,5
17	39,39	δ-Cadinen	2a	275	0,4	0,5	0,4	0,3	0,2		
18	40,87				0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2
19	41,78	Spathulenol	2a	-	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
20	44,85	α-Bisabololoxid B	2b,f	-	1,1	1,5	2,1	2,6	2,7	2,6	2,6
21	46,08	α-Bisabolol	2f	(278)	27,1	38,0	53,7	69,4	72,2	73,5	73,2
22	47,97	Chamazulen	2a	(305)	4,9	6,9	10,0	13,2	13,9	14,5	14,2
23	48,43	α-Bisabololoxid A	2b,f	(299)	0,4	0,7	0,9	1,9	1,8	1,6	2,2
24	49,69				0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3
25	51,69				0,1	0,1	0,2	0,4	0,4	0,5	0,5

Fortsetzung Tab. 100

Peak-Nr.	Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	Konzentration (%)						
					0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
26	53,28	cis-Spiroether		-	2,4	2,6	2,4	1,5	0,9	0,6	0,5
27	55,81				0,5	0,7	1,2	2,0	2,2	2,5	2,9
28	56,58							0,7	1,1	2,2	2,2
		Monoterpene (bis 24. min)			2						
		trans-β-Farnesen			45	33	17	4	2	1	0
		24.-40. min (ohne β-Farnesen)			17	15	11	4	2	1	1
		ab 40. min			37	51	71	92	96	99	99

2.5.8.3. Artefaktbildung von trans-β-Farnesen während der Destillation

Wie schon in der Einleitung beschrieben, besteht ein großer Nachteil der Vakuumdestillation in der thermischen Belastung des Destillationsgutes und der damit verbundenen Gefahr der Artefaktbildung durch z.B. oxidative Zersetzung. Bei den zuvor destillierten Ölen konnte trotz Mehrfachdestillation ein und desselben Öles eine solche Tendenz nicht beobachtet werden. Wie bei den anderen Ölen wurde auch beim Kamillenöl von einer Ölmenge von 15-20g, die für die Destillationen mit jeweils einer Apparatur zur Verfügung standen, die jeweilige Menge (meist 10g) abgenommen, destilliert und am Ende der Destillation das Destillat und der Rückstand wieder in das Lagerungsgefäß zurückgegeben. Beim Kamillenöl traten jedoch während der Destillationen Veränderungen in der Ölzusammensetzung auf. Am auffallendsten ist hierbei der Konzentrationsabfall des trans-β-Farnesens bei einem gleichzeitigen Anstieg der α-Bisabolol-Konzentration. Zudem kommt es zu einer signifikanten Abnahme der Konzentrationen von Germacren D und des cis-Spiroethers.

In den Tab. 101 und 102 sind diese Konzentrationsveränderungen im einzelnen dargestellt. Es sind jeweils die Konzentrationen aufgeführt, wie sie zu Beginn der jeweiligen Destillation vorlagen. Die Reihenfolge 1 bis 7 entspricht der Destillationsreihenfolge bei der angegeben Temperatur. Die Kapillardestillationen erfolgten in der Reihenfolge von 140°C in 10°C-Schritten aufwärts bis 200°C[1]. Für die Kugelrohrdestillationen wurde nach Destillation 5 [bei 220°C(1)] komplett frisches Öl verwendet. Daher ist für die anschließende Destillation bei 230°C wieder eine trans-β-Farnesen-Konzentration mit dem ursprünglichen Wert von ca. 45% zu verzeichnen.

Der prozentuale Verlust an trans-β-Farnesen während der Destillationen ist immens und hängt von dessen Ausgangskonzentration ab. Werden sowohl die Anteile im Rückstand als auch im Destillat berücksichtigt, liegt der Verlust z.B. bei der Kapillardestillation bei 140°C (Ausgangskonzentration von trans-β-Farnesen 45%) bei rund

[1] Hierbei fällt auf, daß die trans-β-Farnesen-Konzentration von Destillation 4 zu Destillation 5 erstaunlicherweise von 20,5 auf 28,4% wieder zunimmt. Der Grund hierfür ist, daß die Ölmenge von 15-20g, die ursprünglich für alle Destillationen mit dieser Apparatur ausreichen sollte, nicht mehr genügte und daher mit frischem Öl nachgefüllt werden mußte.

einem Drittel. Bei der Kapillardestillation bei 170°C (Ausgangskonzentration 18%) geht in etwa die Hälfte während der 5stündigen Destillation verloren.

Tab. 101: Konzentrationsveränderungen bei den Kapillardestillationen des Kamillenöles

				Konzentration (%)						
				1	2	3	4	5	6	7
Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	140 °C	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C	200 °C
	Monoterpene	1		1,4	1,8	1,8	2,1	2,1	2,1	1,7
36,34	trans-β-Farnesen	2a	(257)	45,6	38,8	28,8	20,5	28,4	24,7	21,0
37,68	Germacren D	2a	-	6,2	6,2	5,1	2,8	4,4	2,8	2,4
38,52	E,E-α-Farnesen	2a	(257)	6,8	6,4	7,3	6,1	6,1	6,1	5,5
44,85	α-Bisabololoxid B	2b,f	-	1,1	1,3	1,6	2,0	1,7	1,8	2,1
45,92	α-Bisabolol	2f	(278)	26,1	31,0	37,7	45,6	40,5	42,6	47,7
47,91	Chamazulen	2a	(305)	5,1	6,3	7,3	8,4	6,8	8,0	8,0
48,44	α-Bisabololoxid A	2b,f	(299)	0,5	0,5	0,7	0,7	0,7	0,6	0,8
53,35	cis-Spiroether	4	-	1,6	1,5	0,9	0,3	0,5	0,7	0,4
	Sonstige	2		5,6	6,3	8,9	11,6	8,8	10,5	10,5

Tab. 102: Konzentrationsveränderungen bei den Kugelrohrdestillationen des Kamillenöles

				Konzentration (%)						
				1	2	3	4	5	6	7
Ret.-zeit	Komponenten	Stoff-gruppe	Sdp. (°C)	180 °C	190 °C	200 °C	210 °C	220 °C(1)	230 °C	220 °C(2)
	Monoterpene	1		1,9	1,7	1,3	2,3	1,3	1,7	1,9
36,34	trans-β-Farnesen	2a	(257)	42,6	40,5	35,9	35,0	22,0	44,7	40,2
37,68	Germacren D	2a	-	6,0	6,1	5,7	5,6	3,6	5,9	5,0
38,52	E,E-α-Farnesen	2a	(257)	6,4	6,3	6,9	6,6	5,3	6,3	6,4
44,85	α-Bisabololoxid B	2b,f	-	1,2	1,3	1,4	1,5	2,0	1,1	1,3
45,92	α-Bisabolol	2f	(278)	28,4	30,2	33,9	33,1	47,6	27,1	32,3
47,91	Chamazulen	2a	(305)	5,3	5,7	6,3	6,3	9,1	4,9	5,2
48,44	α-Bisabololoxid A	2b,f	(299)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,9	0,4	0,5
53,35	cis-Spiroether	4	-	2,0	1,9	1,6	1,3	0,9	2,4	0,9
	Sonstige	2		5,6	5,9	6,4	7,7	7,2	5,4	6,1

Mögliche Ursache für die starke Abnahme des trans-β-Farnesens könnten Reaktionen zu höhermolekularen Verbindungen sein. So ist z.B. bereits eine Reaktion von trans-β-Farnesen als Dien in einer Diels-Alder-Reaktion mit einem Dienophil am Beispiel von Lavendelöl beschrieben [KAISER, LAMPARSKY, 1984]. Hierbei wurde eine Reaktion von trans-β-Farnesen mit Methylvinylketon zu einem höhermolekularen Cyclohexen-Derivat nachgewiesen. Diese Reaktion ist jedoch an die Anwesenheit eines aktivierten Dienophils gebunden. Selbst wenn eine solche Substanz im Kamillenöl nachgewiesen sein sollte, wäre dessen Konzentration zu gering, um als alleinige Be-

gründung in Betracht zu kommen. Wahrscheinlicher erscheinen daher andere Reaktionen zu höhermolekularen Verbindungen, beispielsweise mit Sauerstoff aus der Luft, mit sich selbst oder mit anderen Substanzen des Kamillenöles, die anschließend nicht mehr gaschromatographisch nachgewiesen werden können.

2.5.8.4. Destillatmengen und Zusammensetzungen von Destillat und Destillationsrückstand des Kamillenöles

Kamillenöl wurde bei einem Druck von 55-60mbar mit dem Kapillardestillationsgerät und Einwaage von 10,0g bei 140, 150, 160, 170, 180, 190 und 200°C, sowie mit Einwaagen von 5,0 und 1,0g bei 200°C destilliert[1]. Unter gleichem Druck erfolgten die Kugelrohrdestillationen mit Einwaage von 10,0g bei 180, 190, 200, 210, 220, 230 und nochmals bei 220°C, sowie mit Einwaagen von 5,0 und 1,0g bei 200°C. Es wurde in der angegeben Reihenfolge destilliert. Bei der Kugelrohrdestillation wurde jedoch nach der ersten 220°C-Destillation frisches Öl verwendet, d.h. die nachfolgende 230°C- und auch die nochmalige 220°C-Destillation haben wieder eine trans-β-Farnesen-Konzentration, die den ersten Destillationen entspricht. Auch bei den kleineren Einwaagen von 5,0 und 1,0g wurde bei beiden Destillationstypen jeweils frisches Öl mit dem ursprünglichen trans-β-Farnesen-Gehalt verwendet.

In Abb. 70 sind die erreichten Trenneffekte anhand zweier Chromatogramme dargestellt. Das obere Chromatogramm zeigt die Zusammensetzung, die sich nach halbstündiger Kapillardestillation bei 140°C im Destillat ergab. Bei dieser niedrigsten eingesetzten Temperatur ergab sich zum einen mit 34% die höchste Monoterpenkonzentration und zum anderen lagen hierbei neben 62% Sesquiterpenkohlenwasserstoffen nur 3% oxygenierte Sesquiterpene vor, so daß sich diese Bedingungen auch am besten eignen, um eine von oxygenierten Sesquiterpenen weitgehend befreite Fraktion von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen zu erhalten. Ist man primär an einer möglichst reinen Fraktion oxygenierter Sesquiterpene interessiert, müssen wesentlich höhere Temperaturen eingesetzt werden. Das untere Chromatogramm zeigt die Ölfraktion die nach 5stündiger Kugelrohrdestillation bei 230°C aus dem Rückstand erhalten wurde und die zu 99% aus oxygenierten Sesquiterpenen mit α-Bisabolol (73%) als Hauptkomponente besteht.

Unter den Veränderungen während der Destillation und dem Wiederverwenden schon einmal destillierten Öles leidet die Reproduzierbarkeit. Dies betrifft auch den Vergleich der beiden Destillationstypen. Dennoch lassen sich aus den folgenden Tabellen und Diagrammen einige eindeutige Tendenzen ablesen. Zudem bietet die Kugelrohrdestillation einen zusätzlichen Vergleich durch zweimaliges Destillieren bei 220°C, da beim ersten mal mit 22% und beim zweiten mal mit 40% trans-β-Farnesen die Destillation begonnen wurde.

[1] Bei der Kapillardestillation sind 200°C die maximal erreichbare Heiztemperatur.

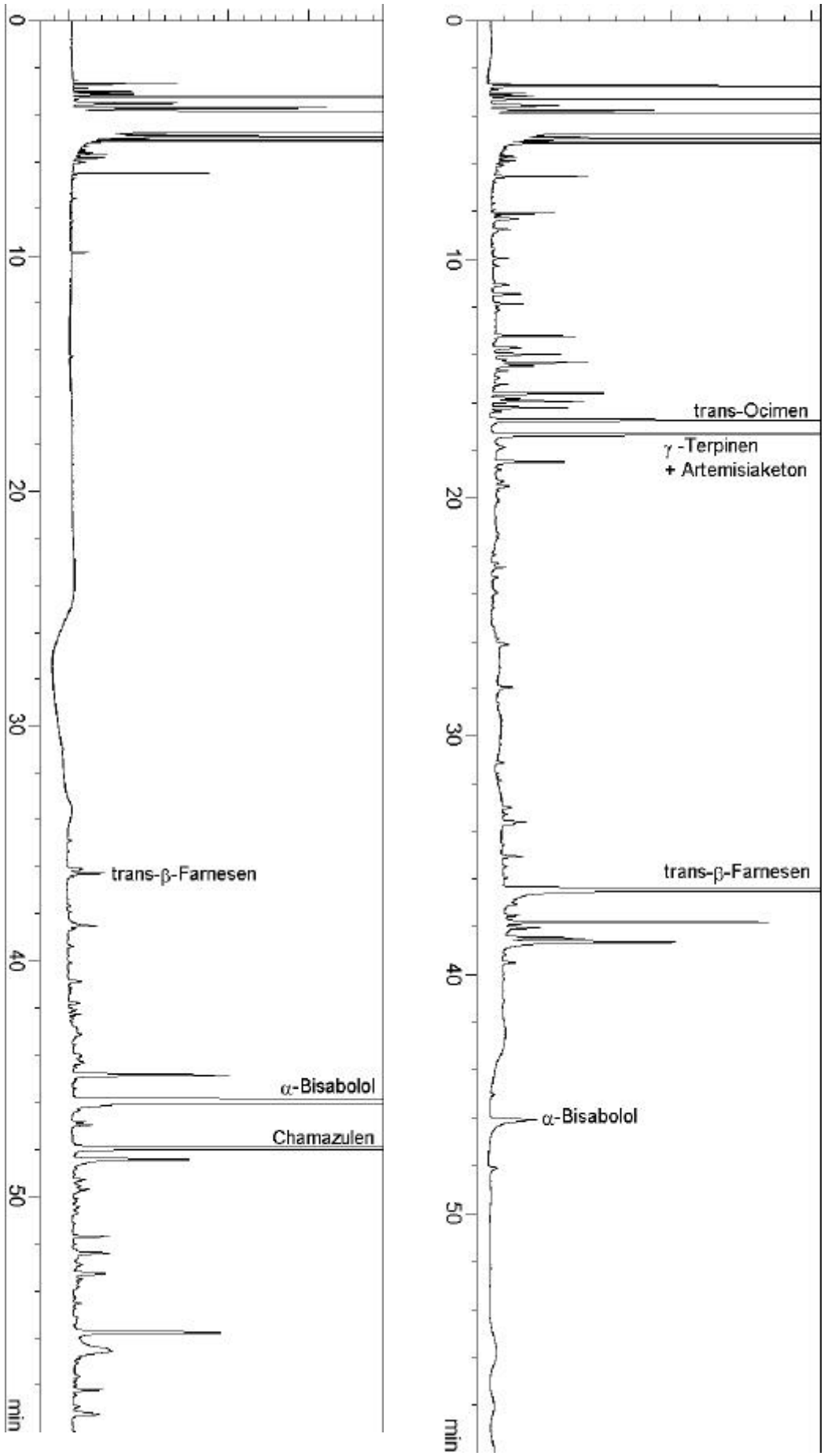


Abb. 70: Gaschromatogramme vom Destillat (oben) und Rückstand (unten) bei Destillation von Kamillenöl (DB5-Kapillare)
(nähere Erläuterungen im Text)

Für jede Destillationsapparatur wurden jeweils 4 Tabellen mit den dazugehörigen Diagrammen erstellt:

- Destillatmenge und Konzentration der Monoterpene im Destillat[1]
- Konzentration von trans-β-Farnesen im Rückstand und Destillat
- Konzentration der Komponenten mit Retentionszeit zwischen 20 und 40 Minuten (inkl. trans-β-Farnesen) im Rückstand und Destillat
- Konzentration der Komponenten mit Retentionszeit über 40 Minuten im Rückstand und Destillat

Ein kleiner werdender trans-β-Farnesen-Gehalt hat bei gleichbleibenden Destillationsparametern die folgenden Auswirkungen auf die Destillationsergebnisse:

- geringere Destillatmengen, da trans-β-Farnesen zu den Komponenten gehört, die bei den eingesetzten Destillationsparametern relativ leicht ins Destillat übergehen,
- die trans-β-Farnesen-Konzentration im Destillat sinkt und
- der Monoterpenanteil im Destillat steigt.

2.5.8.4.1. Destillatmengen

Die Destillatmengen erhöhen sich mit zunehmender Temperatur, sowie bei kleineren Einwaagen (Tab. 103 / Abb. 71). Sie verringern sich jedoch mit abnehmender trans-β-Farnesen-Konzentration, da diese Verbindung mit einem Siedepunkt von ca. 257°C zu den Komponenten gehört, die bei den eingesetzten Destillationsparametern noch relativ leicht ins Destillat übergehen.
Bei Betrachtung der Destillatmengen der beiden jeweils niedrigsten eingesetzten Temperaturen und 5stündiger Destillationszeit liegen die Werte der Kugelrohrdestillationen deutlich höher als die der Kapillardestillationen. Da mit diesen Temperaturen die Destillationsreihen begonnen wurden, hat das Öl hier auch noch in etwa seine ursprüngliche Zusammensetzung mit einem trans-β-Farnesen-Gehalt von ca. 40-45%. Bei den Kapillardestillationen ergeben sich bei 140 bzw. 150°C nach 5 Stunden nur jeweils 2% Destillatmenge, bei den Kugelrohrdestillationen sind es hingegen bei 180 bzw. 190°C (effektiv 131 bzw. 138°C) schon 17 bzw. 26%. Bei den Kugelrohrdestillationen trat wie bei den anderen Ölen eine kontinuierliche Zunahme der Destillatmenge auf, während bei den Kapillardestillationen relativ frühzeitig das Maximum erreicht ist, bei dem praktisch kein Destillat mehr übertritt. Selbst bei der 180°C-Kapillardestillation ergaben sich nach 5 Stunden lediglich 11% Destillatmenge. Allerdings liegen bei dieser 180°C-Destillation zu Beginn nur noch 27% trans-β-Farnesen vor, was – wie erwähnt – die Destillatmenge reduziert.
Den besten Vergleich der Destillatmengen beider Destillationstypen bieten die Werte der kleineren Einwaagen, da diese alle mit frischem Öl und zudem alle bei 200°C durchgeführt wurden. Hier liegen die Destillatmengen der Kugelrohrdestillationen nur unwesentlich unter denen der Kapillardestillationen, obwohl bei erstgenannter die angezeigte Temperatur von 200°C tatsächlich nur 144°C entspricht. Das Verhältnis von Destillatmenge zur thermischen Belastung liegt bei der Kugelrohrdestillation dementsprechend wesentlich günstiger.

[1] Auf die Angabe der Monoterpenkonzentration im Destillationsrückstand konnte verzichtet werden, da diese schon nach nahezu jedem ersten Destillationsintervall nicht mehr nachweisbar waren.

2.5.8.4.2. Monoterpene im Destillat

Bei den Komponenten, die hier als Monoterpene bezeichnet werden, handelt es sich nicht bei jeder Substanz zwangsläufig um ein Monoterpen, sondern vielmehr um einen Stoff, dessen Retentionszeit auf der DB5-Säule bei max. 24 Minuten liegt. In jedem Fall sind es Substanzen, die die niedrigsten Siedepunkte im Kamillenöl haben und das gleiche Destillationsverhalten zeigen.

Bei Betrachtung der Konzentrationen dieser Fraktion liegt der Verdacht nahe, daß es sich bei der hohen Anzahl an Komponenten, die im Destillat registriert wurden, eventuell um niedermolekulare Zersetzungsprodukte handelt; schließlich wurde bei noch höheren Temperaturen destilliert als bei den zuvor untersuchten Ölen. Wird jedoch die Detektionsempfindlichkeit des Gaschromatogramms, das vom Kamillenöl vor der ersten Destillation aufgenommen wurde, beträchtlich erhöht, so lassen sich fast alle diese zunächst nur in Spuren vorliegenden Komponenten eindeutig nachweisen. Diese vor der ersten Destillation nachgewiesenen Substanzen wurden in den beiden Tab. 99 und 100 in der Spalte der Komponenten mit einem Pluszeichen versehen. Bei Tab. 99 (Destillat der Kapillardestillation bei 140°C) wurden vor der Destillation 4 Komponenten im Bereich bis zur 24. Minute registriert. Im anschließenden Destillat sind es deren 24, von denen 18 eindeutig schon vor der Destillation vorlagen. Nach einer halben Stunde Destillationszeit haben sich diese Komponenten um den Faktor 10 bis 20 angereichert, so daß sie 33,6% des Destillats ausmachen, von denen 31,6% aus auch zuvor nachgewiesenen Peaks bestehen. Aber auch die nicht nachgewiesene Peaks können zu Destillationsbeginn durchaus schon vorgelegen haben. In jedem Fall handelt es sich bei dem weitaus größten Teil dieser Komponenten nicht um Zersetzungsprodukte, die durch die hohen Destillationstemperaturen entstanden sind. Nicht auszuschließen ist, daß es sich um Artefakte handelt, die höchstwahrscheinlich entweder bei der Ölgewinnung (Wasserdampfdestillation) oder während der gaschromatographischen Analyse entstanden sind.

Bei beiden Destillationstypen nimmt die Konzentration der Monoterpene den zu erwartenden Verlauf. Sie nimmt mit zunehmender Destillationszeit und -temperatur, sowie bei kleineren Einwaagen ab. Beim Kamillenöl wird sie außerdem durch den von Destillation zu Destillation geringer werdenden Gehalt an trans-β-Farnesen erhöht, da sich dessen Konzentration bei jeder weiteren Destillation reduziert und dementsprechend weniger ins Destillat übertritt.

Bei der Kapillardestillation ist die „Monoterpen“-Konzentration nach einer halben Stunde Destillation bei 140°C mit 34% am höchsten und erreicht die niedrigsten Werte (2-3%) bei den 200°C-Destillationen der kleineren Einwaagen. Bei letzterer sind die Temperaturen schon so hoch, daß es zu keiner Monoterpenanreicherung mehr kommt. Bei den höchsten Konzentrationen dieser Fraktion, die sich zwischen 20 und 35% bewegen, ist jedoch zu beachten, daß die Destillatmenge hier nur bei 1 bis 6% liegt.

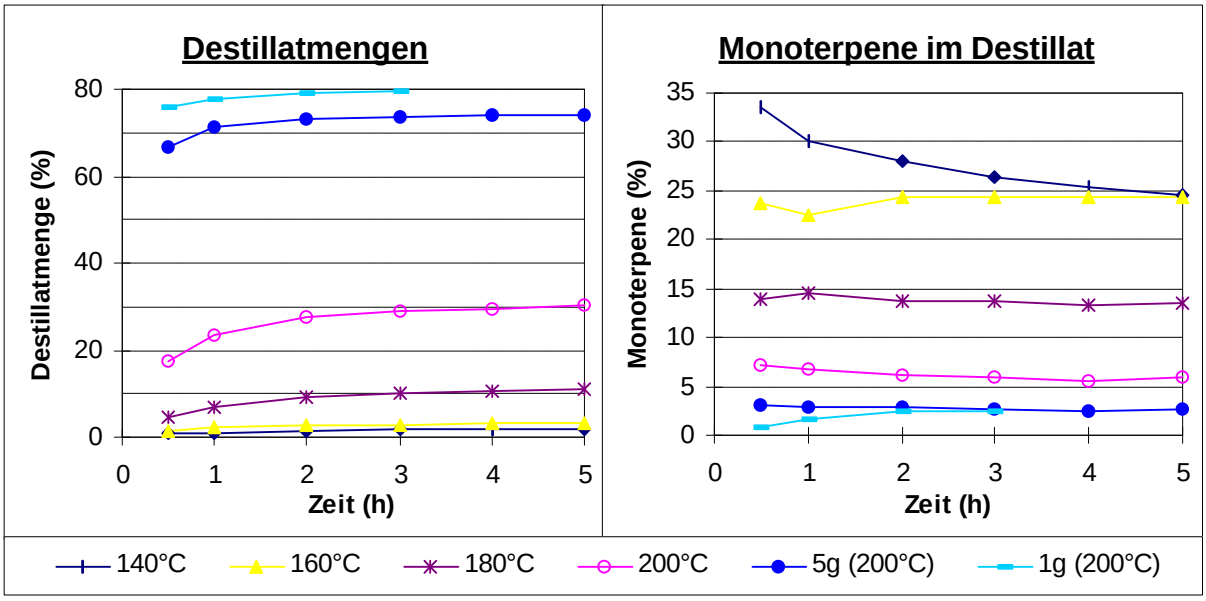
Bei den Kugelrohrdestillationen zeigte sich wiederum, daß sich die Destillatmenge zunehmend auch auf Kosten der Monoterpenkonzentration erhöht. Bei der niedrigsten Destillationstemperatur von 180°C (effektiv 131°C) wurden nach halbstündiger Destillation Konzentrationen von 28% erreicht. Werte in dieser Größenordnung liegen jedoch nur bei Destillatmengen von 1-2% vor. Mit zunehmender Destillationszeit steigt auch bei „nur“ 180°C die Destillatmenge. Nach 5 Stunden werden bei 17% De-

stillatmenge immer noch akzeptable 13% Monoterpene im Destillat registriert. Noch attraktiver sieht bei der Kugelrohrdestillation das Resultat der ersten 220°C-Destillation (effektiv 162°C) nach einer halben Stunde aus. Hier liegt die Destillatmenge bei immerhin 7%, mit einer Konzentration an Monoterpenen von 24%. Allerdings ist hier zu beachten daß der trans-β-Farnesen-Gehalt zu Beginn nur noch 22 statt der ursprünglichen 43% betrug.

Tab. 103 / Abb. 71: Destillatmengen sowie Konzentration der Monoterpene im Destillat von Kamillenöl (%-Angaben in Bezug zur Einwaage bzw. zum Gesamtöl)

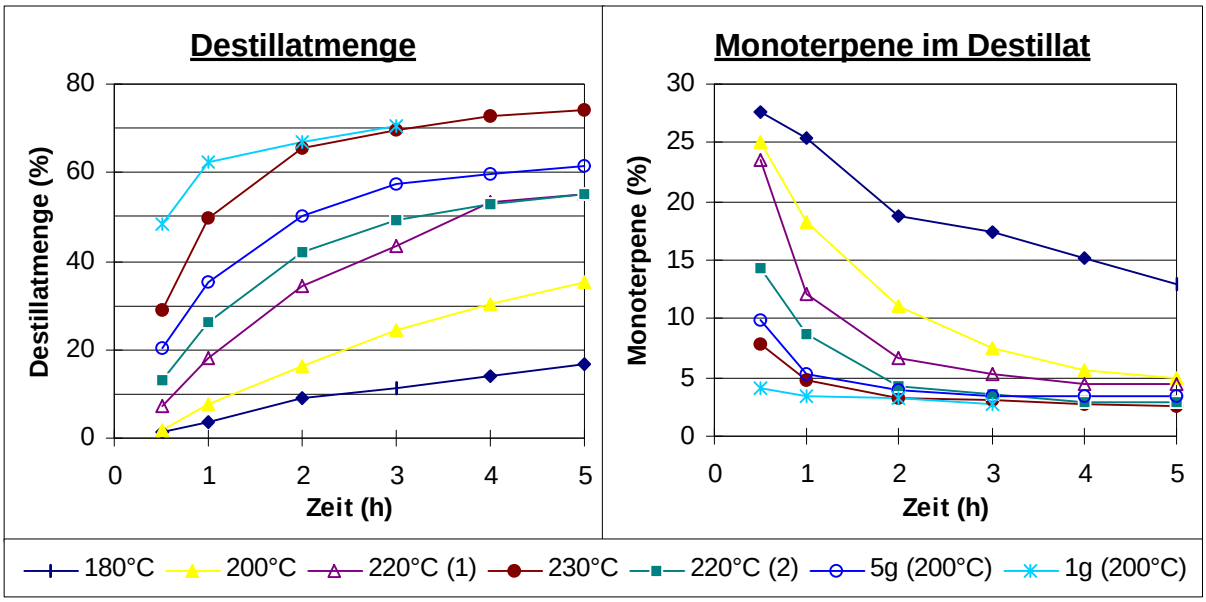
a) Kapillardestillation

	Destillatmenge (%)						Monoterpene im Destillat (%)					
	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
140°C	1	1	2	2	2	2	34	30	28	26	25	25
150°C	1	2	2	2	2	2	34	33	32	31	31	30
160°C	2	2	3	3	3	3	24	22	24	24	24	24
170°C	3	4	5	6	6	6	20	21	20	20	20	20
180°C	4	7	9	10	11	11	14	14	14	14	13	13
190°C	2	4	11	14	15	16	23	22	11	11	11	11
200°C	18	24	27	29	30	30	7	7	6	6	6	6
5g (200°C)	67	71	73	73	74	74	3	3	3	3	3	3
1g (200°C)	76	78	79	80			1	2	2	3		



b) Kugelrohrdestillation

	Destillatmenge (%)						Monoterpene im Destillat (%)					
	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
180°C	1	4	9	11	14	17	28	25	19	17	15	13
190°C	1	5	12	14	19	26	29	18	13	13	10	7
200°C	2	8	16	25	30	35	25	18	11	8	6	5
210°C	5	11	22	30	35	43	24	18	11	7	5	4
220°C (1)	7	18	35	43	53	55	24	12	7	5	4	4
230°C	29	50	65	70	73	74	8	5	3	3	3	2
220°C (2)	13	26	42	49	53	55	14	9	4	4	3	3
5g (200°C)	20	35	50	57	60	61	10	5	4	3	3	3
1g (200°C)	48	62	67	70			4	3	3	3		



2.5.8.4.3. trans-β-Farnesen

Das Problem der relativ hohen Instabilität von trans-β-Farnesen bei hohen Temperaturen ist bereits diskutiert worden. Erschwerend kommt bei der Beurteilung des Ausmaßes dieses Effekts hinzu, daß Destillat und Destillationsrückstand (insgesamt meist ca. 10g) nach Beendigung der Destillation wieder in das Vorratsgefäß – in dem sich noch weitere 5 bis 10g Kamillenöl befanden – zurückgegeben wurden. So wurde die nächste Destillation zwar in jedem Fall mit einem geringeren Gehalt an trans-β-Farnesen gestartet, die Differenz zur ursprünglichen Konzentration entspricht jedoch nicht dem tatsächlichen Ausmaß der Zersetzung, sondern liegt wesentlich niedriger. Daß der Gehalt an trans-β-Farnesen im Rückstand bei allen Destillationen teilweise rapide abnimmt, liegt zum einen an der Artefaktbildung, zum anderen aber auch an der Flüchtigkeit dieses Stoffs, der mit ca. 257°C sehr viel eher ins Destillat übertritt als z.B. die oxygenierten Sesquiterpene.

Tab. 104 beschreibt das Ausmaß der Artefaktbildung während der Destillationen. Die Spalte *g* gibt die trans-β-Farnesen-Menge in Gramm an, die zu Destillationsbeginn im Kamillenöl enthalten war. Sie wurde ermittelte über die Peakflächenprozente und die Einwaagen. In den nachfolgenden Spalten sind die prozentualen Verluste von trans-β-Farnesen in Abhängigkeit von der Destillationsdauer angegeben, d.h. wieviel Prozent bei Addition der trans-β-Farnesen-Mengen im Destillat und Rückstand in Bezug zur Ausgangsmenge insgesamt fehlen. Diese Werte entsprechen zwar nicht ganz exakt den tatsächlich vorliegenden Mengen und Konzentrationen (es sind z.B. keine GC-Korrekturfaktoren berücksichtigt), es lassen sich jedoch eindeutig die Größenordnung der Artefaktbildung und einige Tendenzen ablesen, obwohl z.B. bei der 1-g-Kapillardestillation die Verluste anscheinend mit zunehmender Destillationszeit kleiner werden, was natürlich nicht zutreffen kann.
Die Verluste steigen mit zunehmender Destillationszeit und Temperatur, wobei es auch hier scheinbar Ausreißer gibt, wie z.B. bei Vergleich der 190°C- mit der 200°C-Kapillardstillation. Erstaunlich „niedrig" sind die Verluste bei den kleineren Einwaagen, wo sie auch über die nahezu gesamte Destillation hinweg relativ konstant bleiben. Dies ist wohl am ehesten darauf zurückzuführen, daß die prozentuale Destillatmenge hier höher liegt, ein Großteil des trans-β-Farnesens in das Destillat gelangt und damit die verbleibende Restmenge dieser Komponente, die weiterhin der hohen thermischen Belastung im Heizgefäß ausgesetzt ist, relativ gering ist. Bei den Kugelrohrdestillationen sind die Verluste geringer, obwohl die effektiven Temperaturen in etwa denen der Kapillardestillation entsprechen. Aber auch dieser Effekt ist wohl in erster Linie auf die höheren Destillatmengen bei der Kugelrohrdestillation zurückzuführen.

Tab. 104: Verlust an trans-β-Farnesen durch Artefaktbildung während der Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) (nähere Erläuterungen im Text)

		Verlust A (%)					
	g	**½h**	**1h**	**2h**	**3h**	**4h**	**5h**
140°C	4,5	5	8	15	22	24	28
150°C	3,9	8	13	21	28	34	39
160°C	2,6	12	22	31	33	47	51
170°C	1,8	3	20	36	40	41	54
180°C	2,7	36	48	58	65	70	73
190°C	2,3	39	52	68	74	70	80
200°C	1,9	23	25	41	45	49	60
5g (200°C)	2,3	24	25	29	29	28	28
1g (200°C)	0,5	43	31	23	22		

		Verlust B (%)					
	g	**½h**	**1h**	**2h**	**3h**	**4h**	**5h**
180°C	4,3	0	2	6	9	12	14
190°C	4,0	3	5	9	13	17	23
200°C	3,8	1	7	17	26	32	36
210°C	3,5	6	13	25	33	38	43
220°C (1)	3,4	3	15	30	37	41	39
230°C	4,5	11	23	30	29	30	30
220°C (2)	4,0	7	18	33	40	44	46
5g (200°C)	2,1	10	17	26	29	29	28
1g (200°C)	0,4	12	17	19	18		

Eines der erwähnten Ziele der Vakuumdestillationen des Kamillenöles – die Reduktion des trans-β-Farnesen-Gehaltes – läßt sich sogar soweit erreichen, daß diese Komponente bei entsprechend hohen Temperaturen nahezu vollständig aus dem Destillationsrückstand eliminiert wird. Wie jedoch die vorherigen ausführlichen Erläuterungen zeigten, ist diese Eliminierung aus dem Rückstand in erster Linie auf die Zersetzung und weniger auf den Übergang ins Destillat zurückzuführen. Hier besitzt die Kugelrohrdestillation eindeutige Vorteile. Wie Tab. 105b) zeigt, ist trans-β-

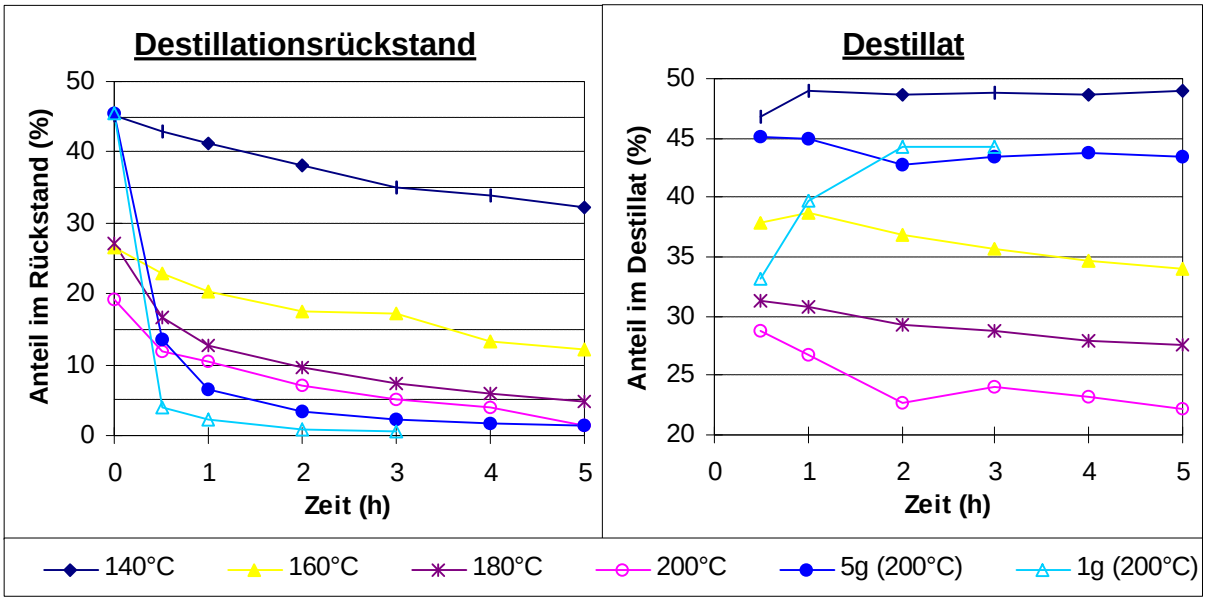
Farnesen nach 5stündiger Destillation bei 230°C vollständig aus dem Rückstand entfernt, bei einer Rückstandsmenge von 26% und einer Zersetzung von „nur“ 30%. Es läßt sich aber auch eine Reduktion auf 7% trans-β-Farnesen, bei einer Rückstandsmenge von 57% und einer Zersetzung von ca. 40% erreichen.

Bei den Kapillardestillationen (Tab. 105a) / Abb. 72a)) wurde nach 5stündiger Destillation bei 200°C eine Eliminierung des trans-β-Farnesens bis auf 1% im Rückstand erreicht. Die Rückstandsmenge beträgt immerhin noch 70%, jedoch beruht hier die Eliminierung aus dem Rückstand in sehr viel stärkerem Maß auf Zersetzung. Die Kapillardestillation kommt daher als Alternative nur in Betracht, wenn es nur um Reduktion der trans-β-Farnesen-Konzentration geht, gleichgültig ob durch Abdestillieren oder durch Zersetzung. Denn theoretisch ließe sich das Kamillenöl auch einer kontinuierlichen thermischen Belastung ohne Destillation aussetzen, um dieses Ziel zu erreichen.

Tab. 105 / Abb. 72: Konzentration von trans-β-Farnesen im Destillationsrückstand und Destillat von Kamillenöl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

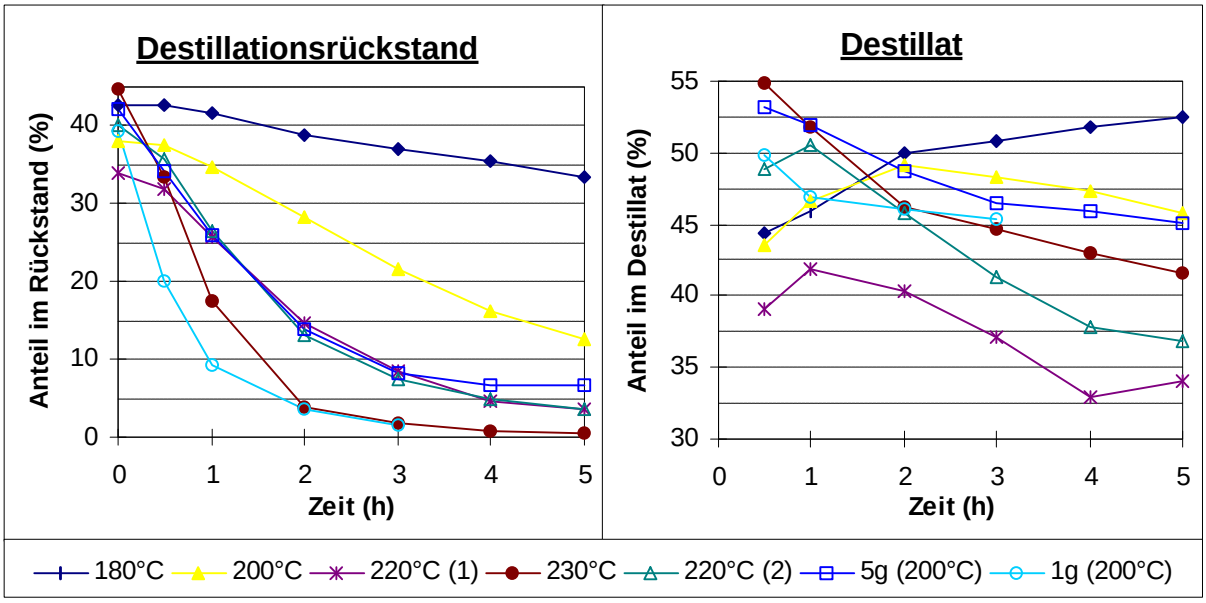
a) Kapillardestillation

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
140°C	45	43	41	38	35	34	32	47	49	49	49	49	49
150°C	39	35	33	30	27	25	23	42	42	42	42	41	41
160°C	26	23	20	18	17	13	12	38	39	37	36	35	34
170°C	18	17	14	11	10	10	7	26	25	24	24	24	23
180°C	27	17	13	9	7	6	5	31	31	29	29	28	28
190°C	23	14	11	6	4	5	3	25	23	16	16	15	15
200°C	19	12	10	7	5	4	1	29	27	23	24	23	22
5g (200°C)	45	14	7	4	2	2	1	45	45	43	43	44	43
1g (200°C)	46	4	2	1	1			33	40	44	44		



b) Kugelrohrdestillation

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
180°C	43	43	42	39	37	35	33	44	46	50	51	52	53
190°C	40	39	38	35	32	29	24	44	49	51	51	51	51
200°C	38	38	35	28	22	16	13	44	47	49	48	47	46
210°C	35	32	29	21	15	10	7	42	44	45	43	42	38
220°C (1)	34	32	26	15	8	5	4	39	42	40	37	33	34
230°C	45	33	17	4	2	1	0	55	52	46	45	43	42
220°C (2)	40	36	26	13	8	5	4	49	50	46	41	38	37
5g (200°C)	42	34	26	14	8	7	7	53	52	49	46	46	45
1g (200°C)	39	20	9	3	2			50	47	46	45		



2.5.8.4.4. Sesquiterpene

Das Kamillenöl wurde auf einer DB5-Kapillare analysiert, auf der die Elution der einzelnen Komponenten weitgehend nach steigenden Siedepunkten erfolgt. Neben den sehr niedrigsiedenden und nur in geringen Mengen vorliegenden Monoterpenen, lassen sich noch 2 weitere Fraktionen bei der Analyse der Destillationsergebnisse ausmachen. Vor allem bei Auswertung des Destillationsrückstandes fällt auf, daß die Konzentration von Komponenten, die zwischen der 24. und 40. Minute eluiert werden, zunehmend geringer wird, während der Gehalt an Substanzen, die nach der 40. Minute erscheinen, relativ kontinuierlich ansteigt.

Tab. 100 zeigte, daß die Komponenten zwischen der 24. und 40. Minute ca. 61% des Öles ausmachen und bis auf 1-2% aus bekannten Sesquiterpenkohlenwasserstoffen bestehen. Aus diesem Grund wurde die gesamte Substanzgruppe dieses Elutionsintervalls als Sesquiterpenkohlenwasserstoffe bezeichnet, obwohl die unbekannten

Komponenten in diesem Bereich durchaus auch zu einer anderen Gruppe von Stoffen gehören könnten. Ähnlich verfahren wurde mit den Substanzen, die nach der 40. Minute eluiert wurden, die ca. 37% des Öles ausmachen, und bei denen es sich vorwiegend um α-Bisabololoxid B, α-Bisabolol, Chamazulen, α-Bisabololoxid A, sowie den cis-Spiroether handelt. Diese Gruppe wurde als oxygenierte Sesquiterpene bezeichnet, obwohl auch sie nicht ausschließlich aus dieser Substanzgruppe besteht.

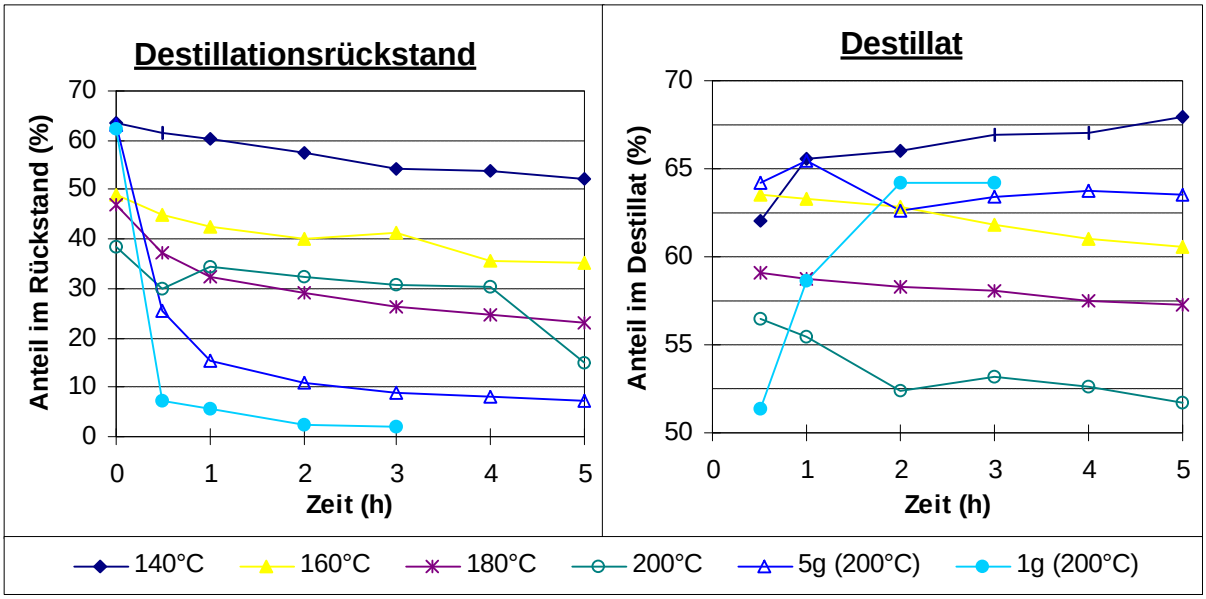
In den folgenden 4 Tabellen und den dazugehörigen Diagrammen ist die bereits erwähnte Tendenz erkennbar, daß sich im Destillationsrückstand vermehrt oxygenierte Sesquiterpene anreichern, während der Gehalt an Sesquiterpenkohlenwasserstoffen abnimmt. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Fraktion der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe zu 73% aus dem sich zunehmend zersetzenden trans-β-Farnesen besteht und ebenso das zu 6% im Öl vorliegende Germacren D eine thermolabile Substanz ist, dessen Konzentrationsabnahme auch auf zunehmende Zersetzung zurückzuführen sein kann. Die Anreicherung der oxygenierten Sesquiterpene erfolgt somit im Extremfall von 37 bis auf 99%, bei einer Rückstandsmenge von 26% [5 Stunden Kugelrohrdestillation bei 230°C (effektiv 169°C)]. Diese Werte würden ohne die Zersetzungsreaktion wohl nicht zu erreichen sein, zumindest nicht bei einer gleichzeitig so hohen Rückstandsmenge. Wird die Destillation mit einer geringeren als der zu Beginn vorliegenden trans-β-Farnesen-Konzentration begonnen, so liegen die Rückstandsmengen bei entsprechend hoher Konzentration an oxygenierten Sesquiterpenen noch höher.

Im Destillat finden sich je nach Destillationstemperatur zwischen 50 und 75% Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und maximal 40% oxygenierte Sesquiterpene. Bei niedrigen Temperaturen treten zwar die oxygenierten Sesquiterpene nur in geringem Maß über, hier macht jedoch die Monoterpenfraktion einen nicht geringen Anteil aus. So liegt im Extremfall (½ Stunde Kapillardestillation bei 140°C, Destillatmenge 0,77%) ein Verhältnis von 34% Monoterpenen, 62% Sesquiterpenkohlenwasserstoffen und 3% oxygenierte Sesquiterpenen vor. Während die Konzentration der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe im Destillat bei der Kapillardestillation relativ konstant bleibt, sinkt sie leicht bei der Kugelrohrdestillation. Insgesamt zeigt jedoch vor allem das Kugelrohrdestillatdiagramm aufgrund der Zersetzung und der unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an trans-β-Farnesen einen recht unregelmäßigen Verlauf. Deutlicher wird der Verlauf im Destillat bei Betrachtung der oxygenierten Sesquiterpene, die bei der Kapillardestillation sehr konstant verläuft, bei der Kugelrohrdestillation jedoch mit steigender Destillationszeit stark zunimmt.

Tab. 106 / Abb. 73: Konzentrationen der Komponenten mit Retentionszeit von 20 bis 40 Minuten im Destillationsrückstand und Destillat von Kamillenöl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

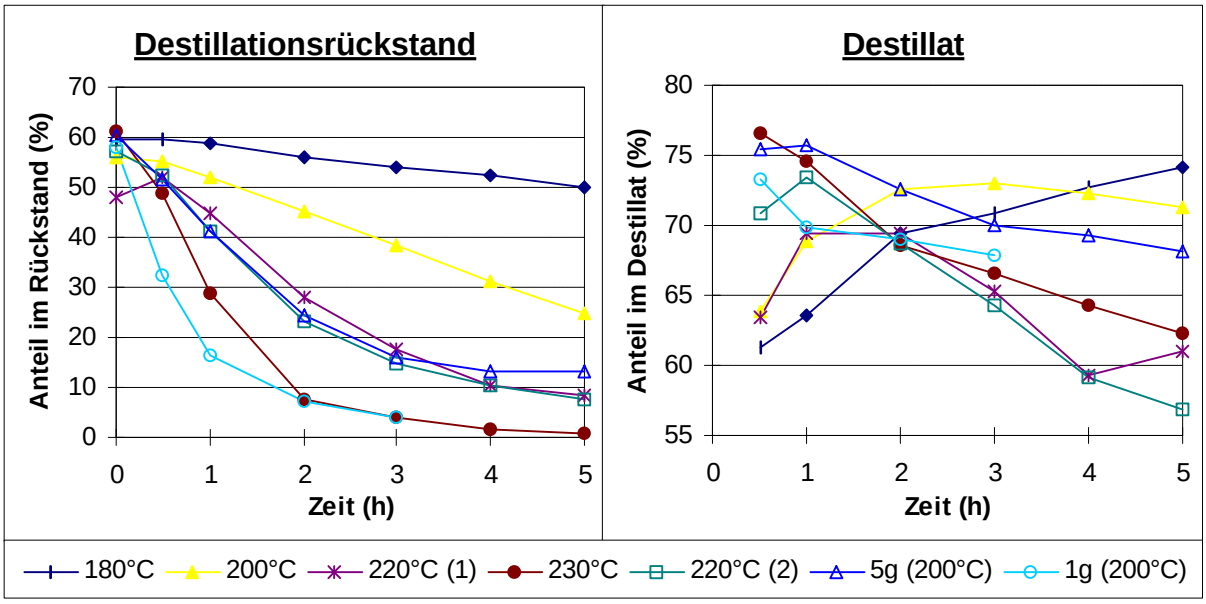
a) Kapillardestillation

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
140°C	64	61	60	57	54	54	52	62	66	66	67	67	68
150°C	57	55	53	50	48	45	44	60	61	61	62	62	62
160°C	49	45	43	40	41	36	35	64	63	63	62	61	61
170°C	40	41	37	33	32	34	28	57	57	56	56	56	56
180°C	47	37	32	29	26	25	23	59	59	58	58	58	57
190°C	43	37	32	25	23	31	19	54	54	50	50	49	50
200°C	38	30	35	32	31	30	15	57	55	52	53	53	52
5g (200°C)	63	25	15	11	9	8	7	64	65	63	63	64	63
1g (200°C)	62	7	6	3	2			51	59	64	64		



b) Kugelrohrdestillation

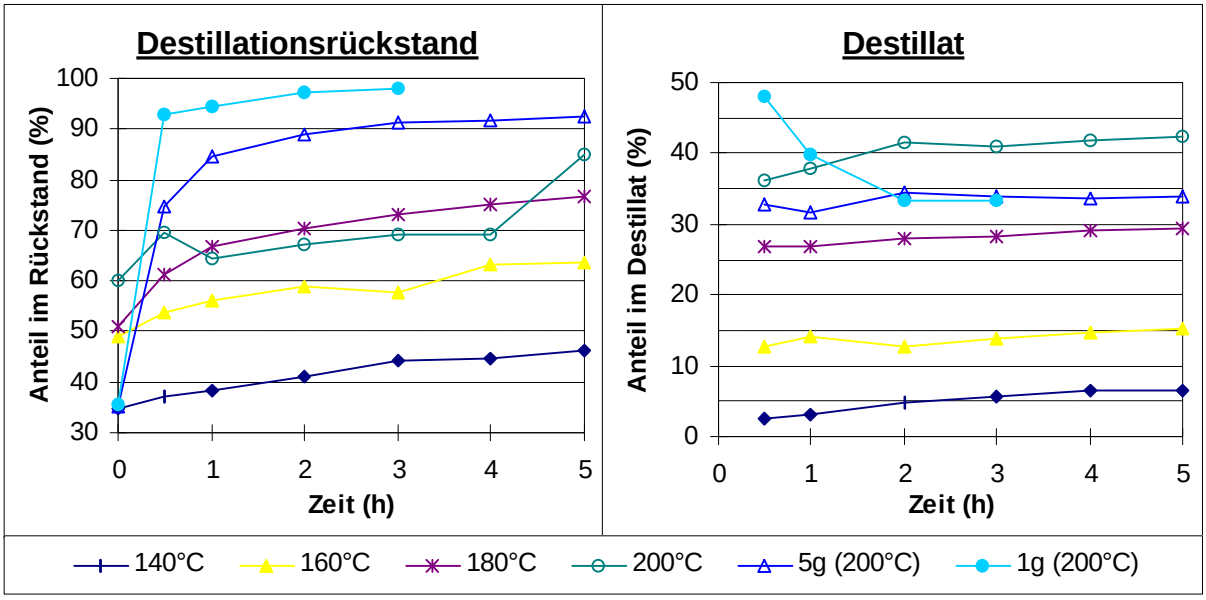
	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
180°C	60	60	59	56	54	52	50	61	64	69	71	73	74
190°C	58	58	56	52	49	45	41	62	69	72	73	74	75
200°C	54	55	52	45	39	31	25	64	69	73	73	72	71
210°C	54	51	46	36	28	21	15	63	67	72	71	69	64
220°C (1)	36	52	45	28	18	11	8	63	69	69	65	59	61
230°C	61	49	29	8	4	1	1	77	75	69	67	64	62
220°C (2)	57	53	41	23	15	10	8	71	73	69	64	59	57
5g (200°C)	60	51	41	24	16	13	13	75	76	73	70	69	68
1g (200°C)	58	32	17	7	4			73	70	69	68		



Tab. 107 / Abb. 74: Konzentrationen der Komponenten mit Retentionszeit über 40 Minuten im Destillationsrückstand und Destillat von Kamillenöl (%-Angaben in Bezug zum Gesamtöl)

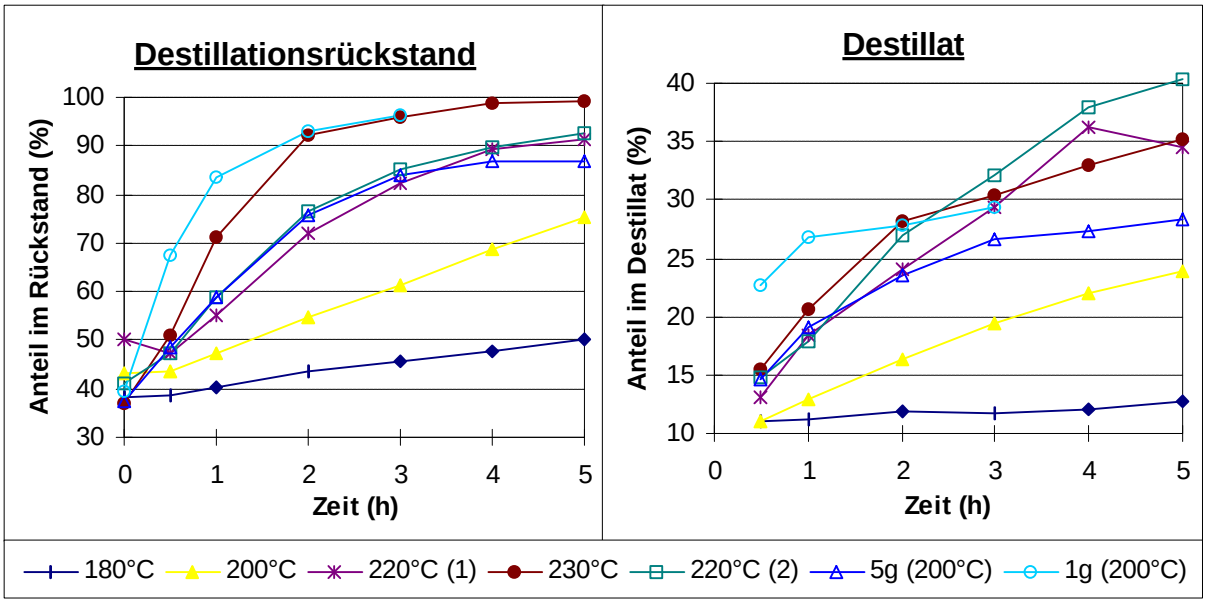
a) Kapillardestillation

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
140°C	35	37	38	41	44	44	46	3	3	5	6	6	7
150°C	41	44	46	48	51	53	55	6	6	7	7	8	8
160°C	49	54	56	59	58	63	64	13	14	13	14	15	15
170°C	58	57	62	66	67	65	71	23	23	24	24	24	24
180°C	51	61	67	70	73	75	77	27	27	28	28	29	29
190°C	55	61	67	74	76	68	81	23	24	39	38	40	39
200°C	60	69	65	67	69	69	85	36	38	41	41	42	42
5g (200°C)	35	75	85	89	91	92	93	33	32	34	34	34	34
1g (200°C)	36	93	94	97	98			48	40	33	33		



b) Kugelrohrdestillation

	Anteil im Rückstand (%)							Anteil im Destillat (%)					
	0 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	½ h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
180°C	38	39	40	44	46	48	50	11	11	12	12	12	13
190°C	41	41	43	48	51	55	59	9	13	14	14	15	18
200°C	43	43	47	55	61	69	75	11	13	16	20	22	24
210°C	44	48	54	64	72	79	85	13	15	18	22	26	31
220°C (1)	50	47	55	72	82	89	92	13	18	24	29	36	34
230°C	37	51	71	92	96	99	99	16	21	28	30	33	35
220°C (2)	41	47	59	77	85	90	92	15	18	27	32	38	40
5g (200°C)	38	48	59	76	84	87	87	15	19	24	27	27	28
1g (200°C)	40	68	83	93	96			23	27	28	29		



2.5.8.5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Kamillenöldestillationen

Die Zusammensetzung des Kamillenöles unterscheidet sich grundsätzlich von denen, der zuvor destillierten Öle. Die Konzentrationsverhältnisse liegen bei 2% Monoterpenen, 61% Sesquiterpenkohlenwasserstoffen und 37% oxygenierten Sesquiterpenen. Hierbei wurden als Monoterpene die Komponenten bezeichnet, die im Gaschromatogramm unter den gewählten Bedingungen bis zur 24. Minute, als Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, solche zwischen der 24. und 40. Minute und als oxygenierte Sesquiterpene diejenigen, die ab der 40. Minute detektiert wurden.
Ein großer Nachteil der destillativen Fraktionierung ergibt sich durch die mit steigender Temperatur zunehmende Artefaktbildung, speziell des trans-β-Farnesens. Diese Komponente erwies sich als noch thermolabiler als Germacren D und macht zudem mit 42% einen sehr hohen Anteil des Öles aus. Zur besseren Reproduzierbarkeit der Destillationsergebnisse wäre es daher günstiger gewesen, für jede Destillation ein frisches Öl zu verwenden. Dies war jedoch aufgrund der nur begrenzt zur Verfügung

stehenden Ölmenge und der nicht erwarteten Zersetzungsreaktion unterlassen worden. Trotzdem erlauben die Ergebnisse eine Beurteilung des mit Kamillenöl durchgeführten Destillationsverfahrens.
Aufgrund des hohen Anteils hochsiedender Komponenten, sowie des mit der verwendeten Wasserstrahlpumpe nicht weiter zu reduzierenden Drucks, mußte mit wesentlich höheren Temperaturen als bei den bisherigen Öldestillationen gearbeitet werden. Ein weiterer Unterschied zu den bisherigen Destillationen ergibt sich bei der anschließenden GC-Analyse, die nicht auf einer DB-Wax- sondern auf einer apolaren DB5-Kapillare erfolgte, da auf erstgenannter die Spiroether nicht erfaßbar sind.
Relativ problemlos ließen sich die 2% Monoterpene auf bis zu 34% anreichern, wodurch sie gaschromatographisch leichter nachweisbar waren und auch Spurenkomponenten noch detektiert werden konnten. Allerdings lagen bei den dabei eingesetzten relativ niedrigen Temperaturen die Destillatmengen teilweise unter 1%. Bei sehr hohen Temperaturen gelang es, im Rückstand die oxygenierten Sesquiterpene von den etwas niedriger siedenden Sesquiterpenkohlenwasserstoffen zu trennen. Jedoch liegt dieser Effekt in nicht unwesentlichem Maße daran, daß sich trans-β-Farnesen zunehmend zersetzt. Dementsprechend steigt auch die Konzentration der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe im Destillat nicht in dem Umfang an, wie sie im Rückstand abfällt und ließ sich nur unwesentlich von 61% im Ausgangsöl auf etwa 70% im Destillat steigern. Dies gelingt auch nur bei niedrigen Temperaturen, bei denen zwar die oxygenierten Sesquiterpene kaum im Destillat erscheinen, jedoch die Monoterpene einen Anteil von bis zu 34% ausmachen. Um möglichst 3 Fraktionen mit hohen Konzentrationen der entsprechenden Komponenten zu erhalten, empfiehlt es sich daher durch etwa 1stündige Destillation bei einer der beiden niedrigsten angewendeten Temperaturen zunächst die Monoterpene abzutrennen, um dann durch Temperaturerhöhung um 20 bis 30°C ein Destillat mit relativ hohem Anteil an Sesquiterpenkohlenwasserstoffen zu erhalten. Allerdings liegen vor allem bei den Kapillardestillationen bei diesen eingesetzten mittleren Temperaturen die Destillatmengen immer noch recht niedrig. Durch weitere Temperaturerhöhung auf Werte, die dem eingesetzten Maximum in etwa entsprechen, werden schließlich die oxygenierten Sesquiterpene in hoher Konzentration im Rückstand erhalten.
Das Ziel, die trans-β-Farnesen-Konzentration im Öl zu reduzieren, wird weniger durch den Destillationsvorgang als durch die zunehmende Zersetzung der Substanz bei hohen Temperaturen erreicht. Diese Komponente ließ sich bei den höchsten eingesetzten Temperaturen auf nahezu 0% im Rückstand reduzieren. Ist man jedoch auch am Erhalt des trans-β-Farnesens in recht hohen Konzentrationen interessiert, so ist die Vakuumdestillation unter diesen Druck- und Temperaturverhältnissen wenig geeignet.

D. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Bei der phytochemischen Analyse im Labor besteht – wie auch bei Analysen andere Art – häufig das Problem, das nur eine sehr begrenzte Menge an Analysenmaterial zur Verfügung steht. Von dieser Problematik ist auch die Gewinnung von ätherischem Öl aus den entsprechenden Drogen und die Fraktionierung kleiner Mengen ätherischen Öles betroffen. Sowohl die Gewinnung als auch die Fraktionierung dienen häufig anschließenden weiterführenden analytischen Untersuchungen.
Zwar gibt es bereits einige gängige Methoden, um ätherische Öle aus kleinen Mengen an Pflanzenmaterial zu analysieren (z.B. SPME, Headspace-Analytik), diese beruhen jedoch nicht auf der Wasserdampfdestillation, welche die geeignetste Methode zur Gewinnung ätherischer Öle darstellt. Auch sind schon Methoden entwickelt worden, mit denen aus wenig Drogenmaterial durch Wasserdampfdestillation ätherische Öle gewonnen werden können [KRÜGER, 1995; WISH, 1996]. Diese besitzen jedoch gewisse Nachteile, wie Einwaagen über 1g, Verdünnungseffekte, relativ großer apparativer Aufwand oder die fehlende Möglichkeit, Rückschlüsse auf den Ölgehalt der Droge ziehen zu können.
Die Fraktionierung kleiner Mengen ätherischen Öles erfolgt meist durch chromatographische Verfahren. Sie führen jedoch häufig zu einer unerwünschten hohen Probenverdünnung durch das eingesetzte Lösungsmittel. Durch fraktionierte Vakuumdestillation ist es möglich, ohne allzu großen apparativen Aufwand sowie der Vermeidung von Lösungsmitteln, eine Trennung ätherischer Öle in mehrere Komponentengruppen mit unterschiedlichen Siedebereichen zu erzielen.
Mit der Entwicklung des Kapillardestillationsgerätes steht eine Apparatur zur Verfügung, die einen wichtigen Beitrag zur Lösung der beiden geschilderten Probleme leistet. Über die Qualität der durch Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillate gab es schon zuvor einige Untersuchungen, in denen eine gute Übereinstimmung mit durch konventionelle Methoden gewonnenen Destillaten dokumentiert wird. Es hat sich zudem gezeigt, daß durch geringfügige Modifikationen am Kapillardestillationsgerät Vakuumdestillationen durchführbar sind, mit denen eine Trennung kleinerer Mengen ätherischen Öles zumindest in eine Monoterpenkohlenwasserstoff- und eine Sesquiterpen- bzw. Phenylpropanfraktion möglich erschien.

Gaschromatographische Analyse

Sowohl für die Analyse der Wasserdampfdestillate, als auch für die der fraktionierten Öle erwies sich die Gaschromatographie als die Methode der Wahl. Sie gewährleistet durch hohe Trennstufenzahlen und automatische Peakintegration einen schnellen Zugang zur qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der ätherischen Öle. Eventuelle Nachteile, wie z.B. Peaküberlappungen bei schwierig trennbaren Isomerengruppen, störend wirkende schwer- oder gar nicht flüchtige Komponenten und thermische oder katalytische Zersetzung im chromatographischen System, spielen bei der Analyse der sich aus meist bekannten Komponenten zusammensetzenden Öle nicht die Rolle, wie bei Proben weitgehend unbekannter Zusammensetzung. Bei den meisten Proben diente die Gaschromatographie entweder dem Vergleich von Wasserdampfdestillaten oder der Erfassung von Veränderungen in der Ölzusammensetzung der unter Vakuum destillierten Öle. Lediglich bei den Untersu-

chungen des ätherischen Öles von Bunium bulbocastanum galt es weitgehend unbekannte Proben gaschromatographisch zu analysieren.
Trotz dieser meist auf Vergleichbarkeit beruhenden Ziele, wurde eine möglichst optimale Einstellung der GC-Parameter angestrebt, um möglichst alle Komponenten erfassen zu können, die bekannten Einzelkomponenten zu identifizieren und sie bei den Wasserdampfdestillaten durch Einsatz eines inneren Standards und von Korrekturfaktoren zu quantifizieren.

1. Wasserdampfdestillation

Die Qualität und Quantität der durch Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillate ist schon in einigen Untersuchungen dokumentiert, in denen über eine gute Übereinstimmung mit durch konventionelle Methoden gewonnenen Destillaten berichtet wird [GIEßELMANN, KUBECZKA, 1993; KUBECZKA, GIEßELMANN, ZIMMERMANN, 1994; BRIECHLE, DAMMERTZ, GUTH, 1997; SCHMID, RÖDL, ABEL, 1998]. Es galt daher zu überprüfen, ob sich diese positiven Ergebnisse auch bei einer größeren Anzahl von Wiederholungsanalysen und beim Quantifizieren über Standardsubstanzen und Korrekturfaktoren bestätigen.

Auswahl der Pflanzendrogen

Bei der Auswahl der für diese Untersuchungen verwendeten Drogen wurde darauf geachtet, daß sich diese in der Zusammensetzung ihrer ätherischen Öle (Verhältnis von Kohlenwasserstoff- zu oxygenierten Verbindungen) und den Strukturen, in denen dieses Öl abgelagert ist (Drüsenschuppen, Ölstriemen) unterschieden. Beide Eigenschaften haben einen großen Einfluß auf den Verlauf der Wasserdampfdestillation und die Zusammensetzung der Destillate, so daß die Wahl schließlich auf Pfefferminz- und Rosmarinblätter, sowie auf Fenchelfrüchte fiel. Bei Pfefferminz- und Rosmarinblättern ist das ätherische Öl vorwiegend in Drüsenschuppen lokalisiert, während es bei den Fenchelfrüchten in Ölstriemen gespeichert wird, die im Gegensatz zu den Drüsenschuppen von einem die Diffusion des Öles behinderndem Gewebe umgeben sind. Dies war auch das Hauptargument, warum die Versuchsreihen der Fenchelfrüchte sowohl mit ganzen als auch mit zerkleinerten Früchten durchgeführt wurden. Der die Wasserdampfdestillation bestimmende Unterschied bei den beiden Blattdrogen liegt in der Ölzusammensetzung, die bei den Pfefferminzblättern durch einen hohen Anteil an oxygenierten Verbindungen, bei den Rosmarinblättern hingegen hauptsächlich durch Terpenkohlenwasserstoffe gekennzeichnet ist.

1.1. Quantitative gaschromatographische Analyse

Das Quantifizieren der Einzelkomponenten und der Ölausbeuten erfolgte bei allen Wasserdampfdestillationen über einen inneren Standard, Korrekturfaktoren und die

unmittelbar nach den Destillationen erfolgende 3malige gaschromatographische Analyse des Destillates.

Standardsubstanzen

Die zum Quantifizieren verwendeten Substanzen Caprylsäuremethylester und Anisol erfüllten beide die Voraussetzungen für die Verwendung als innerer Standard in der Gaschromatographie, da sie in hoher Reinheit (> 99%) vorlagen, von ausreichender Stabilität waren und aufgrund ihrer Retentionszeiten zu keinen Überlappungen mit einer der Ölkomponenten führten. Zudem sind sie aufgrund ihrer Lipophilie den Ölkomponenten chemisch ähnlich und auch ihr GC-Korrekturfaktor liegt in deren Bereich. Nachdem für die Destillate der Blattdrogen der Ester als innerer Standard verwendet wurde, mußte für das Destillat der Fenchelfrüchte eine andere Substanz gewählt werden, da sich der Peak des Esters mit dem des Fenchons des Fenchelöles überlappte. Die Wahl fiel mit Anisol auf eine Substanz, die sich beim Vergleich der beiden Standardsubstanzen als die Verbindung mit der noch etwas größeren Konstanz der Werte herausstellte. Da Anisol zudem auch zu keinen Peaküberlappungen in den Chromatogrammen des Pfefferminz- bzw. Rosmarinöles führt, hätte es sich auch als Standard für die durchgeführten Wasserdampfdestillationen der Blattdrogen geeignet.

Korrekturfaktoren

Bei der Ermittlung der Korrekturfaktoren von Einzelkomponenten haben Zusammensetzung und Struktur der Moleküle den größten Einfluß. Je höher der Korrekturfaktor einer Substanz ist, desto weniger stromleitende Ionen werden bei deren Verbrennung im verwendeten FID erzeugt und desto geringer ist das erzeugte Signal in Bezug zur Substanzmenge. Die geringsten Korrekturfaktoren haben demnach die Kohlenwasserstoffe. Eine in der Literatur dokumentierte Abhängigkeit des Faktors von Konzentrationsunterschieden [KAISER, 1969] konnte nicht nachgewiesen werden, wodurch auf einen zusätzlichen Korrekturfaktor bei großen Unterschieden zwischen innerem Standard und zu quantifizierender Komponente verzichtet werden konnte. Bei der Ermittlung der Korrekturfaktoren für das Gesamtöl zeigte sich, daß sie je nach Konzentration unterschiedliche Werte annehmen. Dies liegt in erster Linie daran, daß bei niedrigeren Ölkonzentrationen einige Komponenten unter die eingestellte Integrationsschwelle im Gaschromatogramm fallen, dadurch nicht mehr in die Peakflächenberechnung einbezogen werden und die Summe aller Peakflächen kleiner wird. Für Rountinemessungen ist es daher günstiger, Korrekturfaktoren für verschiedene Konzentrationen zu ermitteln. Bei Einzelmessungen kann der Korrekturfaktor auch relativ konstant gehalten werden, wenn durch Variation der Integrationsschwelle die Anzahl der Peaks bei verschiedenen Konzentrationen konstant gehalten wird.

Beurteilung des Quantifizierverfahrens

Der Vergleich von Arzneibuch- und Kapillardestillaten in Bezug auf Ölausbeute und Streuung erwies sich insofern als schwierig, da die Destillate unterschiedlich weiterverarbeitet wurden. Bei der Arzneibuchdestillation wurde das Öl quantitativ aus dem

Meßrohr der Apparatur in einem Meßkolben aufgefangen, die Standardlösung in bestimmter Menge und Konzentration hinzugegeben und anschließend auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Es wurde also zunächst destilliert, erst dann erfolgte die Zugabe der Standardlösung mit anschließendem Verdünnungsschritt. Es wurde nicht ähnlich wie bei den Kapillardestillationen die Auffangphase mit definierter Standardkonzentration in die Apparatur gefüllt, da es im Verlauf der Arzneibuchdestillationen zu Konzentrationsverschiebungen des Standards in n-Heptan kommen könnte. Bei den Kapillardestillationen mußte anders verfahren werden. Da es sich um sehr kleine Volumina (meist 200µl) an vorgelegtem n-Heptan handelte, mußte diesem der Standard bereits vor der Destillation zugesetzt werden. Durch das Verwenden der Standardsubstanzen in der Vorlage war ein Quantifizieren der Kapillardestillate problemlos möglich. Streufaktoren, die durch die Dosierung der Auffangphase bei der Kapillardestillation, sowie die anschließenden GC-Analysen bedingt sind, fielen kleiner als erwartet aus und beeinflußten die Streuwerte der Endergebnisse nur wenig. Die relativen Standardabweichungen bei Abmessungen der Auffangphase lagen bei etwa 0,01%, die der GC-Analyse sogar unter 0,01% und damit deutlich unter denen, bei der Auswertung der Destillate ermittelten Streuwerte.

1.2. Destillatvergleich

Hauptziel bei den Untersuchungen zur Wasserdampfdestillation war, die durch Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillate mit denen vergleichend bewerten zu können, die durch die konventionelle Destillationsapparatur des Europäischen Arzneibuchs [PH. EUR. 1997] gewonnen wurden.

Einwaagen bei der Kapillardestillation

Die Einwaagen lagen bei den Kapillardestillationen im Bereich von etwa 10 bis 300mg und richteten sich nach dem Ölgehalt der Droge (Pfefferminzblätter ca. 2%, Rosmarinblätter ca. 1,6%, Fenchelfrüchte ca. 4%). Bei Vorlage von z.B. 200µl 2,0%iger Standardlösung und Einwaagen der Blattdrogen von 200mg bzw. 100mg Fenchelfrüchte lag somit etwa 2% Öl am Ende der Destillation in der Vorlage vor. Da am Ende aller Destillationen etwa gleich große Mengen Standard und Öl vorliegen sollten und die höchste eingesetzte Standardkonzentration 2% war, wurden höhere Einwaagen durch Erhöhung des Auffangphasenvolumens kompensiert. Bei allen Einwaagen ließen sich anhand der Gaschromatogramme Aussagen über die qualitative Zusammensetzung der Destillate machen, da fast alle bekannten Komponenten trotz unterschiedlicher Drogeneinwaagen detektiert wurden. Lediglich bei den kleinsten Einwaage kam es vor, daß Komponenten, die nur in sehr geringem Anteil im Öl vertreten waren, nicht mehr berücksichtigt wurden, da sie unter die Integrationsschwelle fielen. Es ließen sich auch bei allen Einwaagen quantitative Aussagen machen, wobei sich jedoch zeigte, daß bei zu kleinen Einwaagen (bei den Blattdrogen unter 100mg, bei den Fenchelfrüchten unter 50mg) die Streuwerte meist stark anstiegen, so daß zu kleine Einwaagen möglichst vermieden werden sollten. Bei Einwaagen, die bei den Blattdrogen über 200mg bzw. bei den Fenchelfrüchten über 100mg lagen, ließen sich die Streuwerte nicht mehr signifikant verkleinern. Es zeigte sich sogar, daß sie bei diesen Einwaagen teilweise höher lagen, was eventuell mit

den größeren eingesetzten Vorlagevolumina zusammenhängen könnte. Am günstigsten zum Quantifizieren erwiesen sich somit die Einwaagen, bei denen mit 200µl Vorlage gearbeitet wurde und bei denen in der Auffangphase am Destillationsende etwa 2% Öl und 2,0% innerer Standard enthalten war. Dies entspricht bei den Blattdrogen den 200mg- und bei den Fenchelfrüchten den 100mg-Einwaagen.

Vergleich der Gaschromatogramme

Der Destillatvergleich anhand der Gaschromatogramme ergab bei allen Destillaten nur geringfügige Unterschiede zwischen Arzneibuch- und Kapillardestillaten. Nahezu alle benannten Komponenten wurden bei beiden Typen detektiert, auch scheinen anhand der Chromatogramme die quantitativen Verhältnisse nahezu gleich zu sein. Bei Bestehen eventueller kleinerer quantitativer Unterschiede ließen sich keine Gesetzmäßigkeiten feststellen. Dies bedeutet, daß die Kapillardestillation zur qualitativen Beurteilung der Destillate den konventionellen Destillationsmethoden in nichts nachsteht.

Vergleich der Ölgehalte in den Drogen

Etwas unterschiedlich verhalten sich die ermittelten Gehalte bei beiden Destillationstypen. Am besten läßt sich dies am Vergleich der Destillate der Pfefferminz- und der Rosmarinblätter beobachten. Das Pfefferminzöl besteht nur zu ca. 11% aus Monoterpenkohlenwasserstoffen, beim Rosmarinöl sind es hingegen ca. 74%. Die Ölausbeuten der Kapillardestillate lagen bei den Pfefferminzblättern im Durchschnitt um ca. 17% unter, bei den Rosmarinblättern um ca. 13% über denen der Arzneibuchdestillate. Da sich bei beiden Drogen das Öl vorwiegend in Drüsenschuppen befindet, ist anzunehmen, daß diese Tendenz in erster Linie von der Zusammensetzung der ätherischen Öle verursacht wird. Eine weitere Rolle könnten die unterschiedlichen Destillationsprinzipien (vorliegen einer Kreislaufdestillation bei der Arzneibuchdestillation), das unterschiedliche Drogen/Wasser-Verhältnis, sowie Unterschiede im Quantifizierverfahren spielen. Bei hohen Anteilen oxygenierter Verbindungen liegen die Ölausbeuten bei der Arzneibuchdestillation über denen der Kapillardestillation, bei Vorliegen von vorwiegend Kohlenwasserstoffen verhalten sich die Verhältnisse umgekehrt.
Auch bei Vergleich der Komponentengruppen beim Rosmarinöl zwischen Arzneibuch- und Kapillardestillat ist zu erkennen, daß der Anteil der vorderen Komponentengruppe (vorwiegend Monoterpenkohlenwasserstoffe) bei den Kapillardestillaten höher ausfällt als bei den Arzneibuchdestillaten[1]. Bei der hinteren Komponentengruppe (vorwiegend Sesquiterpene und oxygenierte Monoterpene) liegen die Verhältnisse umgekehrt. Will man bei der Ölgehaltsbestimmung durch Kapillardestillation möglichst den absoluten Ölgehalt bzw. den durch Arzneibuchdestillation ermittelten Gehalt wiedergeben, so ist es ratsam einen zusätzlichen Korrekturfaktor zu berechnen, der diesen Unterschied in den Ölgehalten beider Destillationstypen berücksichtigt. Bei den Kapillardestillationen der Pfefferminzblätter konnte außerdem gezeigt werden, daß durch Kochsalzzugabe in die Auffanggefäße ein Aussalzeffekt mit Er-

[1] Die vordere Komponentengruppe umfaßt in erster Linie Monoterpenkohlenwasserstoffe und reicht unter den verwendeten GC-Standardbedingungen (DB-Wax-Kapillare) bis zur 15. Minute. Mit hinterer Komponentengruppe sind die Substanzen gemeint, die etwa ab der 20. Minute eluiert werden und bei denen es sich vor allem um Sesquiterpene und oxygenierte Monoterpene handelt.

höhung der Ölausbeuten erzielt werden kann (um etwa 5%). Dieser Effekt fiel zwar geringer als erwartet aus, er scheint aber zumindest bei Drogen mit hohem Anteil oxygenierter Verbindungen vorteilhaft zu sein.
Ein ähnlicher Vergleich der Gehalte bei den Fenchelfrüchten ist aufgrund der aufgetretenen Emulsionsbildung schwierig. Im Fenchelöl besteht der Hauptanteil der Komponenten aus oxygenierten Verbindungen, trotzdem liegen die Werte der Kapillardestillate eher über denen der Arzneibuchdestillate. Dies könnte damit zusammenhängen, daß die Emulsionsbildung eventuell bei der Arzneibuchdestillation größere Ausmaße annimmt als bei der Kapillardestillation. Die Untersuchungen zur Abnahme des ätherischen Ölgehaltes aus gemahlenen Fenchelfrüchten zeigte, wie wichtig es ist, unmittelbar nach dem Zerkleinerungsvorgang mit der Destillation zu beginnen. Die Ölausbeuten sinken vor allem durch zunehmende Verflüchtigung. Es war jedoch auch zu beobachten, daß es sehr schnell zu Verschiebungen in der quantitativen Zusammensetzung des Öles kommt, da vor allem der Gehalt an leichterflüchtigen Monoterpenkohlenwasserstoffen sehr viel schneller abnimmt als der von höhersiedenden und schwererflüchtigen oxygenierten Monoterpenen (z.B. Fenchon) und Phenylpropanderivaten (z.B. trans-Anethol, Estragol).

Vergleich der Streuwerte

Kleinere Unterschiede zwischen Arzneibuch- und Kapillardestillat ließen sich allenfalls beim Vergleich der Zahlenwerte bei gleichzeitig mehrfacher Wiederholung der Analyse nachweisen. Bei diesen Vergleichen geht die Tendenz dahin, daß durch die um den Faktor 100 größeren Einwaagen der Arzneibuchdestillation zwar eine etwas größere Konstanz beim Quantifizieren zeigen (bei den Blattdrogen s_{rel} 2,8 und 1,0%), jedoch durch zwei bis dreimalige Durchführung der Kapillardestillationen ebenso sichere Aussagen über die Gehalte gemacht werden können. Hier liegen die Streuwerte bei den Blattdrogen meist bei 5 bis 9%. Bei den Destillationen der Fenchelfrüchte, die durch eine starke Emulsionsbildung gekennzeichnet waren, zeigte sich die Kapillardestillation in der Konstanz der Werte der Arzneibuchdestillation sogar ebenbürtig (s_{rel} meist bei 5-7%). Während hierbei die Streuwerte der Kapillardestillate im Bereich der Destillate der Blattdrogen lagen, stiegen die Werte der Arzneibuchdestillate aufgrund der Emulsionsbildung in den Bereich der Kapillardestillate. Dies trifft vor allem auf die gemahlenen Fenchelfrüchten zu, bei denen die Probe aus einem größeren, durch den Mahlvorgang „homogenisierten“ Kollektiv entnommen wurde. Aber auch hier gilt es, nicht zu kleine Einwaagen (≤ 50mg) zu wählen.

Vergleich der Einzelkomponenten

Die Wahl der zu quantifizierenden ausgesuchten Einzelkomponenten richtete sich nach deren Gehalt im Öl und an ihrer Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe von Komponenten. Bei den Pfefferminzblättern wurden die Gehalte von Limonen, Menthon, β-Caryophyllen und Menthol, bei Rosmarinblättern die von 1,8-Cineol, Campher, β-Caryophyllen und Borneol, sowie bei den Fenchelfrüchten die von α-Pinen, Fenchon, Estragol und trans-Anethol ausgewertet. Beim Quantifizieren der Hauptkomponenten ergibt sich im Prinzip die gleiche Tendenz wie beim Gesamtöl, so daß die Streuwerte und auch die Gehalte tendenziell in diesem Bereich liegen. Dabei ergab sich für die Kapillardestillate eine etwas höhere Streuung bei den Hauptkomponenten als bei den Arzneibuchdestillaten. Größere Unterschiede zwi-

schen Arzneibuch- und Kapillardestillat werden bei Betrachtung der Streuwerte von Komponenten beobachtet, die nur zu etwa 1% im Öl vorliegen (z.B. β-Caryophyllen bei Pfefferminz- und Rosmarinblättern). Hier zeigen die Arzneibuchdestillate noch akzeptable Werte zwischen 5 und 7%. Bei den Kapillardestillaten liegen sie jedoch teilweise so hoch (20-40%), daß keine sichere Aussagen mehr über deren Gehalt in der Droge gemacht werden kann. An der Komponente Borneol im Rosmarinöl ist gut die Tendenz zu erkennen, daß sich hydroxylierte Verbindungen im Kapillardestillat prozentual weniger stark anreichern als im Arzneibuchdestillat. Die Gehalte an Borneol sind trotz der bei allen Kapillardestillaten der Rosmarinblätter höheren Ölausbeuten niedriger als bei den Arzneibuchdestillaten, was vermutlich mit dessen besserer Wasserlöslichkeit zusammenhängen dürfte (vgl. Pfefferminzblätter).

1.3. Destillationsverlauf

Die Untersuchungen zum Destillationsverlauf erlaubten zum einen eine Beurteilung darüber, ob die angesetzten Destillationszeiten für ein quantitatives Übergehen des ätherischen Öles ausreichend waren und zum anderen konnten bei näherer Betrachtung der Einzelkomponenten gewisse Gesetzmäßigkeiten beim Übergehen beobachtet werden.

Ermittlung der benötigten Destillationszeiten

Der Destillatvergleich zeigte, daß die Ergebnisse vor allem vom verwendeten Drogenmaterial abhängig sind. Mit den beiden Blattdrogen Pfefferminz- und Rosmarinblätter wurden zwei Drogen gewählt, deren Öl vorwiegend in Drüsenschuppen gespeichert wird, während bei den Fenchelfrüchten das Öl vorwiegend in Ölstriemen lagert, welche von diffusionsbehinderndem Gewebe umgeben sind und bei denen hierdurch – zumindest bei der unzerkleinerten Frucht – die Destillationsgeschwindigkeit relativ stark gehemmt ist.
Bei der Kapillardestillation ist die Destillationszeit auf 2 bis 3 Stunden begrenzt, da die vorgelegte Wassermenge des Probengefäßes in dieser Zeit in das Auffanggefäß übergeht, ohne in das Probengefäß wieder zurückgeführt zu werden. Die Ermittlung der benötigten Destillationszeiten zeigte, daß sie bei den relativ rasch verlaufenden Destillationen der Blattdrogen ausreichend ist. Auch bei den gemahlenen Fenchelfrüchten reicht eine Destillationszeit von 2 Stunden zum quantitativen Übergehen des ätherischen Öles aus. Werden die Früchte allerdings unzerkleinert destilliert, sollte 3 Stunden destilliert werden, um das Öl quantitativ zu erfassen.

Verlauf beim Übergehen der Einzelkomponenten

Außer durch das einen Ölgang umgebende Gewebe wird die Destillationsgeschwindigkeit vor allem von der Zusammensetzung des ätherischen Öles bestimmt. Die Untersuchungen zum Destillationsverlauf haben gezeigt, das die Destillation der Rosmarinblätter wesentlich schleppender verläuft als die der Pfefferminzblätter. Ursache hierfür dürfte vor allem ein Hydrodiffusionseffekt sein (vgl. B.1.4.3.). In Rosmarinblättern ist der Anteil an sehr unpolaren Monoterpenkohlenwasserstoffen wesent-

lich höher als bei den Pfefferminzblättern, bei denen die oxygenierten Verbindungen den Großteil des Öles ausmachen. Aufgrund der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit apolarer Stoffe in Wasser ist bei der Wasserdampfdestillation ein Übergehen von Terpenkohlenwasserstoffen verzögert. Dies zeigte sich besonders bei Destillation der Fenchelfrüchte, wo die niedrigersiedenden Monoterpenkohlenwasserstoffe einen wesentlich geringeren Anteil als die oxygenierten Verbindungen haben. Trotzdem sind sie noch zu einem wesentlich späteren Zeitpunkt der Destillation nachweisbar als die letztgenannten.

1.4. Untersuchung des ätherischen Öles von Bunium-bulbocastanum-Früchten

Nach den bisherigen Ergebnissen am Beispiel von Drogen mit weitgehend bekannter ätherischer Ölzusammensetzung, die eine gute Reproduzierbarkeit und Übereinstimmungen von Kapillardestillaten im Vergleich mit Arzneibuchdestillaten zeigten, wurde die Kapillardestillation beispielhaft zur Untersuchung des ätherischen Öles von Bunium-bulbocastanum-Früchten (Knollenkümmel) eingesetzt. Hierbei handelte es sich um eine Droge, dessen ätherische Ölzusammensetzung bisher kaum untersucht worden war. Da zudem nur geringe Drogenmengen als Untersuchungsmaterial zur Verfügung standen, bot sich der Einsatz der Kapillardestillation geradezu an. Die Untersuchungen zeigten, daß anhand der gewonnen Kapillardestillate der von verschiedenen Bezugsquellen zur Untersuchung bereitgestellten Droge auf schnelle und einfache Weise nachgewiesen werden konnte, bei welchen Proben es sich überhaupt um die angeforderten Knollenkümmelfrüchte handelte. Zudem konnten anhand von GS-MS-Messungen der gewonnen Destillate einige Komponenten identifiziert werden. Dies unterstreicht den Stellenwert der Kapillardestillation bei Analyse flüchtiger Pflanzeninhaltsstoffe bei Vorliegen von geringen Drogenmengen (im mg-Bereich). Trotz des sehr geringen Ölgehaltes von 4 der 6 in die Untersuchung einbezogenen Proben war es auf relativ einfache Weise und durch geringen Aufwand möglich, ein Destillat zu gewinnen, das bei optimaler Einstellung der Analysenparameter (GC-Empfindlichkeit, Injektionsvolumen, Splitverhältnis usw.) Ergebnisse lieferte, die mit Destillaten vergleichbar sind, die durch konventionelle Verfahren aus größeren Drogenmengen gewonnen werden.
Die Ergebnisse der Untersuchungen ergaben im einzelnen, daß nur 3 der 5 als Bunium-bulbocastanum-Früchte gelieferten Proben der Deklaration entsprachen. Als besonders problematisch erwies sich dabei die Lieferung von Oenanthe-Früchten, die bei Vorliegen von Oenanthe crocata Substanzen enthält, die als stark toxisch beschrieben sind [FROHNE, PFÄNDER, 1987]. Bei einer weiteren Droge ergab erst das Gaschromatogramm des hieraus gewonnenen Kapillardestillates, daß es sich dabei nicht um Bunium-bulbocastanum-Früchte handelte, sondern wahrscheinlich um die Früchte einer anderen Bunium-Art. Als Hauptkomponente konnte in diesem Öl Apiol (87,14%) durch GC-MS-Messung nachgewiesen werden. Die Kapillardestillate der von 3 verschiedenen Bezugsquellen gelieferten echten Bunium-bulbocastanum-Früchte wiesen in den Gaschromatogrammen eine große Übereinstimmung auf. Bei keinem dieser Öle konnte jedoch eine Übereinstimmung mit den von Agarwal gemachten Ausführungen, sowie mit der von diesem Autor beschriebenen große Übereinstimmung mit dem ätherischen Öl von Cuminum cyminum-Früchten festgestellt werden [AGARWAL et al., 1979]. Zudem lagen die ermittelten Ölausbeuten weit unter

den dokumentierten Angaben. Hauptkomponente war bei allen 3 Fruchtproben von Bunium bulbocastanum Caryophyllenoxid. Daneben konnten noch trans-β-Farnesen, Humulenepoxid II, β-Caryophyllen, Salvial-4(14)-en-1-on und das äußerst selten in ätherischen Ölen vorkommende Dendrolasin nachgewiesen werden. Unterschiede gab es bei den 3 Drogen lediglich in der quantitativen Zusammensetzung.

2. Vakuumdestillation

Da ätherische Öle komplexe Gemische aus vielen Einzelkomponenten mit unterschiedlichen Siedepunkten sind, welche unter Normaldruck zumeist zwischen 150 bis 300°C liegen, ergibt sich die Möglichkeit, sie durch Vakuumdestillation zu fraktionieren. Damit besteht eine Alternative zu den meist hierfür verwendeten chromatographischen Verfahren, die allerdings vorrangig zur Trennung unterschiedlicher polarer Fraktionen eingesetzt wird. Durch Anlegen eines Vakuums werden die Siedetemperaturen gesenkt, wodurch sich der gravierendste Nachteil dieses Verfahrens – die thermische Belastung – beträchtlich reduzieren läßt. Die Trennleistung ist zum einen abhängig von der Zusammensetzung des ätherischen Öles – d.h. von den Siedepunktsdifferenzen der Einzelkomponenten bzw. Komponentengruppen wie Mono- und Sesquiterpene – und zum anderen von der Trennleistung des verwendeten Destillationsgerätes, d.h. von der Anzahl seiner theoretischen Böden. Es wurde daher geprüft, ob mit dem Kapillardestillationsgerät auch Vakuumdestillationen durchführbar sind und welche Ergebnisse sich im Vergleich mit dem kommerziellen Kugelrohrdestillationsgerät der Firma Büchi (Glass Oven B-580) erzielen lassen.

2.1. Versuchsaufbau

Durch die unter C.2.1.1. beschriebenen Modifikationen am Geräteaufbau ließen sich mit dem Kapillardestillationsgerät auch Vakuumdestillationen durchführen. Erstaunlich war – bei einem angelegten Vakuum von etwa 55mbar – neben der Stabilität gegenüber dem äußeren Luftdruck vor allem die hohe Dichtigkeit der Versuchsanordnung. So ließ sich das Septum mit der Spritze zur Probennahme mehrmals durchstechen, ohne daß das Septum an Dichtigkeit eingebüßte. Neben Vakuumdestillationen durch Kapillardestillation wurden zur vergleichenden Bewertung Kugelrohrdestillationen unter Vakuum durchgeführt. Das verwendete Kugelrohrdestillationsgerät (vgl. C.2.1.2., Abb. 27) ist bereits so konzipiert, daß mit ihm problemlos auch Vakuumdestillationen durchführbar sind.

2.2. Untersuchung der Destillationsbedingungen

Zu Beginn der Untersuchungen wurde überprüft, ob die Temperaturen in den jeweiligen Probengefäßen denen der Temperaturanzeige entsprachen und wie groß eventuell vorliegende Abweichungen waren. Bei der Kapillardestillation ging es außerdem um die Frage, ob der Druck im Auffanggefäß, welches mit der Vakuumpumpe verbunden ist, dem Druck entspricht, der im Probengefäß herrscht, welches mit dem Auffanggefäß durch eine Kapillare verbunden ist.
Beim Kapillardestillationsgerät steht das Probengefäß in unmittelbarem Kontakt mit dem Heizblock, der sich schnell aufheizen läßt, so daß das Heizen der Probe relativ schnell verläuft und die Probe – unabhängig von der Höhe der gewählten Temperatur – nach etwa 10 Minuten die eingestellte Temperatur bis auf 1-2°C erreicht (vgl. Tab. 48). Bei der Kugelrohrdestillation liegt zwischen dem Probengefäß und dem Heizmantel ein relativ großer luftgefüllter Raum, wodurch das Aufheizen durch die Luftisolation entsprechend gehemmt ist. Erst nach etwa 20 bis 30 Minuten wird in etwa das erreichbare Temperaturmaximum im Destillationskolben erreicht. Dieses Maximum differiert jedoch je nach Höhe der gewählten Temperatur z.T. beträchtlich von der am Gerät eingestellten Temperatur. Bei z.B. eingestellten 100°C werden maximal 79°C, bei eingestellten 200°C maximal 144°C erreicht (vgl. Tab. 51 und 52). Beim Kapillardestillationsgerät zeigte sich andererseits ein Druckgefälle zwischen Auffang- und Probengefäß, da das Auffanggefäß mit der Vakuumpumpe und über eine Kapillare, durch die bei der Destillation das Destillat übergeht, mit dem Probengefäß verbunden ist. Am Auffanggefäß wird das Vakuum angelegt, durch die enge Kapillarverbindung mit dem Probengefäß entsteht ein Druckgefälle, so daß im Probengefäß nicht mehr der eingestellte Druck herrscht, sondern höher liegt. Diese Druckdifferenz liegt bei der für die späteren Destillationen verwendeten Kapillare (Innendurchmesser 0,53mm) bei etwa 6mbar, erhöht sich entsprechend dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz nur unwesentlich durch eine größere Kapillarlänge, jedoch merklich bei einem verkleinerten Innendurchmesser der Kapillare. Dementsprechend sind Kapillaren mit möglichst großem Innendurchmesser zu verwenden, die jedoch zunehmend an Elastizität verlieren und unter den Bedingungen der Vakuumdestillation leicht brechen. Dies kann allerdings weitgehend durch eine größere Kapillarlänge und einem hieraus resultierenden größeren Krümmungsradius behoben werden.

2.3. Charakterisierung der Destillationsleistung mit Hilfe binärer Gemische

Mit Hilfe binärer Gemische ließ sich zum einen ein Überblick über die mit den beiden Geräten zu erwartenden Destillationsleistungen gewinnen und zum anderen konnte durch Änderungen der Destillationsparameter und anschließenden Vergleich mit den Standardbedingungen festgestellt werden, welche Parameter einen Einfluß auf die Destillation haben und inwieweit sich die Destillation hierdurch optimieren läßt.

Auswahl der Substanzen

Die Auswahl der Substanzen richtete sich fast ausschließlich nach deren Siedepunkten; es wurde lediglich noch berücksichtigt, daß es sich um Stoffe handelte, die in ätherischen Ölen weitverbreitet sind. Die hergestellten 1:1-Gemische bestanden aus α-Pinen (Sdp. 155°C), das in jeweils einem Gemisch mit Limonen (175°C), Fenchon (191°C), Menthon (207°C), Carvon (231°C) und Eugenol (254°C) kombiniert wurde. Hieraus ergaben sich 6 Zweierkombinationen, deren Substanzen sich um etwa 20, 40, 60, 80 und 100°C in ihren Siedepunkten unterschieden.

Abschätzen der Trennstufenzahl

Die Abschätzung der mit den beiden Geräten erzielten Trennstufenzahlen erfolgte mit Hilfe des Diagramms nach Bragg-Lewis (vgl. Abb. 4) und der sich bei den Destillationen ergebenen Destillatreinheiten. Bei mittleren Temperaturen, bei denen nach 5stündiger Destillation etwa 50% der Einwaage übergegangen waren, ergaben sich Trennstufenzahlen von etwa 1,2. Die Reinheit des Destillats ließ sich durch Anwendung relativ niedriger Temperaturen (bei denen die Destillatmenge nach 5stündiger Destillation jedoch nur ca. 10% der Einwaage ausmachte) stark erhöhen, so daß bei den niedrigsten eingesetzten Temperaturen Trennstufenzahlen von nahe 2 erreicht wurden. Bei diesen ermittelten Trennleistungen waren für eine Trennung bzw. stärkere Anreicherung allerdings Siedepunktsdifferenzen von mindestens 40°C erforderlich.

Destillationsverlauf und Einfluß der Gefäßrotation

Der Destillationsverlauf folgte dem Raoultschen Gesetz, nach dem die Menge der übergehenden Substanz außer von dessen Siedepunkt auch von seiner Konzentration in der Probe abhängig ist. Mit zunehmender Destillationsdauer nimmt die Konzentration des leichterflüchtigen α-Pinens im beheizten Probengefäß ab, wodurch sich die Destillationsgeschwindigkeit verringert und es zunehmend schwieriger wird, die immer geringer werdende Menge von α-Pinen übergehen zu lassen.
Stark bemerkbar macht sich die Gefäßrotation der Kugelrohrdestillation auf den Destillationsverlauf, wodurch es zur ständigen mechanisch bedingten Durchmischung der Probe kommt. Hinzu kommt die deutlich größere Flüssigkeitsoberfläche beim Kugelrohrdestillationsgefäß im Gegensatz zum Probengefäß des Kapillardestillationsgerätes. Bei der Kapillardestillation ist die Durchmischung ausschließlich durch Diffusion bedingt, die jedoch durch die hohe Heizwärme deutlich erhöht wird. Die Werte für die Destillatreinheit und -menge streben hierbei meist auf einen bestimmten Wert zu.
Durch die Gefäßrotation tendiert die Kugelrohrdestillation eher zur Destillation von relativ konstanten Mengen über den gesamten Destillationszeitraum, wobei eine zunehmende Verunreinigung des Destillates zu beobachten ist, so daß jeweils der günstigste Zeitpunkt zum Abbruch der Destillation ermittelt werden muß, um nicht ein zu stark verunreinigtes Destillat zu erhalten.
Ist man mehr am Destillationsrückstand und den höhersiedenden Komponenten interessiert, so erweist es sich als günstiger, eine etwas höhere Destillationstemperatur zu wählen und damit gleichzeitig die Destillationszeit etwas zu verkürzen. Zwar steigt bei höherer Temperatur auch der Verlust an den höhersiedenden Komponenten,

doch ist das Verhältnis von Rückstandsreinheit zur Rückstandsmenge im allgemeinen günstiger.

Einfluß der Änderung von Destillationsparametern

Durch Variation von Destillationsparametern, wie z.B. Kapillarlänge und -durchmesser, Gefäßgrößen, Geschwindigkeit der Gefäßrotation oder die Kühltemperatur des Auffanggefäßes (vgl. C.2.4.5.), ließ sich – bis auf die Änderung der Temperatur und des Druckes – keine Verbesserung der Trennleistung erzielen. Zudem haben diese Änderungen nur einen geringen Einfluß auf den Destillationsverlauf. Allerdings sinkt die Destillationsgeschwindigkeit merklich, wenn bei der Kugelrohrdestillation die Rotation ganz eingestellt wird. Dagegen hat die Höhe der Rotationsgeschwindigkeit und die Größe der verwendeten Gefäße kaum einen Einfluß auf die Destillationsleistungen. Auch eine Kühlung des Auffanggefäßes war bei den untersuchten Testgemischen nicht erforderlich.
Bei der Kapillardestillation reduziert sich die Destillationsgeschwindigkeit durch Verwenden einer Kapillare kleineren Innendurchmessers (0,32 oder 0,25mm), da hierdurch das Druckgefälle zwischen Probengefäß und dem mit der Vakuumpumpe verbundenen Auffanggefäß deutlich höher ist.
Veränderungen sind lediglich noch bei Variationen der Einwaagen zu beobachten. Bei kleineren Einwaagen steigt die prozentuale Destillatmenge pro Zeiteinheit, gleichzeitig nimmt die Destillatreinheit ab. Eine Verkleinerung der Einwaage hat dementsprechend die gleiche Auswirkung wie eine Temperaturerhöhung oder ein Absenken des Druckes.

Erhöhung der Destillatreinheit durch Mehrfachdestillation

Will man einen möglichst hohen Trenneffekt erzielen, bietet sich als nahezu einzige Möglichkeit – abgesehen von einer weiteren Reduzierung des Druckes, verbunden mit einer Absenkung der Destillationstemperatur – die Mehrfachdestillation an.
Eine Erhöhung der Destillatreinheit durch Mehrfachdestillation hat sich allerdings bei den Untersuchungen nicht bewährt, da zu hohe Substanzverluste auftraten, eine längere thermische Belastung der Probe erforderlich ist und die erzielten Reinheitswerte unter den Erwartungen lagen. Für dieses Ziel empfiehlt sich daher eher ein Absenken der Destillationstemperatur, wodurch zwar auch die Destillatmenge pro Zeiteinheit verringert wird, jedoch vor allem die thermische Belastung wesentlich geringer ist als bei der Mehrfachdestillation.

2.4. Fraktionierte Destillation ätherischer Öle

Die fraktionierte Destillation ätherischer Öle erfolgte in ähnlicher Weise wie die Versuchsreihen mit binären Gemischen. Bei einem Druck von 55-60mbar wurde versucht, je 10,0g der ausgewählten ätherischen Öle durch Kapillar- und Kugelrohrdestillation in zumindest 2 Komponentengruppen zu trennen. Variiert wurde lediglich die Destillationstemperatur. Außerdem wurden mit jedem Öl bei einer festgelegten Temperatur Destillationen mit je einer 1,0g- und einer 5,0-g-Einwaage durchgeführt, um

den Einfluß der Einwaage auf den Destillationsverlauf zu untersuchen. Jeweils nach ½, 1, 2, 3, 4 und 5 Stunden wurde das Destillat ausgewogen und Proben von den Destillaten und Destillationsrückständen genommen, die anschließend gaschromatographisch analysiert wurden. Korrekturfaktoren wurden bei diesen GC-Analysen nicht verwendet, so daß die Quantifizierung der Einzelkomponenten ausschließlich über die ermittelten Peakflächenprozente erfolgte.

Auswahl der ätherischen Öle

Die Auswahl der Öle richtete sich vorrangig nach dem Vorliegen von mindestens 2 voneinander destillativ trennbaren Komponentengruppen. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß entsprechend den Siedepunktsbereichen am wahrscheinlichsten Monoterpenkohlenwasserstoffe (Sdp. 150-190°C), oxygenierte Monoterpene (190-240°C), Sesquiterpenkohlenwasserstoffe (240-280°C) und oxygenierte Sesquiterpene (280-300°C) voneinander trennbar sind. Hinzu kamen die Phenylpropanderivate, deren Destillationsverhalten entsprechend ihrem Siedebereich (230-270°C) weitgehend dem der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe gleicht.
Ein weiteres Kriterium für die Auswahl war, daß die Zusammensetzung der Öle und die Siedepunkte der Einzelkomponenten größtenteils bekannt waren und sich keine ausgesprochen thermolabilen Einzelkomponenten darunter befanden.
Zu möglichst vielen Einzelkomponenten sind aus Gründen der Vergleichbarkeit die Siedepunkte unter Normaldruck angegeben. Waren nur die Siedepunkte bei reduziertem Druck bekannt, ließen sich die normalen Siedepunkte mit hinreichend großer Genauigkeit durch die Augustsche Dampfdruckformel berechnen (vgl. C.2.3.2.).

Die Auswahl fiel schließlich auf:

ungefähre Zusammensetzung

- Ingweröl (18% Monoterpen-, 82% Sesquiterpenkohlenwasserstoffe)
- Pfefferöl (65% Monoterpen-, 35% Sesquiterpenkohlenwasserstoffe)
- Eukalyptusöl (92% Monoterpen-, 4% Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, 4% oxygenierte Monoterpene)
- Zimtöl (10% Monoterpenkohlenwasserstoffe, 90% höhersiedende Phenylpropanderivate, Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und Sonstige)
- Kamillenöl (2% Monoterpen-, 63% Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, 35% oxygenierte Sesquiterpene)

Von jedem Öl standen etwa 20-25ml pro Destillationsapparatur zur Verfügung, d.h. nach Beendigung der jeweiligen Destillation mußten Destillat und Rückstand wiedervereinigt werden, um sie für die nachfolgenden Destillationen erneut nutzen zu können. Jedes Öl wurde daher 5 bis 9mal der thermischen Belastung bei der Destillation ausgesetzt. Bis auf die Abnahme des trans-β-Farnesen-Gehaltes im Kamillenöl konnte jedoch hierdurch bei keinem der verwendeten Öle eine signifikante Veränderung in der Zusammensetzung festgestellt werden.

2.4.1. Tendenzen bei der Fraktionierung

Vergleich von Kapillar- und Kugelrohrdestillation

Die bei den binären Gemischen festgestellten Unterschiede zwischen den beiden Destillattypen treffen auch auf die Fraktionierung der ätherischen Öle zu. Bei der Kapillardestillation strebt die Destillatmenge bei definierten Temperatur- und Druckverhältnissen auf einen bestimmten Wert zu, d.h. die Destillationsgeschwindigkeit sinkt relativ kontinuierlich bis zu einem bestimmten Zeitpunkt, ab dem kein Destillat mehr übergeht. Bei der Kugelrohrdestillation sind die Destillatmengen pro Zeiteinheit wesentlich konstanter. Aufgrund der kontinuierlich zunehmenden Verunreinigung des Destillates muß meist der günstigste Zeitpunkt zum Abbruch der Destillation ermittelt werden. Trotzdem ist bei ätherischen Ölen, wie z.B. dem Kamillenöl, bei dem relativ hohe Destillationstemperaturen erforderlich sind und das zudem temperaturempfindliche Substanzen enthält, der Kugelrohrdestillation der Vorzug zu geben, da die Destillatmengen pro Zeiteinheit höher sind und damit die Zeit einer hohen thermischen Belastung verkürzt werden kann. Die Trennleistung bei der Ölfraktionierung ist entsprechend der ermittelten ungefähren Trennstufenzahl (zwischen 1 und 2) bei beiden Apparaturen etwa gleich.

Einfluß der Einwaage

Bei den niedrigeren 5- bzw. 1-g-Einwaagen zeigte sich die bei den binären Gemischen beobachteten Tendenz, daß kleinere Einwaagen den gleichen Effekt bezüglich der prozentualen Destillatmengen und -reinheiten haben wie eine Temperaturerhöhung bzw. Druckreduzierung. Gegenüber den höheren 10-g-Standardeinwaagen ergibt sich bei unveränderten Temperatur- und Druckverhältnissen eine höhere prozentuale Destillatmenge, bei abnehmender Destillatreinheit und zunehmender Rückstandsreinheit.

Destillationstemperaturen

Lagen die eingesetzten Destillationstemperaturen bei den binären Gemischen, bei denen das leichterflüchtige α-Pinen 50% ausmachte, noch zwischen 80 und 110°C (Kapillardestillation) bzw. 70 und 110°C (Kugelrohrdestillation), mußten bei den Destillationen ätherischer Öle mit geringem Anteil leichtflüchtiger Komponenten, bei gleichen Druckverhältnissen – entsprechend dem Raoultschen Gesetz – meist deutlich höhere Temperaturen eingesetzt werden. Aus diesem Grund lassen sich kleine Restmengen niedrigsiedender Monoterpenkohlenwasserstoffe nur schwer vom Rückstand abtrennen. Bei einem hohen Anteil von Monoterpenkohlenwasserstoffen – wie bei den Destillationen des Pfeffer- und Eukalyptusöles – reichten hingegen meist schon Temperaturen von 100°C, um zumindest ein relativ reines Destillat in hoher Ausbeute zu gewinnen. Um jedoch bei diesen beiden Ölen einen möglichst monoterpenarmen Rückstand zu gewinnen, muß bei ähnlich hohen Temperaturen destilliert werden wie bei den sesquiterpen- bzw. phenylpropanreichen Ingwer- und Zimtöl. Die höchsten Temperaturen waren für die Fraktionierung des Kamillenöles notwendig, das fast ausschließlich aus hochsiedenden Sesquiterpenen bestand.

2.4.2. Ergebnisse der einzelnen fraktionierten Öldestillationen

Ingweröl

Begonnen wurden die Untersuchungsreihen mit den Destillationen des Ingweröles, das fast ausschließlich aus Monoterpen- (ca. 18%) und Sesquiterpenkohlenwasserstoffen (ca. 82%) bestand und dessen Destillationen erste gute Hinweise ergaben, unter welchen Destillationsparametern bestimmte Trennleistungen zu erwarten waren. Die Auswertung der Destillate und der Rückstände ergab, das sich beim Ingweröl eine gute Fraktionierung in die beiden erwähnten Komponentengruppen erzielen ließ. Innerhalb dieser Gruppen war jedoch eine weitere Auftrennung in Einzelkomponenten bei allen angewandten Destillationstemperaturen nicht zu erreichen. Bei den eingesetzten höchsten Temperaturen ließ sich ein nahezu monoterpenfreies Ingweröl im Rückstand gewinnen. Zudem wurde ein Destillat bei niedrigen Temperaturen erhalten, das über 80% Monoterpene enthielt. Um 2 möglichst reine Fraktionen zu erhalten, ist es daher zweckmäßig, zunächst bei niedrigen Temperaturen ein reines Destillat und anschließend bei hoher Destillationstemperatur einen weitgehend monoterpenfreien Rückstand zu gewinnen.

Pfefferöl

Das verwendete Pfefferöl bestand zu etwa 65% aus Monoterpenen und 35% Sesquiterpenen, wodurch sich gegenüber dem Ingweröl ein umgekehrtes Monoterpen-Sesquiterpen-Verhältnis ergab. Zwar ließ sich auch hier keine Trennung innerhalb einer Komponentengruppe erreichen, jedoch konnte bei Temperaturen von etwa 100°C ein nahezu sesquiterpenfreies Destillat gewonnen werden. Zudem ließ sich bei den höchsten eingesetzten Temperaturen (150°C) ein Rückstand gewinnen, der nahezu monoterpenfrei war. Aufgrund des höheren Anteils niedrigsiedender Monoterpenkohlenwasserstoffe waren die hier eingesetzten Temperaturen tendenziell niedriger als beim Ingweröl. Für ein solches Öl eignet sich die Kapillardestillation besser, da hier das Destillat nicht so sehr von einer zunehmenden Verunreinigung betroffen ist und auch das Verhältnis Rückstandsreinheit/Rückstandsausbeute aufgrund der höheren effektiven Temperaturen günstiger ist. Die eingesetzten effektiven Temperaturen liegen dabei zwar etwas höher als bei der Kugelrohrdestillation, bewegen sich zum Teil jedoch noch in einem Bereich, der auch bei der Gewinnung des Öles durch Wasserdampfdestillationen erreicht wird.

Eukalyptusöl

Ähnlich wie beim Pfefferöl liegen die Verhältnisse beim Eukalyptusöl bezüglich der Relationen von niedrigsiedender zu höhersiedender Fraktion. Daher erwies sich auch hier aufgrund der beim Pfefferöl genannten Kriterien die Kapillardestillation als geeigneter. Der Anteil an Monoterpenkohlenwasserstoffen (inkl. 1,8-Cineol) lag jedoch aufgrund des hohen 1,8-Cineol-Gehaltes bei über 90%; dementsprechend konnten noch geringere Temperaturen als beim Pfefferöl eingesetzt werden. Zudem war neben den Sesquiterpenkohlenwasserstoffen (ca. 4%) noch eine Fraktion aus oxygenierten Monoterpenen (ca. 4%) zu verzeichnen. Die Monoterpenkohlenwasserstoffe ließen sich zwar problemlos bis auf nahezu 100% im Destillat anreichern, jedoch aufgrund des ursprünglich hohen Anteils nur bis auf etwa 20% im Rückstand reduzie-

ren. Es gelang aber – je nach Temperatur – sowohl die oxygenierten Monoterpene, deren Siedepunkte meist zwischen denen der Monoterpenkohlenwasserstoffe und denen der Sesquiterpenen liegen, bis auf 25%, und die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe bis auf etwa 80% anzureichern. Bei höheren Temperaturen nahm zwar der Anteil der Monoterpenkohlenwasserstoffe im Rückstand rapide ab, jedoch durfte die Temperatur zur Anreicherung der oxygenierten Monoterpene nicht zu hoch gewählt werden, da sie dann verstärkt übergingen und der Sesquiterpenanteil zunehmend größer wurde. Beim Eukalyptusöl wäre bei Destillation bei 3 unterschiedlichen Temperaturen durchaus eine starke Anreicherung der 3 Fraktionen möglich. Noch effektiver wäre diese Fraktionierung, wenn die 3 Komponentengruppen in etwas ausgeglichenerem Mengenverhältnissen vorlägen.

Zimtöl

Die Ergebnisse bei Fraktionierung des Zimtöles entsprechen weitgehend denen des Ingweröles. Beim Zimtöl fiel jedoch der Anteil der Monoterpenkohlenwasserstoffe (ca. 10%) noch geringer als beim Ingweröl aus. Bei den übrigen Komponenten handelte es sich um höhersiedende Substanzen, vor allem um Phenylpropanderivate (83%). Diese sieden in etwa in dem gleichen Bereich wie die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, so daß sich im Unterschied zum Ingweröl lediglich der etwas niedrigere Monoterpenanteil auswirkte. Aus diesem Grund fielen die Destillatmengen und -reinheiten bei vergleichbaren Temperaturen noch etwas geringer als beim Ingweröl aus. Bei den höchsten eingesetzten Temperaturen wurde beim Zimtöl jedoch ebenfalls ein nahezu monoterpenfreier Rückstand erhalten, während bei den niedrigsten Temperaturen eine Anreicherung der Monoterpene bis auf über 60% gelang.

Kamillenöl

Das Kamillenöl war das einzige ätherische Öl, das auf einer unpolaren DB5-Kapillare gaschromatographisch analysiert wurde. Dabei konnten etwa 90% der Gesamtpeakfläche bekannten Komponenten zugeordnet werden. Bei den übrigen Substanzen wurde sich an den Retentionszeiten und am Destillationsverhalten orientiert. Die Substanzen, die bis zur 24. Minute eluiert wurden, wurden als Monoterpenkohlenwasserstoffe (2%), die zwischen der 24. und 40. Minute als Sesquiterpenkohlenwasserstoffe (63%) und die ab der 40. Minute als oxygenierten Sesquiterpene (35%) bezeichnet, obwohl nicht alle in den jeweiligen Bereichen eluierten Substanzen tatsächlich zu diesen Stoffgruppen gehören. Damit zeigte das Kamillenöl eine deutlich abweichende Zusammensetzung gegenüber den übrigen verwendeten ätherischen Ölen. Aufgrund des hohen Anteils sehr hochsiedender Komponenten mußten entsprechend hohe Temperaturen (bis zu effektiven 200°C) eingesetzt werden. Da bei der Kugelrohrdestillation die Destillatmengen pro Zeiteinheit bei vergleichbaren Temperaturen gegenüber der Kapillardestillation höher liegen und damit die Zeit einer hohen thermischen Belastung verkürzt werden kann, ist ihr bei den Destillationen des Kamillenöles der Vorzug zu geben.
Es gelang mit beiden Apparaturen bei den niedrigsten eingesetzten Temperaturen eine deutliche Anreicherung der Monoterpenkohlenwasserstoffe auf 20-30%. Bei diesen als Monoterpene bezeichneten meist unbekannten Komponenten handelte es sich nicht um Zersetzungsprodukte, da sie fast alle bei entsprechend hoher Empfindlichkeit im Gaschromatogramm des noch nicht destillierten Öles nachgewiesen wer-

den konnten. Zwar fielen die Destillatmengen bei den niedrigsten Temperaturen relativ gering aus (2-3%), jedoch eignet sich das Verfahren sehr gut für weitergehende analytische Untersuchungen der Monoterpene im Destillat, da sie in den entsprechenden Gaschromatogrammen deutlich stärker registriert wurden und ohne weiteres auch einer GC/MS-Messung zugänglich waren.
Eine weitere Besonderheit beim Kamillenöl war die unter der thermischen Belastung fortschreitende Abnahme des trans-β-Farnesen-Gehaltes, der zu Beginn bei etwa 45% lag. Als Ursache kommen Zersetzung, Umwandlung, Polymerisation oder Adduktbildung mit anderen Komponenten in Frage. Eines der angestrebten Ziele war zwar eine Reduzierung des hohen trans-β-Farnesen-Anteils, jedoch sollte dies weniger durch Zersetzung als durch destillative Abtrennung erfolgen. Durch Vakuumdestillation gelang es, trans-β-Farnesen durch Übergehen ins Destillat und durch die Artefaktbildung nahezu komplett aus dem Rückstand zu entfernen. Der Anteil des restlichen trans-β-Farnesens im Rückstand war dabei – wie die beiden Kugelrohrdestillationen bei 220°C und anfänglich unterschiedlichen trans-β-Farnesen-Gehalten zeigten – unabhängig von dessen Konzentration zu Destillationsbeginn. Durch die Artefaktbildung und die destillative Abtrennung gelang es, die oxygenierten Sesquiterpene im Rückstand bis auf teilweise über 90% anzureichern, bei einer Rückstandsmenge von über 60%. Eine Anreicherung der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe mußte über das Destillat erfolgen. Hier ließen sich Konzentrationserhöhungen von 15-20% gegenüber dem Ursprungswert verzeichnen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß eine solche Anreicherung gelang, obwohl das zu dieser Komponentengruppe gehörende trans-β-Farnesen durch die starke Artefaktbildung teilweise verloren ging.

E. ZUSAMMENFASSUNG / SUMMARY

Zusammenfassung

Die wichtigste Methode zur Gewinnung ätherischer Öle aus Drogen, um sie für weiterführende analytische Untersuchungen verwenden zu können, ist die Wasserdampfdestillation. Da jedoch für wissenschaftliche Untersuchungen häufig nur sehr begrenzte Probemengen zur Verfügung stehen, wurde die Eignung eines Kapillardestillationsgerätes zur Gewinnung von ätherischem Öl aus sehr kleinen Probemengen untersucht. Außerdem wurde geprüft, ob sich diese Apparatur durch Modifizierungen am Geräteaufbau zur Durchführung von Vakuumdestillationen zur Fraktionierung ätherischer Öle eignet. Dies könnte eine gute Alternative zu den hierfür meist verwendeten chromatographischen Trennverfahren sein. Ausgewertet wurden sowohl die Ergebnisse der Wasserdampf- als auch die der Vakuumdestillationen mit Hilfe der Gaschromatographie.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die durch Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillate mehrerer Drogen untersucht und mit Destillaten verglichen, die durch die konventionelle Apparatur des Arzneibuches gewonnen wurden. Quantifiziert wurde über einen inneren Standard unter Berücksichtigung von GC-Korrekturfaktoren. Kriterium für die Auswahl der hierfür verwendeten Drogen waren die Zusammensetzung und Speicherorte ihres ätherischen Öles, da diese beiden Parameter maßgeblich den Destillationsverlauf beeinflussen. Anhand der Gaschromatogramme der Destillate konnten zwischen beiden Destillattypen sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht kaum Unterschiede festgestellt werden.
Bei einem hohen Anteil oxygenierter Verbindungen wie beim Pfefferminzöl lagen die Ölausbeuten bei der Arzneibuchdestillation tendenziell höher. Ursache hierfür dürften die unterschiedlichen Destillationsprinzipien (Kreislaufdestillation bei der Arzneibuchdestillation), das unterschiedliche Drogen-Wasser-Verhältnis und/oder die unterschiedlichen Quantifizierungsverfahren sein. Die Ausbeute ließ sich jedoch bei den Kapillardestillationen der Pfefferminzblätter durch Zusatz von Kochsalz in die Auffanggefäße und einen hieraus resultierenden Aussalzeffekt steigern. Bei hohem Anteil apolarer Komponenten (Rosmarinöl) lag die Ölausbeute hingegen bei der Kapillardestillation etwas höher, so daß zur Korrektur dieser Differenzen entsprechende Korrekturfaktoren empfohlen werden.
Bei den Destillationen der Fenchelfrüchte, die von starker Emulsionsbildung geprägt waren, erwiesen sich die Kapillardestillationen in Bezug auf die Konstanz der Werte der Arzneibuchdestillation ebenbürtig. Lediglich beim Quantifizieren von Einzelkomponenten, deren Gehalt unter 1% lag, ergaben sich bei den Kapillardestillaten Streuwerte, die nur noch ungefähre Aussagen über deren Gehalt erlauben. Die kleinsten Streuwerte ergaben sich bei Einwaage von 200mg bei den Blattdrogen (Ölgehalt 2%) und 100mg bei den Fenchelfrüchten (Ölgehalt 4%), sowie Vorlegen von 200µl einer 2%igen Standardlösung. Durch höhere Einwaagen wurden die Streuwerte nicht signifikant weiter gesenkt, sie stiegen jedoch deutlich bei kleineren Einwaagen. Die angewandte Destillationszeit von 2 Stunden reichte meist zur quantitativen Ölgewinnung aus, lediglich für unzerkleinerte Fenchelfrüchte wäre eine Zeit von 3 Stunden günstiger.

Am Beispiel der Untersuchungen von nur in äußerst geringen Mengen verfügbaren Bunium-bulbocastanum-Früchten konnte gezeigt werden, welche Bedeutung der Kapillardestillation bei der Identifizierung von ätherischen Öldrogen und ihren Ölkomponenten zukommt. Selbst aus Fruchtproben von ca. 100mg bei ca. 0,1% ätherischem Ölgehalt konnte dieses mit der angewendeten Methode für anschließende GC/MS-Messungen gewonnen werden.

Bei den Versuchen zur Fraktionierung ätherischer Öle durch Vakuumdestillation mit dem hierfür modifizierten Kapillardestillationsgerät wurden Möglichkeiten und Grenzen dieses Verfahrens am Beispiel ausgesuchter ätherischer Öle untersucht. Zusätzlich zum Kapillardestillationsgerät wurden zum Vergleich Untersuchungen mit einer Kugelrohrdestillationsapparatur durchgeführt.
Die zunächst mit binären Gemische durchgeführten Untersuchungen gaben gute Hinweise zur Charakterisierung der Destillationsgeräte und den zu erwartenden Destillationsleistungen. Eine Bestimmung der Trennstufenzahl mit Hilfe des Diagramms nach Bragg-Lewis ergab für beide Geräte Werte zwischen 1 und 2. Eine Erhöhung der Trennleistung durch Mehrfachdestillation erwies sich bei den verwendeten Proben als wenig effektiv. Eine höhere Destillatreinheit ließ sich bei gleichbleibendem Druck von 55-60mbar lediglich durch Absenken der Temperatur und damit verminderter Destillationsgeschwindigkeit erreichen. Bei kleineren Probeeinwaagen erhöhte sich die prozentuale Destillatmenge bei sinkender Destillatreinheit und steigender Rückstandsreinheit. Beim Vergleich der beiden Apparaturen konnten die folgenden Vor- bzw. Nachteile der Kapillar- gegenüber der Kugelrohrdestillation festgestellt werden.

Vorteile:
- einfachere Handhabung vor allem bei Destillation von Ölmengen unter 1ml,
- raschere Aufheizphase und gute Übereinstimmung der Temperatureinstellung mit der effektiven Temperatur im Probengefäß,
- unter definierten Destillationsbedingungen geht ab einem bestimmten Zeitpunkt kein Destillat mehr über, d.h. es werden bestimmte Werte erreicht und es tritt nicht wie bei der Kugelrohrdestillation eine immer fortschreitende Verunreinigung des Destillates ein,
- das Übergehen des Destillates kann in der Kapillare beobachtet und damit die Destillationsgeschwindigkeit abgeschätzt werden.

Nachteil:
- fehlende Gefäßrotation und geringere Flüssigkeitsoberfläche reduzieren die Destillationsgeschwindigkeit und erfordern höhere Temperaturen.

Die bei den binären Gemischen ermittelten Tendenzen ließen sich bei beiden Apparaturen auch weitgehend auf die Vakuumdestillationen der ätherischen Öle übertragen. Für die Fraktionierungen wurden die in der Tabelle aufgeführten ätherischen Handelsöle mit recht unterschiedlicher Zusammensetzung eingesetzt. Dabei gelangen komplette Trennungen zwischen Monoterpenkohlenwasserstoffen und Sesquiterpenen beim Ingwer- und Pfefferöl bzw. von Monoterpenkohlenwasserstoffen und Phenylpropanen beim Zimtöl. Bei Vorliegen von hohen Anteilen niedrigsiedender Monoterpenkohlenwasserstoffe einschließlich des 1,8-Cineols (Pfefferöl, Eukalyptusöl), konnten diese bei 55-60 mbar und 100°C nahezu 100%ig im Destillat gewonnen werden. Um sie aus dem Rückstand praktisch komplett zu entfernen, mußten Temperaturen von etwa 140-150°C eingesetzt werden. Ähnliches gilt, wenn man bei Ölen

Siedebereiche der Komponentengruppen und deren Anteile in den verwendeten ätherischen Ölen[1]

	MT-KW[2]	ox. MT	ST-KW	Ph-pr	ox. ST
Siedebereich (°C)	150-190	190-240	240-280	280-300	230-270
Ingweröl (%)	18	-	82	-	-
Pfefferöl (%)	65	-	35	-	-
Eukalyptusöl (%)	92	4	4	-	-
Zimtöl (%)	6	4	4	87	-
Kamillenöl (%)	2	-	63	-	35

wie dem Ingwer- und Zimtöl, die einen hohen Anteil höhersiedender Verbindungen enthalten, Restmengen der Monoterpenkohlenwasserstoffe entfernen will, da hierzu ebenfalls Temperaturen von etwa 150°C erforderlich waren. Bei diesen beiden Ölen wurde in Bezug auf die Monoterpene lediglich eine Anreicherung von ursprünglich 18 bzw. 10% auf 84 bzw. 66% erreicht.
Beim Eukalyptusöl gelang zum einen die Gewinnung eines Destillates aus nahezu 100% Monoterpenkohlenwasserstoffen einschließlich des 1,8-Cineols und zum anderen ist hier eine separate starke Anreicherung der Sesquiterpene und oxygenierten Monoterpene möglich, d.h. es ist eine Trennung in 3 Fraktionen erreichbar.
Bei den Vakuumdestillationen des Kamillenöles wurde zum einen eine relativ starke Anreicherung der nur zu 2% vorliegenden Monoterpene auf ca. 34% erzielt, zudem gelang eine Trennung der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe von den noch höhersiedenden oxygenierten Sesquiterpenen. Müssen wie bei diesem Öl relativ hohe Destillationstemperaturen eingesetzt werden, erwies sich die Kugelrohrdestillation als vorteilhafter. Sind jedoch wie bei den übrigen ätherischen Ölen Destillationstemperaturen von 100-150°C ausreichend, lieferte die Kapillardestillation die besseren Ergebnisse. Die relativ niedrigen Trennstufenzahlen erlaubten jedoch bei beiden Apparaturen keine signifikante Anreicherung von Einzelkomponenten innerhalb einer der aufgeführten Stoffgruppen.

[1] MT-KW = Monoterpenkohlenwasserstoffe; ox. MT = oxygenierte Monoterpene; ST-KW = Sesquiterpenkohlenwasserstoffe; Ph-pr = Phenylpropane; ox. ST = oxygenierte Sesquiterpene;
[2] 1,8-Cineol wurde aufgrund seines Siedepunktes (177°C) zu den Monoterpenkohlenwasserstoffen gezählt.

Summary

The most important method to separate essential oils from plant material to use it for further analysis is hydro-distillation. Because scientific analyses are often limited by minute sample amounts, a new developed capillary distiller and its suitability was investigated for obtaining essential oils from very small sample amounts. This device was also investigated by slight modifications, to see if it is suitable for implementation of vacuum distillations, achieving two or more essential oil fractions. In this case, it could be a good alternative for chromatographic methods, which are the most commonly used methods. The results of the hydro-distillations as well as those of the vacuum distillations were evaluated by gas chromatography.

In the first part of the examinations hydro-distillates of several plant drugs, which were obtained by capillary distillation, were analysed and compared to hydro-distillates obtained by the conventional distillation apparatus of the European Pharmacopoeia. The quantification was performed by internal standard substances using GC-correction factors. The plant drugs were selected by the composition and the localisation of the essential oil. Both parameters have a fundamental influence on the course of the distillation. By means of the chromatograms of the distillates nearly no qualitative nor quantitative differences could be discovered.
In the case of many oxygen-containing components (e.g. peppermint oil), the yield of essential oils tends to give higher values when obtained by the conventional apparatus. Reasons for this could be the different methods of distillation (circulatory distillation of the conventional apparatus), different relations between plant material and water and/or different methods of quantification. The yield of the micro-distillation can be increased by a salt-out-effect, if sodium chloride is given into the collecting vial. If the main part of an essential oil consists of non-polar constituents (rosemary oil) the yield obtained by capillary distillation is higher. Therefore correction factors are recommended to correct these differences.
The distillations of fennel fruits, which were influenced by a strong emulsion development, showed very little difference between the results of micro-distillation and conventional method. Only the quantitative results of volatile constituents with concentrations less than 1% permit approximate statements about their concentration. The smallest erratic values resulted if 200mg of plant material for the leaf drugs (oil concentration 2%) and 100mg for the fennel fruits (oil concentration 4%) and 200µl n-heptane in the receiver including 2% standard substance were used. Increasing the amount of plant material, the erratic values didn‘t decrease anymore. However, they increased significantly in the case of smaller amounts of plant material. A distillation period of 2 hours was enough to obtain the essential oils quantitatively. Only for entire fennel fruits a time of 3 hours would be more convenient.
The investigations of fruits from Bunium bulbocastanum, which were only available in very small amounts, exhibited the fundamental importance of the micro hydro-distillation for the identification of essential oils and their volatile constituents. Even from fruit sample amounts of about 100mg and 0,1% essential oil concentration, it was possible to obtain enough oil with this method for further analysis by chromatography-mass spectrometry.

The experiments of fractional distillation of selected essential oils by vacuum distillation with the modified capillary distiller show possibilities and limits of this method. In addition to the capillary distillation, experiments were made with a “kugelrohrdistiller”

and both were compared.
The first part of the experiments was performed with binary mixtures to obtain informations about the characteristics of the distilling apparatus and the expected distillation performances. The determination of the plate numbers, which were obtained by the diagram of Bragg-Lewis, showed values from 1 to 2 for both devices. There was no significant increase of separation and efficiency if several distillations of the used samples were made. A higher purity of the distillate under the same pressure of 55-60mbar was only obtained if lower temperatures were applied, which decrease the rate of distillation. Smaller sample amounts resulted in an increase of the percentage amount of distillate and residue purity, however, at the expense of distillate purity. The following advantages and disadvantages of the capillary distiller compared with the kugelrohrdistiller were found.

Advantages:
- easier handling especially if small oil amounts of about 1ml are used,
- the heating up period is shorter and there is nearly no difference between the adjusted temperature and the actual temperature in the sample vial,
- under defined distillation conditions no distillates pass over at a certain moment, so that defined values are reached and there is no progressive pollution of the distillate like in the kugelrohrdistiller,
- the pass over of the distillate can be observed through the capillary and therefore the rate of distillation can be estimated

Disadvantage:
- the missing vial rotation and the smaller surface of the liquid reduce the rate of distillation requiring higher temperatures

The tendencies, determined with binary mixtures, were comparable with the fractional distillation of essential oils. For the fractional distillations commercial essential oils with different compositions were used, which are listed in the following table.

Boiling ranges of the compound groups and their concentration in the used essential oils[1]

	MT-hc[2]	ox. MT	ST-hc	Ph-pr	ox. ST
boiling range (°C)	150-190	190-240	240-280	280-300	230-270
ginger oil (%)	18	-	82	-	-
pepper oil (%)	65	-	35	-	-
eucalyptus oil (%)	92	4	4	-	-
cinnamom oil (%)	6	4	4	87	-
camomile oil (%)	2	-	63	-	35

Successful separations were achieved between monoterpene hydrocarbons and sesquiterpenes from ginger oil and pepper oil and also between monoterpene hydrocarbons and phenylpropanes from cinnamon oil. Essential oils with a high portion of

[1] MT-hc = monoterpene hydrocarbons; ox. MT = oxygenated monoterpenes; ST-hc = sesquiterpene hydrocarbons; Ph-pr = phenylpropanes; ox. ST = oxygenated sesquiterpenes;
[2] 1,8-cineole was counted to the monoterpene hydrocarbons because of its boiling point (177°C).

low boiling monoterpene hydrocarbons including 1,8-cineole (pepper oil, eucalyptus oil), yielded them in the distillate in a concentration of 100% under the conditions of 55-60mbar and 100°C. To remove them completely from the residue, temperatures of 140 to 150°C were necessary. The same is valid, if a separation of the rest of the monoterpene hydrocarbons is aimed in an oil like ginger oil or cinnamon oil, which have a high portion of higher boiling compounds. The distillations of these two oils were only successful to enrich the monterpenes from 18% and 10%, respectively, to 84 and 66%.

Distillation of eucalyptus oil at 100°C yielded a distillate of 100% monoterpene hydrocarbons including 1,8-cineole. Increasing the temperature afforded a second fraction containing oxygenated monoterpenes, whereas the sesquiterpenoids remained enriched in the residue. As a result a separation into 3 fractions could be achieved.

The vacuum distillations of camomile oil succeeded to enrich the monoterpene hydrocarbons from 2 to 34%, moreover a separation between the sesquiterpene hydrocarbons and the higher boiling oxygenated sesquiterpenes was achieved. If high tempratures are required as during the distillation of camomile oil, the kugelrohrdistillation is advantageous. One the other hand, if temperatures from 100 to 150°C are sufficient, as during the distillations of the other essential oils, the capillary distiller is more recommendable. But the relative low plate numbers of both devices allow no significant separation of individual components within one group of components.

F. MATERIAL UND METHODEN

1. Untersuchungsmaterial

Für den Vergleich zwischen Arzneibuch- und Kapillardestillation wurden die in Tab. 108 aufgeführten Drogen vom Großhandel bezogen. Alle Drogen entsprachen den Prüfvorschriften des Arzneibuches.

Tab. 108: Verwendete Drogen für den Vergleich zwischen Arzneibuch- und Kapillardestillation

	Pfefferminzblätter	Rosmarinblätter	Fenchelfrüchte
Drogenbezeichnung	Folia Menthae piperitae conc. extra MITCHAM	Folia Rosmarini conc.	Fructus Foeniculi amari KAMMWARE
Bezugsquelle	Caesar&Loretz GmbH	Caesar&Loretz GmbH	Caesar&Loretz GmbH
Liefermenge	4x250g	1kg	1kg
PZN	2288040	1703318	1703850
Chargen-Bez.	64049107	64067127	70908207
Prüfvorschrift	DAB1996/Ph.Eur.	DAC1986, 3.Erg.91	DAB10, 2.Nachtrag/Ph.Eur.
Ölgehalt	2,2%	2,0%	5,5%

Die für die Untersuchungen der ätherischen Öle von Bunium-bulbocastanum-Früchten bezogenen Proben (Tab. 109) sind Lieferungen von Botanischen Gärten (Proben 1-4), vom Samengroßhandel (Probe 5), sowie als Gewürz käuflich erworben worden (Probe 6). Die Proben 1-5 waren sämtlich als Bunium-bulbocastanum-Früchte deklariert, jedoch nur die Drogen 1-3 entsprachen tatsächlich dieser Deklaration. Probe 6 (Kreuzkümmelfrüchte) diente als Vergleichsmaterial.

Tab. 109: Verwendete Drogen zur Untersuchung des ätherischen Öles von Bunium-bulbocastanum-Früchten

	Probe 1	Probe 2	Probe 3
identifizierte Species	Bunium bulbocastanum	Bunium bulbocastanum	Bunium bulbocastanum
Herkunft	Valpreveyre/ Hautes Alpes/ Frankreich	Oberes Kinzigtal/Herholz/oberer Südhang	Kopenhagen/ Dänemark
Bezugsquelle	Alter Botan. Garten Göttingen	Botan. Garten Marburg	Botan. Garten Kopenhagen
Liefermenge	ca. 120mg	ca. 180mg	1,07g

Fortsetzung Tab. 109

	Probe 4	Probe 5	Probe 6
identifizierte Species	Bunium species	Oenanthe pimpinelloides	Cuminum cyminum
Herkunft	Fôret de Grimbosq/Frankreich	Anbau Fa. Bornträger / Offstein	-
Bezugsquelle	Botan. Garten Caen	Fa. Bornträger	Markt Hamburg
Liefermenge	ca. 370mg	100g	ca. 30g

Die für die Vakuumdestillationen verwendeten ätherischen Öle waren Handelsöle verschiedener Firmen (Tab. 110).

Tab. 110: Verwendete ätherische Öle für die Fraktionierungsversuche durch Vakuumdestillation

	Zimtöl	Eukalyptusöl	Pfefferöl	Ingweröl	Kamillenöl
Bezugsquelle	Spinnrad, Hamburg	Spinnrad, Hamburg	Paul Kaders GmbH, Hamburg	Raps & Co. Gewürzwerk, Kulmbach	Kistler u. Co. GmbH, Sulzemoos/Orthofen
Menge	50ml	50ml	50ml	50ml	100ml
Charge	356 858	346 752	-	-	-
Stammpflanze	Cinnamomum ceylanicum	Eucalyptus globulus	Piper nigrum	Zingiber officinale	Matricaria chamomilla
Herkunft	Sri Lanka	Frankreich	-	-	Bayern
Qualität	100% naturrein	100% naturrein	-	-	-

2. Destillationsmethoden

2.1. Arzneibuchdestillation

Alle Arzneibuchdestillationen wurden mit der Destillationsapparatur des Europäischen Arzneibuches nach der Vorschrift *2.8.12 Gehaltsbestimmung des ätherischen Öles in Drogen* [Ph. Eur. 1997], unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Monographien der verwendeten Pflanzendrogen durchgeführt (Tab. 111).

10 Minuten nach Beendigung der Destillation wurde das Volumen der aufgefangenen Flüssigkeit im Meßrohr abgelesen und die gewonnene Ölmenge quantitativ durch Spülen des Meßrohres mit n-Heptan in einem Meßkolben aufgefangen. Anschließend erfolgte die Zugabe der 10%igen Standardlösung und das Auffüllen des Meß-

kolbens mit n-Heptan. Die fertigen etwa 2%igen Lösungen wurden anschließend durch Injektion von dreimal je 2µl gaschromatographisch analysiert.

Tab. 111: Destillationsparameter bei den Arzneibuchdestillationen

	Pfefferminz-blätter	Rosmarin-blätter	Fenchel-früchte
Monographie	Ph. Eur. 1997	DAC 98	Ph. Eur. 1997 (2. Nachtrag 1999)
Einwaage	20,0 g conc.	10,0 g conc.	5,0 g ganz und grob zerkleinert
Vorlage	-	-	0,5ml n-Heptan
Kolbengröße	500 ml	500 ml	200 ml
Wassermenge	200 ml	250 ml	200 ml
Destillations-geschwindigkeit	3-4 ml/min	2-3 ml/min	2-3 ml/min
Destillationsdauer	2 Stunden	2 Stunden	2 Stunden

2.2. Kapillardestillation

Der Microdistiller der Firma Eppendorf wurde sowohl für die Wasserdampf- als auch für die Vakuumdestillationen verwendet.

Wasserdampfdestillation

Die durch Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillate wurden unter den in Tab. 112 aufgelisteten Destillationsparametern gewonnen. Die Konzentration des Standards richtete sich nach der erwarteten Ölkonzentration und sollte dieser weitgehend entsprechen. Nach Beendigung der Destillation wurde die organische Phase abgenommen und in einen 150-µl-Mikroeinsatz eines 1,5-ml-Probenfläschchens gefüllt und verschlossen. Die fertige Lösung wurde anschließend durch 3malige Injektion von je 2µl gaschromatographisch analysiert.

Tab. 112: Destillationsparameter bei den Kapillar-wasserdampfdestillationen

Einwaagen	10-300mg
Wassermengen	12ml (Probengefäß) 1ml (Auffanggefäß)
Kapillare	Länge: 20cm Innendurchmesser: 0,32mm
Probengefäß	20ml (mit Bördelkappe)
Auffanggefäß	10ml (mit Schraubdeckel)
Auffangphase	200, 300, 400µl Heptan
Standard	Caprylsäuremethylester, Anisol
Standardkonz.	2,0%; 1,0%; 0,5%; 0,25%;
Heizprogramm	20°C/min auf 110°C
Kühltemperatur	-2°C
Destillationszeit	2h

Vakuumdestillation

Für die Vakuumdestillationen wurde eine Kanüle durch das Septum des Auffanggefäßes gestochen, die über einen Schlauch mit einer Wasserstrahlpumpe und dem Vakuumcontroller verbunden war. Über die Verbindungskapillare zwischen Auffang- und Probengefäß wurde das Vakuum im Probengefäß erzeugt. Alle Destillationen wurden bei einem Druck von 55-60mbar durchgeführt (Tab. 113). Die Variation der Destillationsparameter erfolgte über die Destillationstemperaturen. Die Standarddestillationszeit betrug 5 Stunden, lediglich bei den 1-g-Einwaagen wurde nur 3 Stunden destilliert. Da sich der Heizblock des Kapillardestillationsgerätes nur bis 120°C aufheizen ließ, wurde für höhere Temperaturen ein Heizgerät vom *Typ VLM 3.0 V* der VLM GmbH eingesetzt, dessen Heizblock bis auf 200°C aufheizbar ist. Die erhaltenen Destillat- und Rückstandsproben wurden in 150-µl-Mikroeinsätze von 1,5-ml-Probenfläschchen gefüllt, mit n-Heptan aufgefüllt, verschlossen und anschließend gaschromatographisch analysiert.

Tab. 113: Destillationsparameter bei den Kapillarvakuumdestillationen

Verbindungskapillare	Länge: 50cm Innendurchmesser: 0,53mm
Proben- und Auffanggefäß	10 und 20ml (mit Bördelkappe)
Druck	55-60mbar
Heiztemperatur	90-200°C
Kühltemperatur	-2°C
Einwaagen	1g; 5g; 10g
Destillationszeit	3h; 5h

2.3. Kugelrohrdestillation

Die Kugelrohrdestillationen wurden mit dem Kugelrohrdestillationsgerät der Firma Büchi (Glass Oven B-580) durchgeführt. Die verwendeten Destillationsparameter sind in Tab. 114 aufgeführt. Der Druck betrug bei allen Vakuumdestillationen 55-60mbar. Für die 5- und 10-g-Einwaagen wurde ein 60ml fassender und maximal mit 20ml beschickbarer Kolben, für die 1-g-Einwaagen ein 25 bzw. 5ml-Kolben verwendet. Die Standarddestillationszeit betrug 5 Stunden, bei den 1-g-Einwaagen 3 Stunden. Die Proben wurden entsprechend denen der Kapillardestillationen weiterverarbeitet.

Tab. 114: Destillationsparameter bei den Kugelrohrdestillationen

Proben- und Auffangkolben	für max. 20 bzw. 5ml
Druck	55-60mbar
Heiztemperatur	100-230°C
Kühltemperatur	Eiskühlung
Einwaagen	1g; 5g; 10g
Destillationszeit	3h; 5h

3. Analytische Methoden

3.1. Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Analysen erfolgten unter standardisierten Bedingungen mit einem Hewlett-Packard-GC 5890 A Serie II. Lediglich für die Analysen der Destillate von Bunium-bulbocastanum-Früchten, bei denen verschiedene Spliteinstellungen vorgenommen werden mußten, kam ein Hewlett-Packard-GC 6890 zum Einsatz. Für die GC-Steuerung und Chromatogrammauswertung wurde die HP-Chemstation-Software verwendet. Mit Ausnahme der Kamillenöle bzw. deren Fraktionen (DB-5-Kapillare) wurde stets mit einer DB-Wax-Kapillare gearbeitet. Die GC-Parameter, die bei beiden Säulen identisch waren, sind in Tab. 115, aufgeführt.

Tab. 115: GC-Trennparameter

Trennkapillaren	DB-Wax- bzw. DB-5-Kapillare
Säulenlänge	30m
Innendurchmesser	0,25mm
Filmdicke	0,25µm
Trägergas	1,5 ml/min N_2
Splitverhältnis	1:20
Temperatur-programm	46°-200°C (3°/min), anschl. isotherm
Detektor	FID
Detektortemperatur	225°C
Injektortemperatur	220°C

3.2. Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Die GC-MS-Messungen wurden mit einer GC-MS-Kopplung, bestehend aus einem Hewlett-Packard-GC 5890 A Serie II und einem VG Analytical VG-70-250s Massenspektrometer (Elektronenstoßionisation, 70 eV) durchgeführt. Die Betriebsparameter sind in Tab. 116 aufgeführt.

Tab. 116: GC-MS-Parameter

Gaschromatograph	HP-GC 5890 A Serie II
Massenspektrometer	VG Analytical VG-70-250s
Trennkapillare	CP Sil 5 B
Trennphase	Polydimethylsiloxan
Säulenlänge	25m
Innendurchmesser	0,25mm
Filmdicke	0,25µm
Temperaturprogramm	80°-270°C (10°/min)
Trägergas	1ml/min He
Splitverhältnis	1:15
Injektortemperatur	200°C

4. Verwendete Gefahrstoffe

Tab. 117: Gefahrenmerkmale und Sicherheitsratschläge für die verwendeten Gefahrstoffe

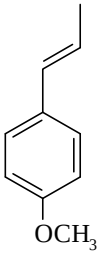
Nr.	Substanz	CAS-Nr.	Gefahrenmerkmal	R-Satz	S-Satz
1	**Anethol**	4180-23-8			24/25
2	**Anisol**	100-66-3	leicht entzündlich	10	16-24
3	**Borneol**	464-45-9	leicht entzündlich	11	16-24/25
4	**Camphen**	5794-03-6	leicht entzündlich	11	
5	**Campher**	464-49-3	leicht entzündlich, reizend	11-36/37/38	16-26-36/37/39
6	**Caprylsäure-methylester**	111-11-6			24/25
7	**3-Caren**	498-15-7		10-36/37/38	
8	**Carvon**	4585-40-1	gesundheitsschädlich	22	36/37
9	**β-Caryophyllen**	508-02-1			
10	**1,8-Cineol**	470-82-6	leicht entzündlich		16
11	**p-Cymol**	99-87-6	gesundheitsschädlich	10-20	2-45
12	**Eugenol**	97-53-0	gesundheitsschädlich	36/38	26-36
13	**Eukalyptusöl**	8000-48-4	reizend	10-36/38	24/25
14	**Fenchelöl**	8006-84-6		36/38	24/25
15	**Fenchon**	1195-79-5	leicht entzündlich	10	24/25
16	**n-Heptan**	142-82-5	leicht entzündlich	11	9-16-23-29-33
17	**Ingweröl**	8007-08-7	reizend	36/38	24/25
18	**Isoborneol**	124-76-5	reizend	36/38	26-36
19	**Isobornylacetat**	125-12-2			24/25
20	**Isomenthol**	23283-97-8	reizend	36	
21	**Kamillenöl**	8002-66-2	reizend	36/38	24/25
22	**Limonen**	138-86-3	leicht entzündlich, reizend	10-38-43-50/53	24-37-60-61
23	**Linalool**	78-70-6	reizend	36-38	26-36
24	**Menthofuran**	494-90-6			
25	**Menthol**	89-78-1	reizend	37/38-41	26-36/37/39
26	**Menthon**	14073-97-3			23-24/25
27	**Menthylacetat**	89-48-5			24/25
28	**Myrcen**	123-35-3	leicht entzündlich	10-36/37/38	26-36
29	**Natriumchlorid**	7647-14-5			
30	**Natriumsulfat**	7757-82-6			
31	**n-Pentan**	109-66-0	leicht entzündlich	11	9-16-29-33
32	**Pfefferminzöl**	8006-90-4	reizend	10-36/38	24/25

Fortsetzung Tab. 117

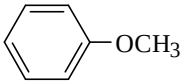
Nr.	Substanz	CAS-Nr.	Gefahrenmerkmal	R-Satz	S-Satz
33	**α-Pinen**	7785-70-8	leicht entzündlich, gesundheitsschädlich	10-20/21/22	16-26-36
34	**Pulegon**	89-82-7	gesundheitsschädlich	22	
35	**Rosmarinöl**	8000-25-7	reizend	10-36/38	24/25
36	**γ-Terpinen**	99-85-4	gesundheitsschädlich	23	22-45
37	**α-Terpineol**	8000-41-7			24/25
38	**Xylol**	1330-20-7	leicht entzündlich, gesundheitsschädlich, reizend	10-20/21-38	25
39	**Zimtöl**	8007-80-5	reizend	36/38	24/25

G. ANHANG

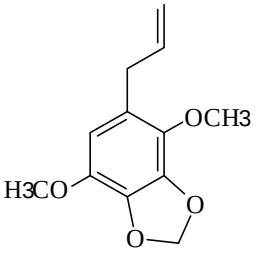
1. Strukturformeln der wichtigsten Verbindungen



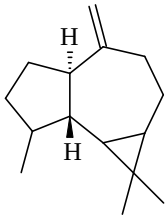
trans-Anethol



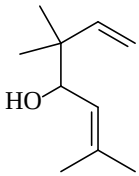
Anisol



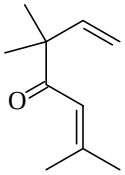
Apiol



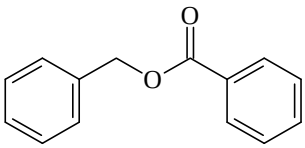
Aromadendren



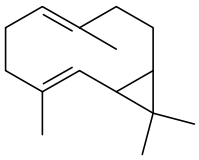
Artemisiaalkohol

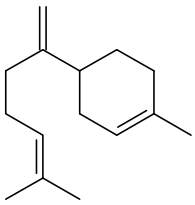


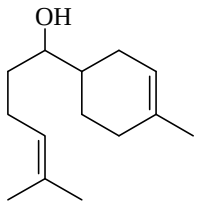
Artemisiaketon



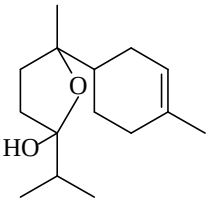
Benzylbenzoat


Bicyclogermacren

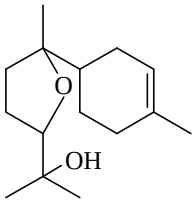

β-Bisabolen



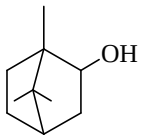
α-Bisabolol



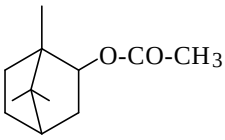
α-Bisabololoxid A



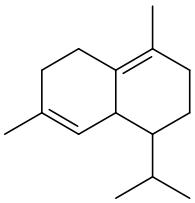
α-Bisabololoxid B

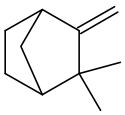


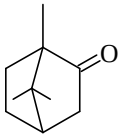
Borneol



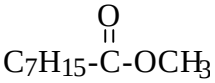
Bornylacetat


δ-Cadinen

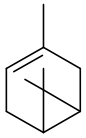

Camphen

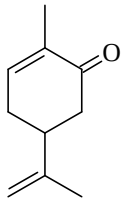


Campher

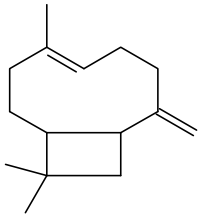


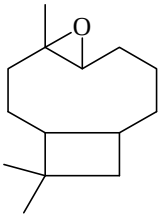
Caprylsäure-methylester


3-Caren

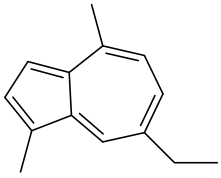


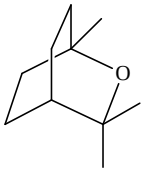
Carvon


β-Caryophyllen

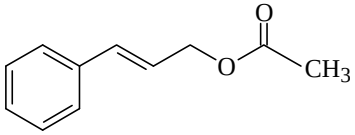


Caryophyllenoxid

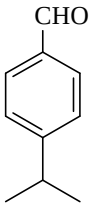

Chamazulen



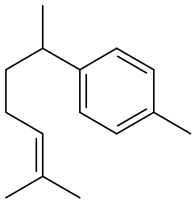
1,8-Cineol



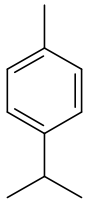
Cinnamylacetat



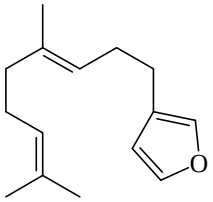
Cuminaldehyd



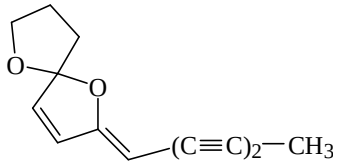
ar-Curcumen



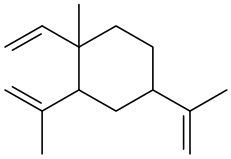
p-Cymen



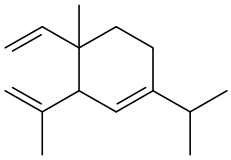
Dendrolasin



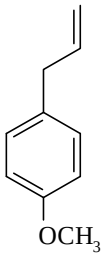
cis-En-In-Dicycloether



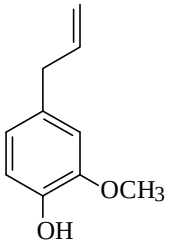
β-Elemen



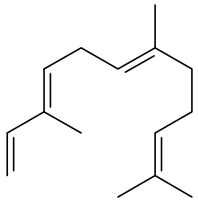
δ-Elemen



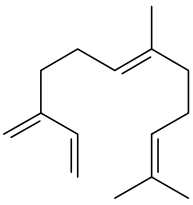
Estragol



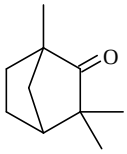
Eugenol



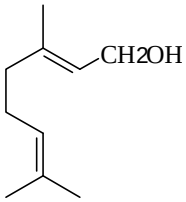
trans-α-Farnesen



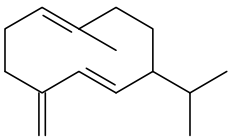
trans-β-Farnesen



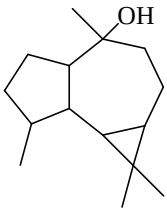
Fenchon



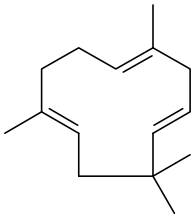
Geraniol



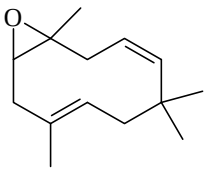
Germacren D



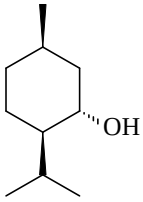
Globulol



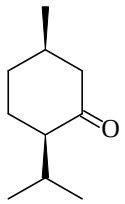
α-Humulen



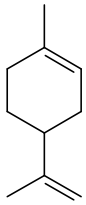
Humulenepoxid II



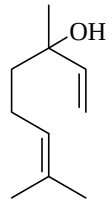
Isomenthol



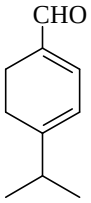
Isomenthon



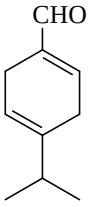
Limonen



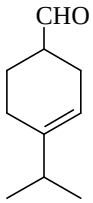
Linalool



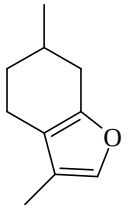
p-Menth-1,3-dien-7-al



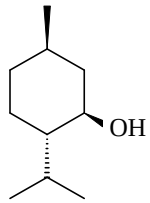
p-Menth-1,4-dien-7-al



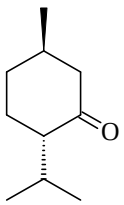
p-Menth-3-en-7-al



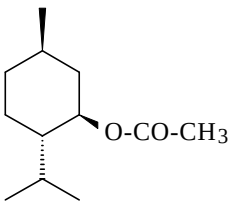
Menthofuran



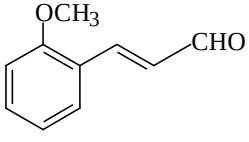
Menthol



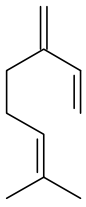
Menthon



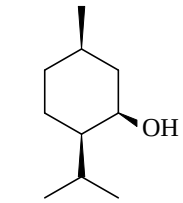
Menthylacetat



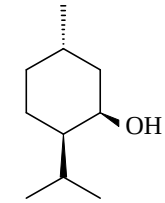
o-Methoxy zimtaldehyd



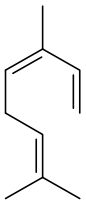
Myrcen



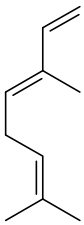
Neoisomenthol



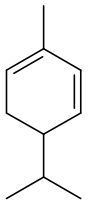
Neomenthol



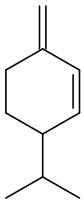
cis-Ocimen



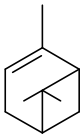
trans-Ocimen



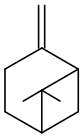
α-Phellandren



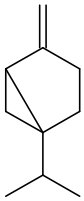
β-Phellandren



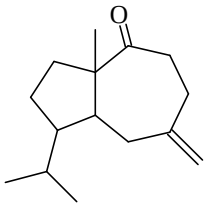
α-Pinen



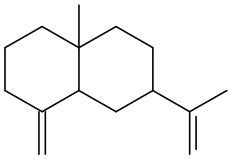
β-Pinen



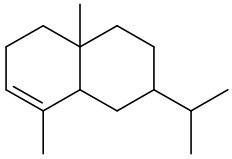
Sabinen



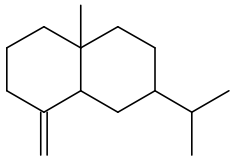
Salvial-4(14)-en-1-on



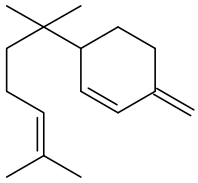
Selina-4(14),11-dien



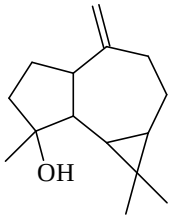
α-Selinen



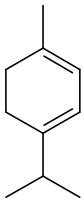
β-Selinen



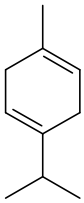
β-Sesquiphellandren



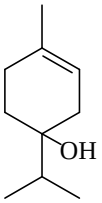
Spathulenol



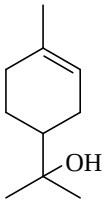
α-Terpinen



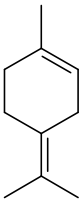
γ-Terpinen



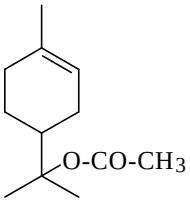
Terpinen-4-ol



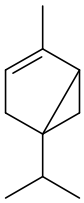
α-Terpineol



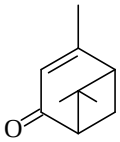
Terpinolen



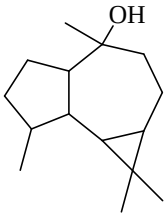
α-Terpinylacetat



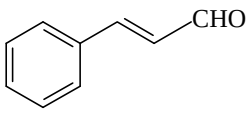
α-Thujen



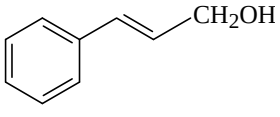
Verbenon



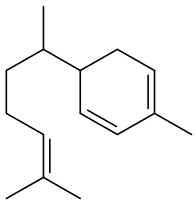
Viridiflorol



Zimtaldehyd



Zimtalkohol



α-Zingiberen

2. Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Eigenschaften der verwendeten Standardsubstanzen 29
Tab. 2 Stoffspezifische Korrekturfaktoren ausgesuchter Einzelkomponenten in Bezug zu Anisol und Caprylsäuremethylester 31
Tab. 3 Einwaagen und Konzentrationen der Stammlösungen 32
Tab. 4 Einwaagen bzw. Konzentrationen zur Bestimmung der konzentrationsabhängigen Korrekturfaktoren 33
Tab. 5 Konzentrationsverhältnisse, die „imitiert“ werden sollten 33
Tab. 6 Ermittelte Korrekturfaktoren bei Konzentrationsunterschieden 34
Tab. 7 Ermittelte Korrekturfaktoren der ätherischen Öle bei den jeweiligen Konzentrationen 36
Tab. 8 Relative Standardabweichungen von 1,8-Cineol, die sich bei 3 GC-Analyse eines Destillats ergeben 44
Tab. 9 Ermittelte Werte für das Gesamtöl und ausgesuchter Einzelkomponenten der Arzneibuchdestillationen von Pfefferminzblättern 48
Tab. 10 Ermittelte Volumina, Massen und Dichten des durch Arzneibuchdestillationen gewonnenen Pfefferminzöles 48
Tab. 11 Einwaagen sowie Konzentrationen und Volumina der Standardlösung bei den Kapillardestillationen von Pfefferminzblättern 49
Tab. 12 Zusammensetzung des durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Pfefferminzöles 52
Tab. 13 Durch Kapillardestillation erhaltene Ölausbeuten von Pfefferminzblättern 54
Tab. 14 Gehalte ausgewählter Einzelkomponenten des Pfefferminzöles 55
Tab. 15 Vergleich der Mittelwerte unterschiedlicher Wasserdampfdestillationen von Pfefferminzblättern 56
Tab. 16 Einfluß des Kochsalzzusatzes auf die Ausbeute einzelner Ölkomponenten und des Gesamtöles 58
Tab. 17 Destillationsverlauf bei Kapillardestillation von Pfefferminzblättern 60
Tab. 18 Ermittelte Werte für das Gesamtöl und ausgesuchter Einzelkomponenten der Arzneibuchdestillationen von Rosmarinblättern 65
Tab. 19 Ermittelte Volumina, Massen und Dichten des durch Arzneibuchdestillationen gewonnenen Rosmarinöles 66
Tab. 20 Einwaagen sowie Konzentrationen und Volumina der Standardlösung bei den Kapillardestillationen von Rosmarinblättern 67
Tab. 21 Zusammensetzung des durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Rosmarinöles 69
Tab. 22 Vergleich der Arzneibuch- und Kapillardestillate nach erster und zweiter Komponentengruppe 70
Tab. 23 Durch Kapillardestillation erhaltene Ölausbeuten von Rosmarinblättern 72
Tab. 24 Gehalte ausgewählter Einzelkomponenten des Rosmarinöles 73

Tab. 25 Vergleich der Mittelwerte unterschiedlicher Wasserdampfdestillationen von Rosmarinblättern 75
Tab. 26 Destillationsverlauf bei Kapillardestillation von Rosmarinblättern 76
Tab. 27 Vergleich der prozentualen Anteile einzelner Komponentengruppen des Pfefferminz- und Rosmarinöles 77
Tab. 28 Ermittelte Werte für das Gesamtöl und ausgesuchter Einzelkomponenten der Arzneibuchdestillationen von *ganzen* Fenchelfrüchten 83
Tab. 29 Ermittelte Werte für das Gesamtöl und ausgesuchter Einzelkomponenten der Arzneibuchdestillationen von *gemahlenen* Fenchelfrüchten 84
Tab. 30 Einwaagen sowie Konzentrationen und Volumina der Standardlösung der Kapillardestillationen *ganzer* Fenchelfrüchte 85
Tab. 31 Einwaagen sowie Konzentrationen und Volumina der Standardlösung der Kapillardestillationen *gemahlener* Fenchelfrüchte 85
Tab. 32 Zusammensetzung des durch Wasserdampfdestillation gewonnenen ätherischen Öles *ganzer* Fenchelfrüchte 88
Tab. 33 Durch Kapillardestillation erhaltene Ölausbeuten von *ganzen* Fenchelfrüchten 89
Tab. 34 Gehalte ausgewählter Einzelkomponenten des aus *ganzen* Fenchelfrüchten gewonnenen Fenchelöles 91
Tab. 35 Vergleich der Mittelwerte unterschiedlicher Wasserdampfdestillationen von *ganzen* Fenchelfrüchten 92
Tab. 36 Zusammensetzung des durch Wasserdampfdestillation gewonnenen ätherischen Öles *gemahlener* Fenchelfrüchte 94
Tab. 37 Durch Kapillardestillation erhaltene Ölausbeuten von *gemahlenen* Fenchelfrüchten 95
Tab. 38 Gehalte ausgewählter Einzelkomponenten des aus *gemahlenen* Fenchelfrüchten gewonnenen Fenchelöles 96
Tab. 39 Vergleich der Mittelwerte unterschiedlicher Wasserdampfdestillationen von *gemahlenen* Fenchelfrüchten 97
Tab. 40 Destillationsverlauf bei Kapillardestillation von *ganzen* Fenchelfrüchten 99
Tab. 41 Destillationsverlauf bei Kapillardestillation von *gemahlenen* Fenchelfrüchten 100
Tab. 42 Abnahme der Einzelkomponenten und des Gesamtöles aus *gemahlenen* Fenchelfrüchten 103
Tab. 43 Zusammensetzung des Wasserdampfdestillates aus gemahlenen Fenchelfrüchten nach bestimmter Zeitdauer 104
Tab. 44 Herkunft der als Bunium bulbocastanum deklarierten Fruchtproben (1-5) und Analysenparameter 108
Tab. 45 Zusammensetzung des ätherischen Öles von Bunium bulbocastanum (Proben 1,2, und 3) 112
Tab. 46 Tabelle der Zusammensetzung des durch Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillates der 4. Probe 115

Tab. 47 Zusammensetzung des ätherischen Öles von Oenanthe pimpinelloides und Cuminum cyminum (Proben 5 und 6) 118
Tab. 48 Temperaturanstieg im Probengefäß in Abhängigkeit von der Zeit 124
Tab. 49 Abhängigkeit des Drucks im Probengefäß von der Zeit, bei 50mbar im Auffanggefäß, sowie Verwendung von Kapillaren mit unterschiedlichen Innendurchmessern und Längen 126
Tab. 50 Werte für die dynamische Viskosität von Luft und Wasser bei verschiedenen Temperaturen 127
Tab. 51 Temperaturanstieg des Silikonöles nach Einbringen in den Heizmantel bei verschiedenen Temperaturen 128
Tab. 52 Angezeigte und gemessene Temperatur des Silikonöles im Heizgefäß 129
Tab. 53 Siedepunkte ausgewählter Ölkomponenten und Vergleich mit Hilfe der Dühringschen Regel errechneten Werte 132
Tab. 54 Siedepunkte ausgewählter Ölkomponenten und Vergleich mit Hilfe der nach der Augustschen Formel berechneten Werte 134
Tab. 55 Häufigkeit mit der die berechneten Siedepunkte gegenüber denen der Literatur um eine bestimmte Temperatur abweichen 136
Tab. 56 Bestimmung der Konstante q für Menthon und Carvon 138
Tab. 57 Druck-Temperatur-Wertepaare der Testsubstanzen 138
Tab. 58 Erforderliche Trennstufenzahl zum Erreichen einer bestimmten Destillatreinheit unterschiedlicher binärer Gemische 143
Tab. 59 Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Eugenol 144
Tab. 60 Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Carvon 145
Tab. 61 Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Menthon 146
Tab. 62 Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Fenchon 148
Tab. 63 Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Limonen 149
Tab. 64 Rückstandsmengen 152
Tab. 65 Rückstandsreinheiten 153
Tab. 66 Verlust der angegebenen Komponente im Destillationsrückstand 153
Tab. 67 Destillatmengen und -reinheiten bei Variation von Parametern bei der Kapillardestillation 156
Tab. 68 Destillatmengen und -reinheiten bei Variation von Parametern bei der Kugelrohrdestillation 158
Tab. 69 Einwaagen und Konzentrationen von α-Pinen im binären Gemisch zu Beginn der jeweiligen Destillationen 160
Tab. 70 Destillationszeiten und sich ergebene Destillatmengen 160
Tab. 71 Destillatreinheit und Verlust an α-Pinen am Ende der jeweiligen Destillation 161
Tab. 72 Einfluß der Destillationstemperatur auf Ausbeute und Destillatreinheit bei einmaliger Destillation 161
Tab. 73 Übersicht der Stoffgruppen und den hierfür verwendeten Abkürzungen 165

Tab. 74 Informationen zu den Einzelkomponenten der verwendeten ätherischen Öle 167
Tab. 75 Zusammensetzung der Destillate von Ingweröl 172
Tab. 76 Zusammensetzung der Destillationsrückstände von Ingweröl 173
Tab. 77 Destillatmengen bei Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) von Ingweröl 177
Tab. 78 Monoterpenkonzentrationen bei Kapillardestillation von Ingweröl 178
Tab. 79 Monoterpenkonzentrationen bei Kugelrohrdestillation von Ingweröl 179
Tab. 80 Zusammensetzung der Destillate von Pfefferöl 182
Tab. 81 Zusammensetzung der Destillationsrückstände von Pfefferöl 183
Tab. 82 Destillatmengen bei Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) von Pfefferöl 187
Tab. 83 Monoterpenkonzentrationen bei Kapillardestillation von Pfefferöl 188
Tab. 84 Zusammensetzung der Destillate von Eukalyptusöl 192
Tab. 85 Zusammensetzung der Destillationsrückstände von Eukalyptusöl 193
Tab. 86 Monoterpenkonzentrationen bei Kugelrohrdestillation von Pfefferöl 188
Tab. 87 Destillatmengen bei Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) von Eukalyptusöl 198
Tab. 88 Konzentration der Monoterpenkohlenwasserstoffe bei Kapillardestillation von Eukalyptusöl 199
Tab. 89 Konzentration der oxygenierten Monoterpene bei Kapillardestillation von Eukalyptusöl 199
Tab. 90 Konzentration der Sesquiterpene bei Kapillardestillation von Eukalyptusöl 200
Tab. 91 Konzentration der Monoterpenkohlenwasserstoffe bei Kugelrohrdestillation von Eukalyptusöl 201
Tab. 92 Konzentration der oxygenierten Monoterpene bei Kugelrohrdestillation von Eukalyptusöl 201
Tab. 93 Konzentration der Sesquiterpene bei Kugelrohrdestillation von Eukalyptusöl 202
Tab. 94 Zusammensetzung der Destillate von Zimtöl 205
Tab. 95 Zusammensetzung der Destillationsrückstände von Zimtöl 206
Tab. 96 Destillatmengen bei Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) von Zimtöl 209
Tab. 97 Konzentration der Monoterpene bei Kapillardestillation von Zimtöl 210
Tab. 98 Konzentration der Monoterpene bei Kugelrohrdestillation von Zimtöl 210
Tab. 99 Zusammensetzung der Destillate von Kamillenöl 215
Tab. 100 Zusammensetzung der Destillationsrückstände von Kamillenöl 216
Tab. 101 Konzentrationsveränderungen bei den Kapillardestillationen des Kamillenöles 218
Tab. 102 Konzentrationsveränderungen bei den Kugelrohrdestillationen des Kamillenöles 218

Tab. 103 Destillatmengen sowie Konzentration der Monoterpene im Destillat von Kamillenöl 223
Tab. 104 Verlust an trans-β-Farnesen durch Artefaktbildung während der Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) 225
Tab. 105 Konzentration von trans-β-Farnesen im Destillationsrückstand und Destillat von Kamillenöl..... 226
Tab. 106 Konzentrationen der Komponenten mit Retentionszeit von 20 bis 40 Minuten im Destillationsrückstand und Destillat von Kamillenöl 229
Tab. 107 Konzentrationen der Komponenten mit Retentionszeit über 40 Minuten im Destillationsrückstand und Destillat von Kamillenöl 230
Tab. 108 Verwendete Drogen für den Vergleich zwischen Arzneibuch- und Kapillardestillation..... 256
Tab. 109 Verwendete Drogen zur Untersuchung des ätherischen Öles von Bunium-bulbocastanum-Früchten..... 256
Tab. 110 Verwendete ätherische Öle für die Fraktionierungsversuche durch Vakuumdestillation..... 257
Tab. 111 Destillationsparameter bei den Arzneibuchdestillationen..... 258
Tab. 112 Destillationsparameter bei den Kapillarwasserdampfdestillationen 258
Tab. 113 Destillationsparameter bei den Kapillarvakuumdestillationen 259
Tab. 114 Destillationsparameter bei den Kugelrohrvakuumdestillationen 259
Tab. 115 GC-Trennparameter 260
Tab. 116 GC-MS-Parameter..... 260
Tab. 117 Gefahrenmerkmale und Sicherheitsratschläge für die verwendeten Gefahrstoffe..... 261

3. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Dampfdruckdiagramm eines idealen binären Gemisches 6
Abb. 2 Siedediagramm für eine Mischung aus Cyclohexan und Toluol 8
Abb. 3 Gleichstrom- und Gegenstromdestillation 10
Abb. 4 Diagramm nach Bragg-Lewis 11
Abb. 5 Dampfdruckdiagramm eines binären Systems von zwei ineinander unlöslichen Flüssigkeiten 12
Abb. 6 Gerätefront des Kapillardestillationsgerätes 21
Abb. 7 Seitenansicht des MicroDistillers 22
Abb. 8 Auffangflasche bei Wasserdampfdestillationen 22
Abb. 9 Apparatur zur Gehaltsbestimmung des ätherischen Öles in Drogen nach Ph. Eur. 1997 23
Abb. 10 Ermittelte Korrekturfaktoren von Pfefferminz-, Rosmarin- und Fenchelöl unterschiedlicher Konzentrationen 36
Abb. 11 Gaschromatogramm des nach dem Arzneibuch gewonnenen Wasserdampfdestillates von Pfefferminzblättern 47
Abb. 12 Gaschromatogramm des durch Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillates von Pfefferminzblättern 51
Abb. 13 Gaschromatogramm des nach dem Arzneibuch gewonnenen Wasserdampfdestillates von Rosmarinblättern 64
Abb. 14 Gaschromatogramm des durch Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillates von Rosmarinblättern 68
Abb. 15 Gaschromatogramm des nach dem Arzneibuch gewonnenen Wasserdampfdestillates von *ganzen* Fenchelfrüchten 81
Abb. 16 Gaschromatogramme der durch Arzneibuch- und Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillate von *gemahlenen* Fenchelfrüchten 87
Abb. 17 Abnahme der Hauptkomponenten des ätherischen Öles aus gemahlenen Fenchelfrüchten 104
Abb. 18 Habitus von Bunium bulbocastanum 106
Abb. 19 Früchte von Oenanthe crocata (links) und Oenanthe pimpinelloides 107
Abb. 20 Früchte der untersuchten Proben 1 bis 6 109
Abb. 21 Gaschromatogramm des durch Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillates von Bunium bulbocastanum (Probe 3) 111
Abb. 22 Massenspektrum von Dendrolasin 114
Abb. 23 Gaschromatogramm der Zusammensetzung des durch Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillates der 4. Probe 115
Abb. 24 Gaschromatogramme der durch Kapillardestillation gewonnenen Wasserdampfdestillate von Oenanthe pimpinelloides (Probe 5, oben) und Cuminum cyminum (Probe 6, unten) 117
Abb. 25 Aufbau des Kapillardestillationsgerätes zur Durchführung von Vakuumdestillationen 120

Abb. 26 Heizgerät *VLM 3.0 V* 120
Abb. 27 Frontansicht des Kugelrohrdestillationsgerätes 121
Abb. 28 Kugelrohr mit Dampfdurchführungsrohr 122
Abb. 29 Temperaturanstieg im Probengefäß in Abhängigkeit von der Zeit 125
Abb. 30 Abhängigkeit des Drucks im Probengefäß von der Zeit, bei 50mbar im Auffanggefäß, sowie Verwendung von Kapillaren mit unterschiedlichen Innendurchmessern und Längen 126
Abb. 31 Temperaturanstieg des Silikonöles nach Einbringen in den Heizmantel bei verschiedenen Temperaturen 128
Abb. 32 Angezeigte und gemessene Temperatur des Silikonöles im Heizgefäß 129
Abb. 33 Dampfdruckkurven der Testsubstanzen 138
Abb. 34 Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Eugenol 144
Abb. 35 Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Carvon 145
Abb. 36 Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Menthon 146
Abb. 37 Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Fenchon 148
Abb. 38 Destillatmengen und -reinheiten beim Gemisch α-Pinen/Limonen 149
Abb. 39 Rückstandsmengen 152
Abb. 40 Rückstandsreinheiten 153
Abb. 41 Verlust der angegebenen Komponente im Destillationsrückstand 153
Abb. 42 Destillatmengen und -reinheiten bei Variation von Parametern bei der Kapillardestillation 156
Abb. 43 Destillatmengen und -reinheiten bei Variation von Parametern bei der Kugelrohrdestillation 158
Abb. 44 Einseitige Wiederholung einer Trennung 159
Abb. 45 Gaschromatogramm des für die Vakuumdestillationen verwendeten Ingweröles 171
Abb. 46 Gaschromatogramme vom Destillat (oben) und Rückstand (unten) bei Kapillardestillation von Ingweröl 176
Abb. 47 Destillatmengen bei Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) von Ingweröl 177
Abb. 48 Monoterpenkonzentrationen bei Kapillardestillation von Ingweröl 178
Abb. 49 Monoterpenkonzentrationen bei Kugelrohrdestillation von Ingweröl 179
Abb. 50 Gaschromatogramm des für die Vakuumdestillationen verwendeten Pfefferöles 181
Abb. 51 Gaschromatogramme vom Destillat (oben) und Rückstand (unten) bei Kapillardestillation von Pfefferöl 186
Abb. 52 Destillatmengen bei Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) von Pfefferöl 187
Abb. 53 Monoterpenkonzentrationen bei Kapillardestillation von Pfefferöl 188
Abb. 54 Monoterpenkonzentrationen bei Kugelrohrdestillation von Pfefferöl 188
Abb. 55 Gaschromatogramm des für die Vakuumdestillationen verwendeten Eukalyptusöles 191

Abb. 56 Gaschromatogramme vom Destillat (oben) und Rückstand (unten) bei Kapillardestillation von Eukalyptusöl 196
Abb. 57 Destillatmengen bei Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) von Eukalyptusöl 198
Abb. 58 Konzentration der Monoterpenkohlenwasserstoffe bei Kapillardestillation von Eukalyptusöl 199
Abb. 59 Konzentration der oxygenierten Monoterpene bei Kapillardestillation von Eukalyptusöl 199
Abb. 60 Konzentration der Sesquiterpene bei Kapillardestillation von Eukalyptusöl 200
Abb. 61 Konzentration der Monoterpenkohlenwasserstoffe bei Kugelrohrdestillation von Eukalyptusöl 201
Abb. 62 Konzentration der oxygenierten Monoterpene bei Kugelrohrdestillation von Eukalyptusöl 201
Abb. 63 Konzentration der Sesquiterpene bei Kugelrohrdestillation von Eukalyptusöl 202
Abb. 64 Gaschromatogramm des für die Vakuumdestillationen verwendeten Zimtöles 204
Abb. 65 Gaschromatogramme vom Destillat (oben) und Rückstand (unten) bei Kapillardestillation von Zimtöl 208
Abb. 66 Destillatmengen bei Kapillardestillation (A) und Kugelrohrdestillation (B) von Zimtöl 209
Abb. 67 Konzentration der Monoterpene bei Kapillardestillation von Zimtöl 210
Abb. 68 Konzentration der Monoterpene bei Kugelrohrdestillation von Zimtöl 210
Abb. 69 Gaschromatogramm des für die Vakuumdestillationen verwendeten Kamillenöles 213
Abb. 70 Gaschromatogramme vom Destillat (oben) und Rückstand (unten) bei Destillation von Kamillenöl 220
Abb. 71 Destillatmengen sowie Konzentration der Monoterpene im Destillat von Kamillenöl 223
Abb. 72 Konzentration von trans-β-Farnesen im Destillationsrückstand und Destillat von Kamillenöl 226
Abb. 73 Konzentration der Komponenten mit Retentionszeit von 20 bis 40 Minuten im Destillationsrückstand und Destillat von Kamillenöl 229
Abb. 74 Konzentrationen der Komponenten mit Retentionszeit über 40 Minuten im Destillationsrückstand und Destillat von Kamillenöl 230

4. Abkürzungsverzeichnis

Abb. .....Abbildung
Cap.ester .....Caprylsäuremethylester
d.....Tag
DAB .....Deutsches Arzneibuch
DAC .....Deutscher Arzneimittelcodex
EW.....Einwaage
FID.....Flammenionisationsdetektor
GC .....Gaschromatographie
h.....Stunde
HP.....Hewlett Packard
MAK.....Maximale Arbeitsplatzkonzentration
min.....Minute
MS .....Massenspektrometrie
MT-KW.....Monoterpenkohlenwasserstoffe
ox. MT.....oxygenierte Monoterpene
ox. ST .....oxygenierte Sesquiterpene
Ph. Eur.....Europäisches Arzneibuch
Ph-pr.....Phenylpropane
PZN.....Pharmazentralnummer
RP.....Reversed Phase
Sdp. .....Siedepunkt
SPME.....Solid Phase Microextraction
s_{rel} .....relative Standardabweichung
ST-KW .....Sesquiterpenkohlenwasserstoffe
syn. .....synonym
Tab.....Tabelle
TSC.....Trockensäulenchromatographie
U .....Umdrehung
Vol.....Volumen

5. Literaturverzeichnis

AGARWAL, S.G, THAPPA, R.K, DHAR, K.L., ATAL, C.K. (1979)
Essential Oils of the Seeds of Bunium bulbocastanum, Carum gracile and Cuminum cyminum; Indian Perfumer, **23**, 1, 34-37

ALDRICH (1999)
Katalog-Handbuch-Feinchemikalien; Ausgabe 1999-2000

ARCTANDER, S. (1969)
Perfume and Flavour Chemicals, Legal reprint of his original Oct. 1969 publication

ARTHUR, C.L., PAWLISZYN, J. (1990)
Anal. Chem. **62**, 2145

BEDIENUNGSANLEITUNG des MicroDistillers der Firma Eppendorf

BETRIEBSANLEITUNG für den Glass Oven B-580 der Firma Büchi

BILLET, R. (1973)
Industrielle Destillation; Verlag Chemie GmbH, Weinheim / Bergstraße

BLUM, C. (1999)
Analytik und Sensorik von Gewürzextrakten und Gewürzölen; Dissertation an der Universität Hamburg

BOCK, R. (1974)
Methoden der Analytischen Chemie; Band **1**: Trennungsmethoden; Verlag Chemie GmbH, Weinheim / Bergstraße

BOELENS, M.H. (1985)
Essential Oils and Aroma Chemicals from Eucalyptus globulus (Labill.); Perfum. Flav., **9**, 1-14

BOHLMANN, F., HERBST, P., ARNDT, CH., SCHÖNOWSKI, U., GLEINIG, H. (1961); Chem. Ber. **94**, 3193

BOURNOT, K. (1968)
Ätherische Öle; in J. Wiesner (Hrsg.): Die Rohstoffe des Pflanzenreichs; 5. Auflage; Verlag von J. Cramer

BOUZID, N., TOULGOUATE, K., VILLAREM, G., GASET, A. (1997)
Analyse quantitative des fractions d'huile essentielle pouvant co-exister lors d'hydrodistillation de plants aromatique; Rivista Ital. EPPOS, (April), 15-25

BRAGG, L.B., LEWIS, I.W. (1954)
World Petroleum, **14**, 61

BRANDT, W. (1988)
Spasmolytische Wirkung ätherischer Öle; Z. Phytotherapie **9**, 33-39

BRAUN, H., FROHNE, D. (1987)
Heilpflanzenlexikon für Ärzte und Apotheker; Gustav Fischer Verlag Stuttgart / New York

BRIECHLE, R., DAMMERTZ, W., GUTH, H. (1997)
Bestimmung ätherischer Öle in Drogen; GIT Laborfachzeitschrift **7**, 749-753

BURGER, A., WACHTER, H. (1986)
Hunnius Pharmazeutisches Wörterbuch; 6. Auflage; Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York

CONNELL, D.W. (1970)
The Chemistry of the Essential Oil and Oleoresin of Ginger (Zingiber officinale Roscoe); Flavour Ind., 677

DE MEDICI, D. et al. (1992)
Chemical Analysis of Essential Oils of Malagasy Medicinal Plants by Gas Chromatography and NMR Spectroscopy; Flavour Fragr. J., **7**, 275-281

DEUTSCHER ARZNEIMITTEL-CODEX (DAC) (1998)
Ergänzungsbuch zum Arzneibuch; Govi-Verlag-Pharmazeutischer Verlag Eschborn; Deutscher Apotheker-Verlag Stuttgart

DEUTSCHES ARZNEIBUCH (DAB 10)
Deutscher Apotheker Verlag Stuttgart; Govi-Verlag-Pharmazeutischer Verlag GmbH Eschborn

DIMITRIADIS, E., MASSY-WESTROP, R.A. (1979)
Austr. J. Chem. **32**, 2003

DIMITRIADIS, E., MASSY-WESTROP, R.A. (1980)
Austr. J. Chem. **33**, 2729

EBEL, S., ROTH, H.J. (1987)
Lexikon der Pharmazie; p. 591 u. 701; G. Thieme Verlag Stuttgart, New York

EKUNDAYO, O., LASKO, I., HILTUNEN, R. (1988)
Composition of Ginger (Zingiber officinale Roscoe) Volatile Oils from Nigeria (fresh rhizomes); Flavour Frag. J., **3**, 85-90

EUROPÄISCHES ARZNEIBUCH (1997)
Deutscher Apotheker Verlag Stuttgart; Govi-Verlag-Pharmazeutischer Verlag Eschborn

FORMÁÈEK, V., KUBECZKA, K.-H. (1982)
Essential oil analysis by capillary gas chromatography and carbon-13 NMR spectroscopy; John Wiley & Sons, Chicester-New York-Brisbane

FORSTER, H.B., NIKLAS, H., LUTZ, S. (1980)
Antispasmodic effects of some medicinal plants; Planta med. **40**, 309-319

FORTH, W., HENSCHLER, D., RUMMEL, W. (1987)
Pharmakologie und Toxikologie; 5. Auflage; Wissenschaftsverlag Mannheim, Wien, Zürich

FRANCIS, M.J.O., ALLCOCK, C. (1969)
Phytochemistry **8**, 1339

FRANZ, CH. (1982)
Genetische, ontogentische und umweltbedingte Variabilität der Bestandteile des ätherischen Öls von Kamille, Chamomilla recutita (L.) Rauschert (syn. Matricaria chamomilla L.); in K.-H. Kubeczka (Hrsg.): Ätherische Öle, Analytik, Physiologie, Zusammensetzung; G. Thieme Verlag Stuttgart

FROHNE, D., PFÄNDER, H.-J. (1987)
Giftpflanzen; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart

GERHARDT, U. (1994)
Gewürze in der Lebensmittelindustrie: Eigenschaften – Technologie – Verwendung; Hamburg: Behr 2. Aufl.

GIACHETTI, D., TADDEI, E., TADDEI, I. (1988)
Pharmacological activity of essential oils on Oddi's sphincter; Planta med. **54**, 389-392

GIEßELMANN, G., KUBECZKA, K.-H. (1993)
A new procedure for the enrichment of head space constituents versus conventional hydrodestillation; Poster at the 24th Intern. Symposium on Essential Oils, Berlin

GILDEMEISTER, E., HOFFMANN, FR. (1956)
Die ätherischen Öle; Akademie-Verlag Berlin, 4. Auflage

GLASBY, J.S. (1982)
Encyclopaedia of the Terpenoids; John Wiley & Sons

GODEFROOT, M., STECHELE, M., SANDRA, P., VERZELE, M. (1982)
J. High Res. Chrom. **5**, 75-79

HÄNSEL, R., HAAS, H. (1983)
Therapie mit Phytopharmaka; Springer-Verlag Berlin / New York

HÄNSEL, R., KELLER, K., RIMPLER, H., SCHNEIDER, G. (Hrsg.) (1993)
Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis; Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest: Springer Verlag 5. Aufl.

HARBORNE, J.B. (1995)
Ökologische Biochemie; Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford

HARRIS, D.C. (1997)
Lehrbuch der quantitativen Analyse; Vieweg-Verlag Braunschweig, Wiesbaden

HEGI, G. (1975)
Illustrierte Flora von Mitteleuropa; Band V Teil 2; Verlag Paul Parey Berlin, Hamburg

HEGNAUER, R. (1979)
Verbreitung ätherischer Öle im Pflanzenreich; in K.-H. Kubeczka (Hrsg.): Vorkommen und Analytik ätherischer Öle; G. Thieme Verlag Stuttgart

HEINRICH, G., PFAB, I., PLAWER, J., WEGENER, R., SCHULTZE, W. (1982)
Die Kompartimentierung der Synthese ätherischer Öle bei Poncirus und Monarda; in K.-H. Kubeczka (Hrsg.): Ätherische Öle, Analytik, Physiologie, Zusammensetzung; G. Thieme Verlag Stuttgart

HERRMANN, K. (1960)
Über den Gerbstoff der Labiatenblätter; Arch. Pharm. **293**, 1043-1048

HIROSE, Y., ABU, M., SEKIYA, Y. (1961)
Nippon Kagaku Zasshi 82, 725 (zitiert in T. Sakai, K. Nishimura, Y. Hirose, Tetrahedron Letters 1963, 1171)

HÖRHAMMER, L. (Hrsg.) (1977)
Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis. Berlin Heidelberg New York, Springer 4. Aufl.

HÖRSTER, H. (1979)
Monoterpenglykoside, eine Diskussion über ihre biologische Bedeutung und Möglichkeiten zur Synthese dieser Verbindungen; in K.-H. Kubeczka (Hrsg.): Vorkommen und Analytik ätherischer Öle; G. Thieme Verlag Stuttgart

KAISER, R. (1969)
Chromatographie in der Gasphase; IV. Quantitative Auswertung; Bibliographisches Institut Mannheim / Zürich; Hochschultaschenbücher-Verlag

KAISER, R., LAMPARSKY, D. (1984)
New Carbonyl Compounds in the High-Boiling Fraktion of Lavender Oil; Helv. Chim. Acta – Vol. 67; Partially presented at the IXth International Congress of Essential Oils, Singapore, March 13-17

KARRER, W. (1958)
Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe (exclusive Alkaloide); Birkhäuser-Verlag Basel und Stuttgart

KOEDAM, A. (1982)
Antimikrobielle Wirksamkeit ätherischer Öle; in K.-H. Kubeczka (Hrsg.): Ätherische Öle, Analytik, Physiologie, Zusammensetzung; G. Thieme Verlag Stuttgart

KOEDAM, A. (1982)
Über den Einfluß der Hydrodestillation auf die Zusammensetzung einiger Koniferenöle; in K.-H. Kubeczka (Hrsg.): Ätherische Öle, Analytik, Physiologie, Zusammensetzung; G. Thieme Verlag Stuttgart

KOMMENTAR ZUM DEUTSCHEN ARZNEIBUCH (DAB 10)
Band I und II; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart; Govi-Verlag Frankfurt

KRAUS, A., HAMMERSCHMIDT, F.J. (1980)
Dragoco report 31-40

KRELL, E. (1975)
Einführung in die Trennverfahren; Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie

KRÜGER, H. (1995)
Wasserdampfdestillation in Festphasenkartuschen; Pharmazie in unserer Zeit, **24**, 2, pp. 96-97

KUBECZKA, K.-H. (1973)
Vortrennung ätherischer Öle und ähnlich komplexer Stoffgemische für die GC-analyse durch modifizierte Trockensäulenchromatographie; Chromatographia **6**, 106-108

KUBECZKA, K.-H. (1979)
Möglichkeiten der Qualitätsbeurteilung arzneilich verwendeter ätherischer Öle; in K.-H. Kubeczka (Hrsg.): Vorkommen und Analytik ätherischer Öle; G. Thieme Verlag Stuttgart

KUBECZKA, K.-H., GIEßELMANN, G., ZIMMERMANN, H. (1994)
Application of a new micro hydrodestillation device for the investigation of aromatic plant drugs; Poster at the 43rd Annual Congress on Medicinal Plant Research, Halle (Saale)

KUBECZKA; K.-H. (1997)
New approaches in essential oil analysis using polymer-coated silica fibers; in: Ch. Franz, A. Máthe, G. Buchbauer (Eds.): „Essential Oils: Basic and Applied Research“, pp. 139-146; Allured Publ. Corp., Carol Stream, IL (USA)

LAWRENCE, B.M. (1981)
Major Tropical Spice – Pepper (Piper nigrum L.); Essential Oils 1979-1980, 140-238; Allured Publ. Corp., Wheaton (USA)

LAWRENCE, B.M., SHU, C.K. (1993)
Essential oils as components of mixtures: Analysis and Differentiation; in C.-T. Ho and C.H. Manley: Flavour Measurement. (Eds), pp. 267-238; Marcel Dekker Inc., New York

LEMBERCOVICS, E. (1979)
Sciencia Pharm. **47**, 330

LIDDLE, P.A.P., BOSSARD, A. (1984)
The analysis of Anethole and Anethole-Flavoured Beverages by Gas Chromatography; in Nykänen, L. and Lehtonen, P. (Eds): Proceedings of the Alko Symposium on Flavour Research of Alcoholic Beverages; Helsinki, Foundation for Biotechnical and Industrial Fermantation Research **3**, 99-109

LOZÁN, J.L., KAUSCH, H. (1998)
Angewandte Statistik für Naturwissenschaftler; Parey Buchverlag Berlin

MC CARRON, M. MILLS, A., WHITTAKER, D., KURIAN, T., VERGHESE, J. (1995)
Comparison between Green and Black pepper oils from Piper nigrum L. berries of Indian and Sri Lanka origin; Flavour Fragr. J., **10**, 47-50

MCGRAW, D.R., YEN, I.C., DYAL, V. (1984)
The effect of drying conditions on the yield and composition of the essential oil of West Indian ginger, Proc. Int. Drying Symp., 4th, **2**, p. 612; Kyoto Univ., Dep. Chem. Eng.: Kyoto, Japan

MITRA, S.N., ROY, S.C., (1975)
Journal Proc. Inst. Chem. **29**, 85-91

MOTL, O., REPÈÁK, M., BUD Ì ŠÉSINSKÝ, UBIK, K. (1983)
Arch. Pharm. **316**, 908-912

MOTL, O., REPÈÁK, M. (1979)
Planta med. **36**, 272-273

MOWREY, D.B., CLAYSON, D.E. (1982)
Motion Sickness, Ginger and Psychophysics; Lancet I 1982, 655

NEUMÜLLER, O.-A. (1988)
Römpps Chemie Lexikon; 8. Auflage; Francksche Verlagshandlung Stuttgart

NIST (1998)
NIST / EPA / NIH; Mass spectral library

PINO, J., RODRIGUEZ-FEO, G., BORGES, P., ROSADO, A. (1990)
Chemical and sensory properties of black pepper oil; Die Nahrung, **34**, 555-560

QADRY, S.M.J.S., ATAL, C.K. (1979)
Planta Medica **11**, 427-431

QUILICO, A., PIOZZI, F., PAVAN, M. (1957)
Tetrahedron **1**, 177

SAKAI, T. et al. (1963)
Tetrahedron Letters, 1171

SAKAI, T. et al. (1965)
Bul. Chem. Soc. Japan **38**, 381

SAKAMURA, F. (1987)
Changes in Volatile Constituents of Zingiber officinale Rhizomes During Storage and Cultivation; Phytochemistry **26**, 2207

SCHILCHER, H. (1985)
Zur Biologie von Matricaria chamomilla L., syn. Chamomilla recutita (L.) Rauschert; Forschungsbericht 1986-1981, Institut für Pharmakognosie und Phytochemie der FU Berlin

SCHILCHER, H. (1987)
Die Kamille; Handbuch für Ärzte, Apotheker und andere Naturwissenschaftler; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart

SCHMID, E., RÖDL, S., ABEL, G. (1998)
Improved Method for the Quantitative assay of Thymol in Thyme Herb; Abstract; 46th Annual Congress Society for Medicinal Plant Research; Vienna

SCHNEIDER, G. (1990)
Arzneidrogen; Wissenschaftsverlag Mannheim / Wien / Zürich

SELBITSCHKA, M. (1991)
Inhaltsstoffe aus Ingwer; Dissertation an der Math.-Nat. Fakultät der Universität Bonn

SHAH, C.S., KHANNA, P.N. (1961)
Indian Journal Pharm. **27**, 176-178

SILVESTRE, A.J.D. et al. (1994)
The Essential Oil of Eucalyptus globulus Labill. from Portugal; Flavour Fragr. J., **9**, 51-53

SPRECHER, E. (1963)
Rücklaufaparatur zur erschöpfenden Wasserdampfdestillation ätherischen Öls aus voluminösem Destillationsgut; Deutsch. Apoth. Ztg., **103**, 213-214

STACE, C.A. (1995)
New Flora of the British Isles; Printed in Great Britain by St Edmundsbury Press Ltd, Bury St Edmunds, Suffolk

STEGLICH, W., FUGMANN, B., LANG-FUGMANN, S. (1997)
Römpp-Lexikon Naturstoffe; Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York

STEINEGGER, E., HÄNSEL, R. (1988)
Lehrbuch der Pharmakognosie und Phytopharmazie; 4. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest

TAKANO, S. et al. (1982)
Tetrahedron Letters **23**, 5565

TEUSCHER, E. (1989)
Pharmazeutische Biologie; 4. Auflage; F. Vieweg & Sohn, Braunschweig / Wiesbaden

TUCKER, A.O., MACIARELLO, M.J. (1986)
Flavour Fragance J. **1**, 137-142

UPHOF, J.C.TH. (1968)
Dictionary of Economic Plants; Verlag von J. Cramer, Lehre

VARMA, K.R., JAIN, T.C., BHATTACHARYYA, S.C. (1962)
Terpenoids – XXXIV, Structure and Stereochemistry of Zingiberol and Juniper Camphor; Tetrahedron **18**, 979

VON DER GATHEN, H., HÖRSTER, H. (1982)
Monoterpenglykoside, Experimente zur Klärung ihrer biologischen Bedeutung; in K.-H. Kubeczka (Hrsg.): Ätherische Öle, Analytik, Physiologie, Zusammensetzung; G. Thieme Verlag Stuttgart

VON RECHENBERG, C. (1910)
Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation; p. 423-433; Selbstverlag von Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig

VÖSGEN, B., HERRMANN, K. (1980)
Flavonglykoside von Pfeffer (Piper nigrum L.) Gewürznelken (Syzygium aromaticum L. Merr. et Perry) und Piment (Pimenta dioica L. Merr.); Z. Lebensm. Unters. Forsch. **170**, 204-207

WEAST, R. C. (1982)
Handbook of Chemistry and Physics; 63. Auflage; CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida

WEYMAR, H. (1966)
Buch der Doldengewächse; Verlag J. Neumann-Neudamm, Melsungen

WICHTL, M. (1989)
Teedrogen; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart

WISH, J.P.M. (1996)
A Flexible Distillation System for the Isolation of Essential Oils; J. Essent. Oil Res., **8**, 405-410

ZIEGLER, E. (1982)
Die natürlichen und künstlichen Aromen; A. Hüthig Verlag Heidelberg

ZOBEL, A.M., BROWN, ST.A. (1991)
Can. J. Bot. **69**, 485

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Hamburg, den 10. 7. 2000

Axel Pfannkuche

Lebenslauf

I. Persönliches

Name	Axel Pfannkuche
Geburtstag	3. November 1966
Geburtsort	Uslar
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
Glaubensbekenntnis	evangelisch-reformiert

II. Schulbildung

Grundschule Wahlsburg 1973-1977
Integrierte Gesamtschule Bodenfelde 1977-1983
Gymnasium Uslar/Abitur 1983-1986

August 1986-März 1988
Zivildienst im Rehabilitationszentrum Lippoldsberg

III. Berufsausbildung

April 1988-Juli 1988
1 Semester BWL-Studium in Göttingen

August 1988-Februar 1991
Ausbildung zum Pharmazeutisch-Technischen Assistenten in Braunschweig

April 1991 - Oktober 1995
Pharmaziestudium an der Philipps-Universität in Marburg

1.11.95 - 31.10.96
Pharmaziepraktikum in der Engel-Apotheke in Gießen

1.11.96 - 31.3.00
Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität Hamburg

27.11.96
Apotheker-Approbation

Hamburg, den 10. 7. 2000