

Ätherische Öle: Zusammensetzung, Anwendungen und analytische Betrachtungen

Dr. Francesca Bruni, Forscherin am CDR Chemical Lab „Francesco Bonicolini“

Einführung

Ätherische Öle sind komplexe Gemische flüchtiger organischer Verbindungen, die von Pflanzen im Rahmen ihres Sekundärstoffwechsels natürlich synthetisiert werden. Sie werden typischerweise durch Wasserdampfdestillation, Kaltpressung (bei Zitruschalen) oder andere mechanische Extraktionsverfahren gewonnen. Die resultierenden Produkte sind im Allgemeinen hydrophobe Flüssigkeiten, die teilweise oder vollständig wasserunlöslich sind und sich durch hohe Flüchtigkeit und ein charakteristisches, intensives Aroma auszeichnen.

Der Begriff „ätherisch“ bezieht sich auf ihre Funktion als Essenz der Pflanze, also auf den Anteil, der für ihren charakteristischen Duft und ihre biologische Aktivität verantwortlich ist. Aus biologischer Sicht spielen ätherische Öle vielfältige Rollen in der Pflanzenphysiologie. Sie tragen zu Abwehrmechanismen gegen Pflanzenfresser und pathogene Mikroorganismen bei, unterstützen den Schutz vor Umweltstressfaktoren, sind an der Kommunikation zwischen Pflanzen beteiligt und locken Bestäuber an.

Chemische Zusammensetzung

Ätherische Öle bestehen überwiegend aus Terpenen, neben geringeren Anteilen an Phenylpropanoiden und anderen aromatischen Molekülen. Terpene bilden die größte Gruppe und sind aus Isopreneinheiten aufgebaut, die jeweils fünf Kohlenstoffatome enthalten. Terpene werden nach der Anzahl dieser Einheiten klassifiziert: Hemiterpene (1 Isopreneinheit, 5 Kohlenstoffatome), Monoterpene (2 Einheiten, 10 Kohlenstoffatome), Sesquiterpene (3 Einheiten), Diterpene (4 Einheiten) bis hin zu 8 Einheiten.

Monoterpene sind im Allgemeinen die am häufigsten vorkommenden Bestandteile ätherischer Öle und für deren hohe Flüchtigkeit verantwortlich. Sesquiterpene und Diterpene mit höherem Molekulargewicht tragen zu stärkeren und länger anhaltenden Duftnoten bei. Das Verhältnis von Terpenen mit niedrigem und hohem Molekulargewicht bestimmt, ob sich ein Pflanzensekret wie ein flüchtiges ätherisches Öl oder wie ein halbfestes Harz verhält. Ätherische Öle bleiben bei Raumtemperatur flüssig, da die flüchtigen Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht überwiegen. Viele Terpenoide weisen nachweisliche biologische Aktivitäten auf, darunter antimikrobielle, antivirale,

entzündungshemmende und antioxidative Wirkungen. Beispiele hierfür sind ätherische Öle aus Kiefer, Zitrone, Rosmarin und Teebaum.

Eigenschaften und Verwendung

Ätherische Öle weisen ein breites Spektrum an biologischen Aktivitäten auf, die direkt mit ihrer chemisch vielfältigen Zusammensetzung zusammenhängen. Diese umfasst Terpene, Phenole, Alkohole und andere flüchtige Verbindungen. Ihre lipophile Natur ermöglicht die Interaktion mit biologischen Membranen und trägt so zu antimikrobiellen, antiviralen, entzündungshemmenden und antioxidativen Wirkungen sowie zur Entspannung der glatten Muskulatur bei. Neben ihrer biologischen Aktivität werden ätherische Öle aufgrund ihrer funktionellen Eigenschaften und charakteristischen Aromen häufig in Kosmetik- und Körperpflegeprodukten, natürlichen Konservierungsmitteln, Raumbeduftungen und Haushaltsreinigern eingesetzt. Bei der äußerlichen Anwendung werden sie in der Regel verdünnt verwendet, da einige ätherische Öle unverdünnt Reizungen oder Sensibilisierungen hervorrufen können. Bestimmte Zitrusöle können aufgrund ihres Furanocumarin-Gehalts Photosensibilisierung auslösen. In der Aromatherapie stimuliert die Inhalation mittels Diffusions- oder Dampfsystemen die Riechbahnen und kann so emotionale und autonome Reaktionen beeinflussen. Zu den berichteten Wirkungen zählen Stressreduktion, Schlafregulierung, Stimmungsaufhellung sowie eine leichte schmerzlindernde oder antiemetische Wirkung.

Oxidationsmechanismen in ätherischen Ölen

Obwohl ätherische Öle häufig mit antioxidativen Eigenschaften in Verbindung gebracht werden, macht sie ihre chemische Zusammensetzung anfällig für oxidativen Abbau. Im Gegensatz zu Pflanzenölen, die Lipidmatrizen sind, die hauptsächlich aus Triglyceriden und ungesättigten Fettsäuren bestehen, sind ätherische Öle keine Lipidsysteme. Sie sind komplexe Gemische flüchtiger, niedermolekularer Verbindungen, vorwiegend ungesättigter Monoterpene und Sesquiterpene.

In Pflanzenölen betrifft die Oxidation vorwiegend ungesättigte Fettsäuren und folgt den klassischen Lipid-Autoxidationswegen, was zur Bildung von

Lipidhydroperoxiden und sekundären Aldehyden führt. Im Gegensatz dazu betrifft die Oxidation in ätherischen Ölen hauptsächlich Terpenmoleküle, die leicht mit Luftsauerstoff über radikalvermittelte Autooxidationsmechanismen reagieren können. Monoterpene wie Limonen, Linalool und α -Pinen sind besonders oxidationsanfällig. Bei Lagerung und Einwirkung von Licht, Wärme oder Sauerstoff können diese Verbindungen Terpenhydroperoxide, Epoxide, Aldehyde und Ketone sowie sekundäre Umlagerungsprodukte bilden. So kann Limonen beispielsweise in Limonenhydroperoxide, Linalool in Linalooloxide und Pinen in Pinenoxide umgewandelt werden. Diese Oxidationsprodukte verändern nicht nur das Aromaprofil, indem sie Fehlnoten hervorrufen und die Frische mindern, sondern können auch das Sensibilisierungspotenzial des Öls erhöhen.

Aus regulatorischer Sicht gilt für oxidierte Terpene in der Duftstoff- und Kosmetikindustrie besondere Beachtung. Mehrere Oxidationsprodukte wurden als potenzielle Hautsensibilisatoren identifiziert und unterliegen den IFRA-Standards und den Sicherheitsbewertungen für Kosmetika. Daher ist die Überwachung primärer Oxidationsprodukte nicht nur für die organoleptische Qualität, sondern auch für die Toxikologie relevant.

Die hohe Flüchtigkeit und chemische Reaktivität terpenreicher Matrizen erschweren die Stabilitätskontrolle zusätzlich. Die Oxidation kann durch ungeeignete Lagerbedingungen beschleunigt werden, darunter der Kontakt mit Sauerstoff, erhöhte Temperaturen und ultraviolette Strahlung. Die Abfüllung in dunkle Glasbehälter, ein reduzierter Sauerstoffgehalt im Kopfraum sowie kontrollierte Lagertemperaturen werden üblicherweise empfohlen, um oxidative Abbauprozesse zu begrenzen.

Aus diesen Gründen stellt die Bewertung der Oxidationsstabilität einen entscheidenden Schritt in der Qualitätskontrolle ätherischer Öle dar und liefert die wissenschaftliche Grundlage für die Bestimmung analytischer Parameter wie der Peroxidzahl.

Offizielle Methoden für die chemische Analyse

Die wichtigsten Parameter zur Überwachung der Qualität ätherischer Öle sind die **Peroxidzahl** und der **Gehalt an freien Fettsäuren**. Sie geben Aufschluss über oxidativen Abbau und chemische Stabilität. Branchenrichtlinien werden von Organisationen wie der **International Fragrance Association (IFRA)** und der **Europäischen Föderation Ätherischer Öle unterstützt**, die analytische und sicherheitstechnische

Rahmenbedingungen für kommerzielle Anwendungen festlegen.

Die Bestimmung der **Peroxidzahl** erfolgt üblicherweise nach der **IFRA-Analysemethode für die Peroxidzahl** mittels iodometrischer Titration. Diese Methode quantifiziert die in den frühen Oxidationsstadien gebildeten Hydroperoxide und gibt die Ergebnisse als **Milliäquivalente aktiven Sauerstoffs pro Kilogramm (meq O₂/kg)** oder alternativ als **Millimol Peroxid pro Liter (mmol/L) an**. Die Analyse wird in einem sauren organischen Medium, typischerweise einem Gemisch aus Eisessig und Isooctan, durchgeführt. Anschließend wird das freigesetzte Iod mit standardisiertem Natriumthiosulfat titriert. Aufgrund der Flüchtigkeit und Reaktivität terpenreicher Matrizen ist eine strenge Kontrolle der Lichtexposition, der Reagenzienstandardisierung und der Blindwertkorrektur erforderlich, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Die Bestimmung des **Gehalts an freien Fettsäuren** erfolgt gemäß **ISO 1242**, die ein Säure-Base-Titrationsverfahren zur Quantifizierung freier saurer Bestandteile in ätherischen Ölen definiert. Die Probe wird in neutralisiertem Alkohol gelöst und mit standardisierter Kaliumhydroxidlösung titriert. Die Ergebnisse werden in **mg KOH pro Gramm Probe (mg KOH/g) angegeben**. Ein erhöhter Säuregehalt kann auf hydrolytischen oder oxidativen Abbau sowie auf ungeeignete Lagerbedingungen hinweisen. Das Verfahren erfordert den sorgfältigen Umgang mit brennbaren Lösungsmitteln und alkalischen Reagenzien sowie die Berücksichtigung von Verdunstungsverlusten aufgrund der Flüchtigkeit ätherischer Öle. Aufgrund der hohen chemischen Reaktivität terpenreicher Systeme ist die Minimierung der oxidativen Belastung während Lagerung und Verarbeitung unerlässlich. Gleichzeitig sollten Qualitätskontrollprotokolle darauf abzielen, die Probenmanipulation und die Analysezeit zu reduzieren und gleichzeitig eine genaue und zuverlässige Überwachung der oxidativen Stabilität zu gewährleisten.

Ein alternativer Analyseansatz: das CDR FoodLab® - System

Im Gegensatz zu herkömmlichen iodometrischen und Säure-Base-Titrationsmethoden, die erhebliche Lösungsmittelmengen, Glasgeräte, kontrollierte Laborbedingungen und geschultes Personal erfordern, bietet **CDR FoodLab®** eine schnelle und einfache Alternative zur Bestimmung wichtiger oxidativer Parameter: **Säuregehalt** und **Peroxidzahl**.

Basierend auf photometrischer Analyse mit gebrauchsfertigen Reagenzien liefert das System Ergebnisse innerhalb weniger Minuten und ermöglicht so die sofortige Qualitätskontrolle bei der Rohstoffannahme, während der Lagerung oder direkt in der Produktion. Die Methode benötigt nur geringste Probenmengen – ein wichtiger Vorteil bei der Analyse von ätherischen Ölen mit intensiver Eigenfärbung, da das minimale Probenvolumen Farbinterferenzen verhindert und eine zuverlässige optische Messung gewährleistet. Der Verzicht auf toxische organische Lösungsmittel erhöht die Anwendersicherheit deutlich und reduziert die Umweltbelastung im Vergleich zu klassischen Titrationsverfahren. Das System erfordert kein hochspezialisiertes Personal und ist daher auch für kleine und mittlere Produktionsbetriebe zugänglich.

Seine Vielseitigkeit ermöglicht die Anwendung sowohl auf flüssige Öle als auch auf feste Fette und deckt somit ein breites Spektrum an Rohstoffen ab.



Vergleich analytischer Methoden für ätherische Öle

Besonderheit	Traditionelle amtliche Methoden (Titration)	CDR FoodLab® - System
Methodik	Titration: Iodometrische Titration (Peroxidzahl) oder Säure-Base-Titration ISO 1242 (Freie Fettsäuren).	Fotometrische Analyse: Fotometrische Messung.
Reagenzien und Lösungsmittel	Komplex und gefährlich: Erfordert toxische organische Lösungsmittel (z. B. Eisessig, Isooctan), brennbare Lösungsmittel und alkalische Reagenzien (KOH).	Gebrauchsfertige und sicherere, vorgefüllte Reagenzien. Es werden keine toxischen organischen Lösungsmittel benötigt.
Analysezeit	Zeitaufwändig: Erfordert Vorbereitung, Standardisierung der Reagenzien und Blindwertkorrektur.	Schnell: liefert Ergebnisse innerhalb von Minuten.
Probenvolumen	Standard: erfordert erhebliche Lösungsmittelmengen und standardisierte Probenmengen.	Mikromengen: erfordern nur eine sehr geringe Probenmenge.
Interferenz	Risiko von Farbinterferenzen: Die intensive Eigenfärbung ätherischer Öle kann die Erkennung der Titrationsendpunkte erschweren.	Keine Störungen: Minimales Probenvolumen verhindert Farbinterferenzen und gewährleistet so eine zuverlässige optische Messung.
Ausrüstung & Fähigkeiten	Spezialisiert: Erfordert Glaswaren, kontrollierte Laborbedingungen und geschultes Personal.	Vereinfacht: Benötigt weder Glaswaren noch hochspezialisiertes Personal. Kann in Produktionsumgebungen eingesetzt werden.
Sicherheit und Umwelt	Geringere Sicherheit: Beinhaltet den Umgang mit gefährlichen Chemikalien und brennbaren Lösungsmitteln.	Hohe Sicherheit: Verbessert die Sicherheit der Bediener deutlich und reduziert die Umweltbelastung.

Bibliographie

International Fragrance Association (IFRA). (2019). *Analytical method for the determination of peroxide value* (Revised version). Retrieved from <https://d3t14p1xronwr0.cloudfront.net/docs/Analytical-methods/20190910-revised-ifra-analytical-method-on-peroxide-value.pdf>

ISO. (n.d.). *ISO 18321: Essential oils — Determination of peroxide value*. International Organization for Standardization. Retrieved from <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:18321:ed-1:v1:en>

Ministry of Health, Republic of Croatia. (2024). *Guidance on essential oils in cosmetics* (2nd ed.). Retrieved from https://zdravlje.gov.hr/UserDocsImages/2025_Objave/Guidance%20on%20essential%20oils%20in%20cosmetic%202nd-edition%202024.PDF

Ecosystem. (n.d.). *What are the differences between essential oils and vegetable oils?* Retrieved from <https://www.ecosystem.fr/en/article/200/what-are-the-differences-between-essential-oils-and-vegetable-oils>

Żukowska, G., & Durczyńska, Z. (n.d.). *Properties and applications of essential oils: A review*. Retrieved from <https://www.jeeng.net/pdf-177404-98686?filename=98686.pdf>