



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Vorarbeiten zur Erstellung der Monographie
"Fichtenfaulpech" für das Österreichische Arzneibuch

verfasst von

Lydia Bencic

angestrebter akademischer Grad

Magistra der Pharmazie (Mag.pharm.)

Wien, 2015

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 449

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Diplomstudium Pharmazie

Betreut von:

Ao.Univ.Prof. Mag. Dr. Johannes Saukel

Danksagung

Allen voran bedanke ich mich bei meinen Betreuern, ao.Univ.Prof. Mag. Dr. Johannes Saukel und o.Univ.Prof. Mag. Dr. Helmut Viernstein, für die Betreuung meiner Diplomarbeit und die Rohmaterialien.

Weiters möchte ich mich bei meiner Mutter Monika und meiner gesamten Familie bedanken, die mich während meines Studiums stets unterstützt und motiviert haben. Ohne die finanzielle Unterstützung meiner Mutter hätte ich mein Studium nicht in diesem Zeitraum absolvieren können.

Außerdem gilt besonderer Dank den Kollegen von der Universität für Bodenkultur, ao.Univ.Prof. Mag. Dr. Barbara Hinterstoisser und Priv.-Doz. Dr. Ena Smidt, die mir Harzproben zur Verfügung stellten und Anregungen zur weiteren Vorgehensweise gaben. Zusätzlich standen mir die Lehrforste der Universität für Bodenkultur für Harzsammlungen offen.

Herrn DI Thomas Ters von der Technischen Universität Wien und seinem Team gebührt ebenfalls außerordentlicher Dank, da er mir bei der GC-MS sowie der Analyse der Ergebnisse eine große Hilfe war. Ein großes Dankeschön auch an Ramin Nikzad, MSc, der mich in die IR-Analyse einwies.

Abschließend möchte ich mich bei Christine Waschulin, MA und ao.Univ.Prof. Mag. Dr. Sabine Glasl-Tazreiter bedanken, die bei der Erarbeitung der DC großartige Arbeit leisteten, sowie bei unserem Laboranten Herrn Sulzbacher, der mir im Labor hilfreich zur Seite stand, und bei Laborantin Christina Dangl.

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	V
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	3
1.1. Definition.....	3
1.2. Medizinische Verwendung des Fichtenfaulpechs	3
1.3. Balsame verschiedener Nadelbäume.....	4
2. ZIELE DER DIPLOMARBEIT	7
3. LITERATURERCHE	8
3.1. Geschichte	8
3.2. Arzneibuch	8
3.3. Finnische Studien und Fichtensalbe.....	9
3.4. Überwallungsharz („callus resin“).....	11
3.5. Konstitutive und induzierte Abwehr.....	12
4. MATERIAL UND METHODEN	14
4.1. Harze und Balsame.....	14
4.1.1. Gewinnung.....	14
4.1.2. Rohmaterial	14
4.1.3. Lagerung.....	15
4.1.4. Reinigung	15
4.2. Methoden.....	16
4.2.1. Dünnschichtchromatographie (DC)	16
4.2.2. Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS).....	19
4.2.3. Infrarotspektroskopie (IR).....	21
4.2.4. Säurezahl (Prüfung nach dem EuAB).....	21
4.2.5. Dichte	22
4.2.6. Asche.....	23
4.2.7. Trocknungsverlust.....	23

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	24
5.1. DC.....	24
5.2. GC-MS-Kopplung.....	32
5.3. Infrarotspektroskopie.....	41
5.4. Säurezahl.....	44
5.5. Dichte.....	45
5.6. Asche	45
5.7. Trocknungsverlust	46
6. VORSCHLAG FÜR DIE MONOGRAPHIE <i>FICHTENFAULPECH</i> ..	47
7. ZUSAMMENFASSUNG.....	50
8. ABSTRACT	51
9. ANHANG.....	52
10. LITERATURVERZEICHNIS.....	65
11. ABBILDUNGSVERZEICHNIS	69
12. TABELLENVERZEICHNIS.....	72
13. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	73
14. CURRICULUM VITAE	74

1. Einleitung und Problemstellung

Das Fichtenfaulpech ist ein pathologisches Exsudat der Fichte, das vielseitig als Heilmittel eingesetzt werden kann. Ziel dieser Diplomarbeit war es, das Fichtenfaulpech zu charakterisieren und zu definieren sowie eine Arzneibuchmonographie für das Österreichische Arzneibuch zu verfassen. Weiters wurden die Unterschiede zum normalen Fichtenharz und zu Harzen und Balsamen anderer Nadelbäume (Lärche, Kiefer/Rotföhre, Tanne) untersucht um Verfälschungen vermeiden zu können.

1.1. Definition

Bei der Bezeichnung der Harze wird „Harz“ und „Pech“ oft synonym verwendet. Die meisten Autoren definieren das Harz, das geschmolzen und durchgeseiht wurde, als „Pech“. Durch dieses Schmelzen gehen ätherische Öle verloren (Dierbach, 1841).

In der vorliegenden Arbeit wird nur beim Fichtenfaulpech der Begriff „Pech“ verwendet, ansonsten handelt es sich um „Balsame“ und „Harze“. Weiters wird nur von Harzen und Balsamen definierter Nadelbäume (von einer Gattung und einer Art) und nicht von Harzgemischen gesprochen.

1.2. Medizinische Verwendung des Fichtenfaulpechs

Ursprünglich wurde aus Fichtenfaulpech eine Pechsalbe nach mündlich überlieferten Rezepten hergestellt, indem das Faulpech in Schweineschmalz gelöst wurde. Heute findet die Pechsalbe, die inzwischen vor allem auf Basis von Salbengrundlagen (z.B. auf Basis pflanzlicher Öle) hergestellt wird, nur mehr selten Anwendung.

Indiziert ist die Salbe u.a. zur Wundheilung, als Zugsalbe, bei Schnittwunden oder Fieberblasen. In neueren Studien wird sie zur Behandlung von Geschwüren und großflächigen, offenen Wunden verwendet.

Außer Fichtenharz wurde auch Lärchenbalsam, Kiefern- oder Tannenhharz verwendet. Bei der Lärche tritt durch das Anbohren des Baumes Balsam aus, der gereinigt als Terpentin (*Terebinthina laricina*) verkauft wurde. Volksmedizinisch wurde Lärchenbalsam innerlich bei

Blasen- und Steinleiden, Würmern und Katarrhen verwendet, äußerlich als selbstkonservierende Salbe mit durchblutungsfördernder, wärmender, desinfizierender, wundheilender und schmerzlindernder Wirkung. Außerdem wurde er bei Erkrankungen der Atemwege sowie rheumatischen Beschwerden eingesetzt.

1.3. *Balsame verschiedener Nadelbäume*

Harze und Balsame sind komplexe chemische Gemische, die von Bäumen sezerniert werden. Sie bestehen aus flüchtigen und nicht-flüchtigen Terpenen sowie ätherischen Ölen. (Langenheim, 2003)

Die flüchtigen Substanzen sind Mono- und Sesquiterpene, die nicht-flüchtigen sind Diterpenharzsäuren (Martin et al, 2002; Miller et al, 2005; Zulak et al, 2009), die in drei Grundtypen unterteilt werden: Abietane (Abietin-, Palustrin-, Levopimar- und Neoabietinsäure), Pimarane (Pimar-, Isopimar- und Sandaracopimarsäure) und Dehydroabietane (Dehydroabietinsäure). (Keeling et al, 2011a; Hamberger et al, 2011)

Eigenschaften der Harze und Balsame:

- nicht wasserlöslich
- löslich in Alkoholen: manche Harze in Ethanol, andere nur in Methanol (unter Erwärmen)
- manche Harze löslich in Ether
- löslich in fetten und ätherischen Ölen
- löslich in Chloroform

Verschiedene Nadelbäume produzieren ein pathologisches Exsudat, das so genannte „Faulpech“. Vor allem Fichten produzieren dieses spezielle Harz unter der Voraussetzung, dass der Baum erkrankt ist.



Abbildung 1 Fichtenfaulpech am Baum

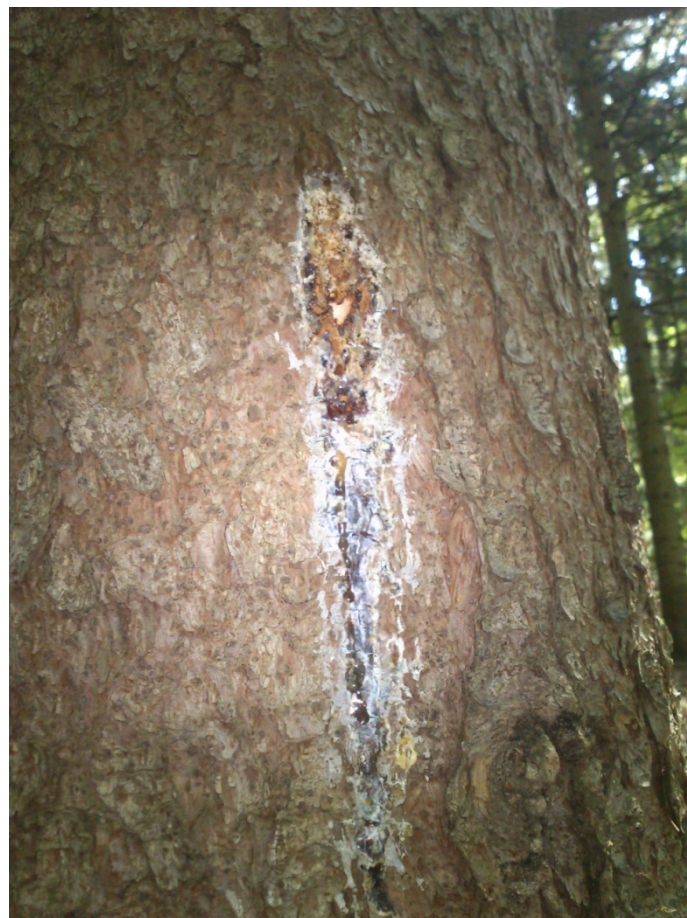


Abbildung 2 Fichtenfaulpech am Baum

Unterscheidung von Fichtenbalsam („Oleoresin“) und Fichtenfaulpech:

Tabelle 1 Vergleich Fichtenbalsam und Fichtenfaulpech

	Fichtenbalsam	Fichtenfaulpech
Farbe	einheitlich bernsteinfarben, klar	mehrfärbig: gelb, orange, bernsteinfarben, braun, rosa
Konsistenz	zähflüssig, stark klebrig (geht nach dem Abkratzen in trübe, feste, nicht-klebrige, körnige Aggregate über)	weniger klebrig, meist knetbar, in Wasser knapp unter Siedetemperatur dickflüssig
Verunreinigungen	wenige	verunreinigt: Rindenteile, Nadeln, Insekten
Geruch	intensiv, nadelwaldig	charakteristischer, harzig-aromatischer Geruch nach Fichtenfaulpech

Aussehen von Lärchenbalsam:

Tabelle 2 Eigenschaften des Lärchenbalsams

	Lärchenbalsam
Farbe	gelb, ev. leicht bräunlich
Konsistenz	zähflüssig, stark klebrig
Geschmack	würzig, leicht bitter

Lärchenterpentin ist laut Pharmacopoeia Helvetica ein „gelblicher bis gelblich brauner, klarer oder höchstens schwach opaleszenter, sehr dickflüssiger, klebriger Balsam mit eigenartigem, aromatischem Geruch, der an Terpentinöl erinnert“. Lärchenterpentin ist „mit Aceton, Essigsäure 99%, Ethanol 96%, Ethylacetat und Toluol mischbar“. (Ph. Helvet. 11-2012)

Tannenbalsam ist weniger viskos als Lärchenharz und hat einen intensiveren nadelwaldigen Geruch.

2. Ziele der Diplomarbeit

Das Ziel dieser Diplomarbeit war die Erstellung einer Arzneibuchmonographie für das Österreichische Arzneibuch.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten folgende Fragen beantwortet werden:

- 1) Wie kann man Fichtenfaulpech definieren und charakterisieren?
- 2) Wie ist Fichtenfaulpech chemisch charakterisiert?
- 3) Wie kann man es von anderen Harzen, insbesondere von Fichtenbalsam, abgrenzen?
- 4) Welche Prüfungen sind für das Arzneibuch notwendig und in der Apotheke zur Prüfung der Identität und Reinheit durchführbar?

3. Literaturrecherche

3.1. Geschichte

Die heutige Verwendung von Harzsalben in Finnland geht auf den traditionellen Gebrauch zurück, der von den Ärzten Benedictus Olai und Elias Lönnrot bereits 1578 bzw. 1866 erwähnt wurde. (Olai, 1578)

Auch in vielen anderen Quellen findet man Beschreibungen und Indikationen des Fichtenharzes. Das „Burgunderharz“ (Resina Pini Burgundica) ist das Harz verschiedener Koniferen (Pinus- und Abies-Arten), das durch Eintrocknen des Terpentin entsteht. (Mercks Warenlexikon, 1884) Durch Schmelzen und Kolieren wurde es gereinigt und von mechanischen Verunreinigungen befreit. (Wolff, 1866) Das in der vorliegenden Arbeit verwendete „Burgunderharz“ ist gereinigtes Fichtenharz.

Das „Fichtenharz“ (Resina Pini) wurde in Mercks Warenlexikon als Harz der Fichte sowie anderer Nadelhölzer definiert. Die Bildung des eigentlichen Harzes erfolgt durch Terpentinaustritt und Eintrocknung, Verflüchtigung des ätherischen Öles und Verdickung des Harzes durch Oxidation. (Mercks Warenlexikon, 1884)

In Österreich wird das Heilwissen der PinzgauerInnen über das Fichtenfaulpech u.a. im Salzburger Saalachtal (Pinzgau, Unken) als Teil des Immateriellen UNESCO-Kulturerbes überliefert. (<http://immaterielleskulturerbe.unesco.at/>)

3.2. Arzneibuch

Die Monographie einer Harzsalbe, „Unguentum resinosum“, findet sich in früheren Ausgaben des Schweizer Arzneibuches. Sie wird beschrieben als gelbe Salbe mit aromatischem Geruch, die durch Schmelzen folgender Bestandteile auf dem Wasserbad und durch anschließendes Kaltrühren hergestellt wird: Kolophonium, Lärchenterpentin, gelbes Wachs und natives Olivenöl.

Weiters existierte eine Monographie für Lärchenterpentin (*Terebinthina laricina*), der durch das Anbohren der Lärchenstämme (*Larix decidua* Mill.) gewonnen wird. Die Prüfung auf Identität erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie. Die Prüfung auf Reinheit erfolgt

- a) mittels Säurezahl, die höchstens 77 betragen darf und mit 1,00 g Substanz bestimmt wird,
- b) mittels Verseifungszahl, die zwischen 100 und 125 liegen muss (mit 3,00 g Substanz bestimmt),
- c) mittels Pinusterpentin und
- d) mittels Löslichkeit in Ethanol. (Pharm. Helv. 10-2006)

Im Europäischen Arzneibuch gibt es eine Monographie für Kolophonium, dessen Dünnschichtchromatographie für die vorliegende Arbeit für Fichtenfaulpech und andere Harze adaptiert wurde. (Ph. Eur.)

3.3. Finnische Studien und Fichtensalbe

Die finnischen Forscher Arno Sipponen und Pekka Saranpää beschäftigten sich intensiv mit Fichtenharz und dessen Einsatz in der Therapie und berichten über eine Harzsalbe aus dem Harz der Gemeinen Fichte (Norway spruce, *Picea abies*, Pinaceae), die volksmedizinisch bei Hautinfektionen und Wunden verwendet wird. (Rautio et al, 2007; Rautio et al, 2012; Sipponen et al, 2007; Sipponen et al, 2008; Sipponen et al, 2011; Sipponen et al, 2012; Sipponen, 2013)

Ihre Firma Repolar GmbH stellt Wund- und Hautpflegeprodukte auf Basis von Rohstoffen aus der Natur her: Abilar® 10% Harzhaltige Wundsalbe zur Wundpflege (akut und chronisch), bei kleineren Verletzungen der Haut sowie bei Brandwunden im ambulanten und stationären Bereich und Abicin® 30% Harzlack bei Nagel- und Fußpilz sowie Nagelentzündungen. Die Abilar® Harzsalbe ist ein Medizinprodukt der Klasse IIb. Das wirksame Prinzip ist gereinigtes Fichtenharz (10%). Weitere Inhaltsstoffe sind Vaseline, Paraffinöl, denaturierter Alkohol, mikrokristallines Wachs, Sorbitanoleat, weißes Wachs, hydriertes Rizinusöl und Stearinsäure. (www.repolar.com)

Die Herstellung der handelsüblichen Harzsalbe erfolgt folgendermaßen: Das Harz wird mechanisch von Verunreinigungen befreit, in Ethanol gelöst und filtriert. Die Alkohol-Harz-Lösung wird mit der Salbengrundlage aus den oben genannten Inhaltsstoffen gemischt. Abschließend wird der Alkohol abgedampft. (Sipponen, 2013; Sipponen et al, 2011)

Die Aufreinigung des Harzes für Forschungszwecke erfolgt durch mechanische Reinigung (Entfernung von Rindenstücken und anderen Verunreinigungen). Bis zur Verarbeitung wird

es im Kühlschrank bei +4°C gelagert. Danach wird es mit salzfreier Butter (oder tierischem Fett (Rautio et al 2007)) im Verhältnis 1:3 bei etwa +100°C gekocht, abgekühlt, verpackt und kühl gelagert. (Sipponen et al, 2007)

Zur weiteren Verwendung wird es bei +90°C durch Stoff koliert, um letzte Verunreinigungen zu entfernen. Danach wird es bei -20°C eingefroren und im Mörser pulverisiert. (Rautio et al, 2007)

Die finnischen Studien zeigen, dass die Salbe bakteriostatisch gegenüber allen getesteten Gram-positiven Bakterien ist, aber nicht wirksam gegenüber den Gram-negativen Bakterien (außer *Proteus vulgaris*). (Rautio et al, 2007)

Besonders auffällig war die antimikrobielle Wirkung gegen den Vancomycin-resistenten Enterococcus (VRE) sowie gegen alle Staphylococcen inklusive dem Methicillin-resistenten *Staphylococcus aureus* (MRSA). Verantwortlich dafür könnten laut Rautio et al. die Harzsäuren, z.B. Abietinsäure, sein. (Rautio et al, 2007) Nach Söderberg et al. ist die Dehydroabietinsäure jene Harzsäure mit dem größten antibakteriellen Potential. (Söderberg et al, 1990)

Weiterführende Studien ergaben eine Wirksamkeit der Salbe gegen mehrere Gram-negative Bakterien wie *E. coli* oder *P. aeruginosa* und auch gegen Hefen, z.B. *C. albicans*. Damit die bakteriostatische und fungistatische Wirkung gegeben ist, muss der Harzanteil in Salben mindestens zehn Prozent betragen. (Sipponen et al, 2011)

In einer weiteren Studie konnte die Überlegenheit der traditionellen Harzsalbe gegenüber Gaze (Verbandsmull) bei der Behandlung von infizierten und nicht-infizierten Geschwüren gezeigt werden. (Sipponen et al, 2008)

Außerdem wurde eine Studie zur Behandlung von chronischen operativen Wunden durchgeführt, die die Wirksamkeit und gute Verträglichkeit der Harzsalbe belegt. (Sipponen et al, 2012)

Im Rahmen der Dissertation von Arno Sipponen konnte gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung der Harzsalbe bei Aufbewahrung bei Raumtemperatur über drei Jahre lang gleich bleibt. (Sipponen A., 2013)

Für die gaschromatographisch-massenspektrometrische Analyse (GC-MS) wurde der wässrige Extrakt der Fichtenharz-Butter-Mischung im Ultraschallbad eine Stunde lang gelöst und anschließend mit Stickstoff zur Trockene eingedampft. Nach Silylierung erfolgte die GC-

MS auf einem HP 6890 GC-System mit einem Massenspektrometer und einer HP-5 capillary column.

Die Hauptinhaltsstoffe des Harzes sind:

- Dehydroabietinsäure, eine Diterpenharzsäure (Hauptkomponente)
- weitere Harzsäuren: Levopimar-, Pimar-, Palustrin-, Isopimar-, Sandaracopimar-, Abietin- und Neoabietinsäuren

Im wässrigen Extrakt der Harzsalbe fand man:

- Diterpenharzsäuren (v.a. Dehydroabietinsäure)
- Lignane (Lariciresinol, Matairesinol)
- Zimtsäure

Die Ergebnisse für reines Fichtenharz und das Harz-Butter-Gemisch waren gleich. (Sipponen et al, 2007)

In einer weiteren Studie konnten p-Cumarsäure (10%), diverse Harzsäuren (60%) und verschiedene Lignane (30%) gefunden werden. (Rautio et al, 2012) Lignane sind wasserlöslich und könnten an der Wundheilung maßgeblich beteiligt sein. (Sipponen et al, 2012) Sie haben antioxidative Eigenschaften und können später durch Umwandlung in andere Stoffe hormonähnliche Wirkung zeigen. (Adlercreutz, 2007)

3.4. Überwallungsharz („callus resin“)

Eine spezielle Art des Harzes von Nadelbäumen ist das „Überwallungsharz“ („callus resin“). Genau definiert ist es als „callus tissue resin exudate“ (Harzexsudat aus dem Überwallungsgewebe). Verletzte Bäume bilden dieses Überwallungsgewebe, auch „Kallus“ genannt, an Wunden. Das Harz tritt aus diesen Wunden in Form von Nodien oder Blasen aus.

Tabelle 3 Vergleich Fichtenbalsam und Überwallungsharz

	Fichtenbalsam	Überwallungsharz
Inhaltsstoffe	hauptsächlich Harzsäuren	hauptsächlich Lignane (Pinoresinol, Lariciresinol, Secoisolariciresinol, Lariciresinolcumarat und p-Cumarsäure) und Hydroxyzimtsäurederivate; Lärche zusätzlich Abietol, Abietadien; KEINE Harzsäuren ¹

Aussehen	einheitlich bernsteinfarben, klar	gelb bis bernsteinfarben (durch Oxidation oft rot bis violett), tropfen- bzw. blasenförmig am Rand der Wunde; Lärche: gelb bis bernsteinfarben, später schwarz, halbkugelförmig, knollenartig
Geschmack	bitter	wohlschmeckender (in Schweden als Kaugummi verwendet) ²
chemisch	nach Lösen in Ethanol mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzen → dunkelgelb	→ dunkelbraun

¹Holmbom et al, 2008

²Berlin, 1844

Die optische Unterscheidung der Harze ist schwieriger als die Unterscheidung durch den Geschmack. Chemisch kann man die beiden Harze eindeutig unterscheiden: Eine kleine Menge Harz wird in Ethanol gelöst und mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Oleoresin wird dunkelgelb, während sich das Überwallungsharz sofort dunkelbraun verfärbt. (Holmbom et al, 2008)

3.5. Konstitutive und induzierte Abwehr

Bäume besitzen spezialisierte anatomische Strukturen zur Produktion von Harz in Abwehrsituationen um sich vor Schädlingen und Pathogenen zu schützen. Zu den Schädlingen zählt u.a. der Borkenkäfer, z.B. *Ips typographus* in Europa, der meist gemeinsam mit Pilzen oder dem Rüsselkäfer (*Curculionidae*) vorkommt. (Wood, 1982)

Fichten haben mechanische und chemische Abwehrmechanismen. Zu den wichtigsten Mechanismen zählt das Oleoresin, das aus flüchtigen Mono- und Sesquiterpenen sowie nicht-flüchtigen Diterpenharzsäuren besteht. (Martin et al, 2002; Miller et al, 2005; Zulak et al, 2009) Abhängig von den äußeren Einflüssen kann die chemische Zusammensetzung des Oleoresins variieren. Als Reaktion auf Insekten oder andere Stressfaktoren werden viele Enzyme zur Terpensynthese hinaufreguliert bzw. die Produkte vermehrt produziert, wodurch mehr Harz aus der Wunde fließt. Der Balsam tritt aus spezialisierten Harzgängen bzw.

Harzbehältern, wo es unter Druck aufbewahrt wird, aus und hält die Insekten durch seine Klebrigkeit fest. Die Terpenoide aus dem Oleoresin können entweder abschreckend oder toxisch für Insekten und Pathogene sein. (Franceschi et al, 2005) Die flüchtigen Anteile des Harzes verdampfen und die nicht-flüchtigen bilden Kristalle, wodurch die Wunde sterilisiert und verschlossen wird. (Hudgins et al, 2003a; Hudgins et al, 2004)

Das Harz stammt teilweise aus Depots, die plötzlich mehr Harz bilden, teilweise aus neu gebildeten Harzkanälen, den „traumatic resin ducts“ („traumatischen Harzgängen“). Das Harz aus traumatischen Harzgängen kann eine andere Zusammensetzung als konstitutives Harz haben. Möglicherweise ist es aufgrund einer anderen terpenoiden Zusammensetzung bzw. zusätzlicher phenolischer Substanzen toxischer als das konstitutive Harz. (Nagy et al, 2000)

Man unterscheidet also bei Nadelbäumen die konstitutive (allgemeine) und die induzierte (spezifische) Abwehr durch Terpenoide (Mono-, Sesqui- und Diterpene). Die konstitutiven Harze sammeln sich in Harzgängen in der Rinde und die induzierten in Harzgängen im Xylem. (Nagy et al, 2000)

4. Material und Methoden

4.1. Harze und Balsame

4.1.1. Gewinnung

Die Harze für die vorliegende Arbeit wurden von verschiedenen Quellen bezogen und selbst gesammelt. Es wurden Proben von Fichtenharz, Fichtenfaulpech, Burgunderharz, Lärchenharz, Lärchenterpentin, Schwarzföhrenharz, Rotföhrenharz, Tannenharz und Canadabalsam analysiert.

Gewonnen wird das vom Baum freiwillig sezernierte Fichtenfaulpech durch Abkratzen vom Baumstamm. Der Baum wird dabei nicht verletzt. Das Harz wird von Rindenteilen, Nadeln, kleinen Insekten und ähnlichen Verunreinigungen befreit.

4.1.2. Rohmaterial

Für die Diplomarbeit standen Harze verschiedener Sammelorte zur Verfügung:

Tabelle 4 Rohmaterial

Harz/Balsam	Stammpflanze	Abkürzung	Sammelort	Sammler
Fichtenfaulpech	Picea abies, Pinaceae	FP TEH	Unken, Salzburg, Österreich	TEH-Verein
Lärchenbalsam	Larix decidua, Pinaceae	L TEH	Unken, Salzburg, Österreich	TEH-Verein
Fichtenfaulpech	Picea abies, Pinaceae	FP1, 1a, 1b, 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 3a, 3b, 3c, 4a, 4b, 5a, 5b	Kleinzell, NÖ, Österreich	Prof. Saukel
Fichtenfaulpech	Picea abies, Pinaceae	FP6, FP7	Lungau, Salzburg, Österreich	Prof. Saukel
Rotföhrenharz	Pinus sylvestris, Pinaceae	R1	Triestingtal (Pernitz), NÖ, Österreich	Dr. Smidt, BOKU
Fichtenharz	Picea abies,	Fi BOKU	Triestingtal (Pernitz),	Dr. Smidt,

	Pinaceae		NÖ, Österreich	BOKU
Schwarzföhrenharz	Pinus nigra, Pinaceae	S1-S8	Triestingtal (Pernitz), NÖ, Österreich	Dr. Smidt, BOKU
Tannenharz	Abies alba, Pinaceae	T1	Triestingtal, Hohegg, NÖ, Österreich	Dr. Smidt, BOKU
Lärchenbalsam	Larix decidua, Pinaceae	L2	Piestingtal/Miesenbach, NÖ, Österreich	Dr. Smidt, BOKU
Schwarzföhrenharz	Pinus nigra, Pinaceae	S6-S10		
Lärchenterpentin	Larix decidua, Pinaceae	L1	-	Schusser OG
Canadabalsam	Abies balsamea, Pinaceae	C1	-	Schusser OG
Fichtenfaulpech (inkl. callus resin)	Picea abies, Pinaceae	FPFo 1-6	Lehrforst BOKU, Forchtenstein, Burgenland, Österreich	selbst gesammelt
Fichtenharz	Picea abies, Pinaceae	FiFo 1-3	Lehrforst BOKU, Forchtenstein, Burgenland, Österreich	selbst gesammelt

4.1.3. Lagerung

Harze werden in dicht schließenden Gefäßen aus Braunglas gelagert. Längere Lagerung ist in der Tiefkühltruhe bei Temperaturen unterhalb von -15°C möglich.

4.1.4. Reinigung

Das Harz wurde in einem Leinentuch in einen Kochtopf mit heißem Wasser eingehängt und bis knapp unter die Siedetemperatur erhitzt. Sobald sich das Harz im Tuch verflüssigt hatte, wurde es mit Hilfe eines Salbenspatels kolliert.

4.2. Methoden

4.2.1. Dünnschichtchromatographie (DC)

Die Dünnschichtchromatographie dient zur einfachen und schnellen Analyse von Proben. Der Vorteil dieser Methode ist, dass sie in jeder Apotheke durchgeführt werden kann um so die Arzneibuchqualität des Harzes zu prüfen.

Bei der DC gibt es zwei Phasen, die stationäre und die mobile Phase, zwischen denen die Auftrennung der Probe erfolgt. Ein Lösungsmittel (mobile Phase) wandert durch die Kapillarkräfte am Trägermaterial (stationäre Phase), z.B. Kieselgel, nach oben. Dabei wird die Substanz in ihre einzelnen Komponenten aufgetrennt.

Ausgehend von der Monographie für Kolophonium (Colophonium) im Europäischen Arzneibuch wurde das DC-System für Fichtenfaulpech und die weiteren Harzproben übernommen und adaptiert. (Ph. Eur. 5, Kolophonium – „Prüfung auf Identität“)

Durchführung:

DC-System Nr. 1:

Zu Beginn wurde 1 g der Probe in 10 ml Methanol in einem Becherglas (Glasstab!) gelöst. Dies erfolgte unter Erwärmen auf einer Herdplatte unter dem Abzug. Für die Referenzlösung wurden 10 mg Thymol und 20 mg Linalool in 10 ml Methanol gelöst. Anschließend wurden je 10 µl der Proben und der Referenz bandförmig (1 cm Breite) auf die DC-Platte mit einer Laufstrecke von 15 cm aufgetragen.

Zur Entwicklung der DC-Platten in DC-Trögen wurde zuerst eine Kammersättigung durchgeführt. Als Fließmittel diente Dichlormethan. Die DC lief ca. 1-1,5 Stunden.

Die fertige DC-Platte wurde nach kurzer Trocknung an der Luft mit Anisaldehyd-Reagenz unter dem Abzug besprüht und im Trockenschrank (100-105°C) 10 min lang erhitzt. Die Auswertung erfolgte im Tageslicht. Zur Analyse wurden die R_f - und R_{st} -Werte berechnet.

DC-System:

Untersuchungslösung: 1 g Substanz wird unter Erwärmen in 10 ml Methanol *R* gelöst.

Referenzlösung: 10 mg Thymol *R* und 20 mg Linalool *R* werden in 10 ml Methanol *R* gelöst

Platte: DC-Platte mit Kieselgel F₂₅₄

Fließmittel: Dichlormethan *R*

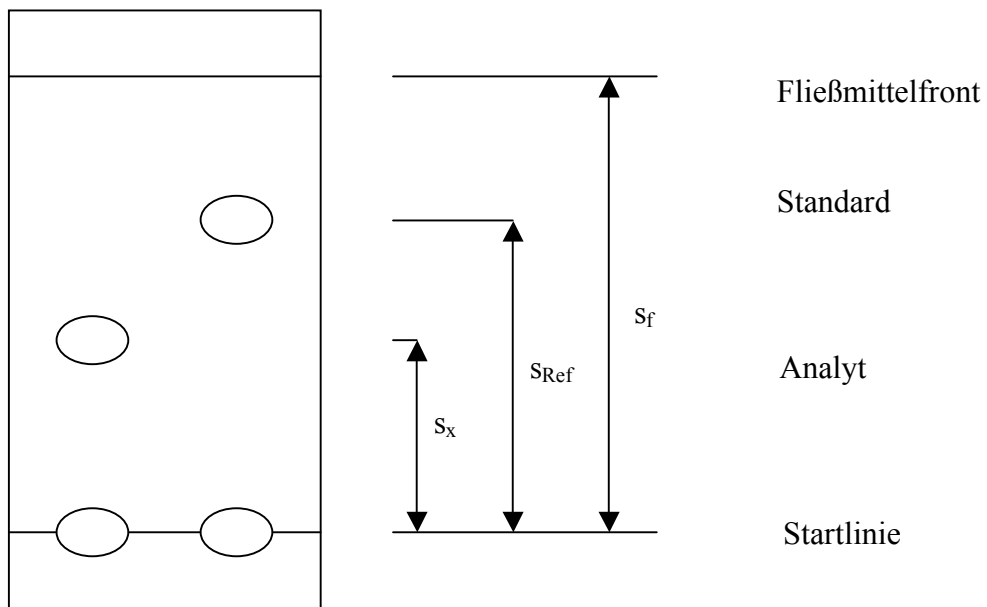
Auftragen: 10 µl; bandförmig

Laufstrecke: 15 cm

Trocknen: an der Luft

Detektion: Die Platte wird mit Anisaldehyd-Reagenz *R* besprüht, 10 min lang bei 100 bis 105°C erhitzt und im Tageslicht ausgewertet.

Berechnung:



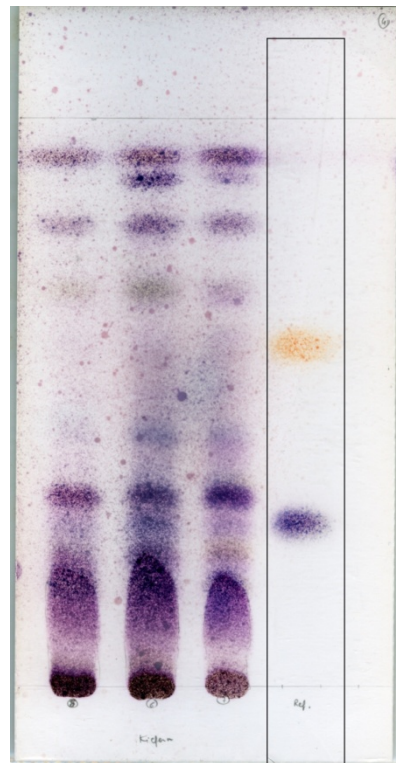
s_xStrecke Startlinie bis Analyt

s_{Ref} ...Strecke Startlinie bis Referenzsubstanz/Standard

s_fStrecke Startlinie bis Fließmittelfront

$$R_f = s_x/s_f$$

$$R_{st} = s_x/s_{Ref}$$



Thymol, $R_f = 0,71$

Linalool, $R_f = 0,36$

Abbildung 3 DC-Referenzsubstanzen – Linalool und Thymol (durchschnittliche R_f -Werte)

DC-System Nr. 2:

Weiters wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Glasl-Tazreiter ein DC-System für die Arzneibuch-Monographie entwickelt. Neben Fichtenfaulpech wurden auch Schwarzföhrenharz, Kiefernharz und Lärchenbalsam analysiert. Aufgetragen wurden die Proben sowohl händisch als auch mittels Camag-System.

DC-System:

Untersuchungslösung: 1 g Fichtenfaulpech wird (pro 10 ml Lösungsmittel) eingewogen. Es wird gevortext, für ca. 5 Minuten angefönt, für 2-3 Minuten ins Ultraschallbad gegeben und erneut für ca. 5 Minuten angefönt. Unlösliche Teile und Niederschlag lässt man mindestens 2 Stunden lang absetzen, besser über Nacht. Der Überstand wird in ein neues Vial pipettiert und damit die Dünnschichtchromatographie durchgeführt.

Referenzlösung:

- 2 mg Thymol *R* in 1 ml Methanol *R* gelöst.
- 2 mg Coffein *R* in 1 ml Methanol *R*, destilliertes Wasser *R* (84,5 : 15,5 V/V) gelöst.
- 2 mg Silibinin *R* in 1 ml Methanol *R*, 50 % Ethylacetat *R* (50 : 50 V/V) gelöst.

Platte: DC-Platte mit Kieselgel 60 F₂₅₄ Alu

Fließmittel: Chloroform *R*, Methanol *R* (98 : 2 V/V)

Auftragen: 4 µl Untersuchungslösung und 2 µl jeder Referenzsubstanz übereinander aufgetragen; bandförmig

Laufstrecke: 10 cm

Trocknen: an der Luft

Detektion A: im ultravioletten Licht bei 254 nm

Detektion B: Die Platte wird in Anisaldehyd-Reagenz *R* getaucht, für 1-2 Minuten auf der Heizplatte erwärmt und im Tageslicht ausgewertet.

4.2.2. Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)

Bei der GC-MS wird ein Gaschromatograph (Auftrennung der Probe) mit einem Massenspektrometer (Identifikation der Komponenten nach Molekülmasse) verbunden. Durch die GC können nur gasförmige Stoffe und Substanzen, die in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können, analysiert werden.

Der Gaschromatograph ist aus einer Trennsäule und einem beheizbaren GC-Ofen aufgebaut, in dem sich die Säule befindet. Über einen Injektor wird die Probe in die Kapillarsäule eingespritzt, die von der mobilen Phase, den inerten Trägergasen (z.B. Helium), durchströmt wird.

Bei der GC wurde für die Probennahme das SPME-Verfahren (solid phase microextraction, Festphasenmikroextraktion) verwendet. Der Probennehmer besteht aus einer Nadel mit einer Faser, die mit einem Adsorbens überzogen ist. Nach Durchstechen des Septums am Probengefäß kann die Faser mit dem Adsorbens den Analyten adsorbieren, in diesem Fall aus einer Gasphase („Headspace Sampling“). Sobald die Probe adsorbiert wurde, wird die Faser zurückgezogen, der Probennehmer entfernt und die Analyse der Probe gestartet.

Die unterschiedlichen Komponenten einer Substanz haben charakteristische Eigenschaften, die die Auftrennung von komplexen Stoffgemischen ermöglichen. Die Polarität und der Dampfdruck der Gasmoleküle bestimmen die Verweildauer an der stationären Phase der Trennsäule.

Nach der Elution werden die Substanzen detektiert. Bei der GC-MS-Kopplung werden die Einzelkomponenten in den Massenspektrometer weitergeleitet, der aus einer Ionenquelle, einem Analysator und einem Detektor besteht, und dort ionisiert und fragmentiert. Anschließend erfolgt die Auftrennung nach dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis (m/q) und die Detektion.

Durchführung:

Die Durchführung der GC-MS erfolgte an der Technischen Universität Wien.

Die Harze wurden in Aceton gelöst und etwa 2 g/ml abgedampft und derivatisiert. Danach wurde etwa 1 g jeder Probe in einem ASE 100 (Accelerated Solvent Extractor, Dionex) extrahiert. Zuerst wurden die lipophilen Extraktstoffe mit Cyclohexan bei 90°C in vier Durchgängen (je fünf Minuten) entfernt. Dann wurden die hydrophilen Extraktstoffe mit einem Gemisch aus Aceton und Wasser (95 : 5) bei 110°C ebenfalls in fünfminütigen Zyklen extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels mit Stickstoff wurden die Extraktstoffe derivatisiert: Die Proben wurden vor der Messung mit 80 µl BSTFA (N,O-Bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid), 20 µl TMCS (Trimethylchlorosilan) und 20 µl Pyridin silyliert. Zum Schluss wurden die Probengefäße 45 Minuten lang bei 70°C im Ofen gelagert. Die Auftrennung und Analyse erfolgte über GC-MS. Abschließend wurden die gewonnenen Daten mit Datenbanken verglichen, analysiert und die einzelnen Inhaltsstoffe identifiziert.

Gerät: Agilent Technologies 7890A (GC)

Agilent Technologies 5975C MSD (MS)

Säule: Agilent: HP-5MS

Länge: 30 m, innerer Durchmesser: 250 µm, Filmdicke: 0,25 µm

Trärgas: Helium

Temperaturprogramm: 100°C (1 min) / 5°C min⁻¹ / 325°C (15 min)

Aufheizrate: 40°C für 4 min, dann 4°C/min bis 110°C für 0 min, dann 30°C/min bis 310°C für 2 min (SPME)

Detektor: Agilent Technologies 5975C MSD

Injektion: 270°C, Split-Verfahren, File: Back Detector

Einspritzvolumen: 1,00 µl

Bibliotheken: Wiley, NIST

4.2.3. Infrarotspektroskopie (IR)

Infrarote Strahlung grenzt im langwelligen Bereich an das sichtbare Licht. Nahinfrarot (NIR) erstreckt sich über den Bereich von 800 nm bis 2,5 µm. Mittleres Infrarot (MIR oder IR) reicht von 2,5 µm bis 25 µm. Danach folgt das ferne Infrarot (FIR) von 25 µm bis 1 mm.

Mit Hilfe der infraroten Strahlung sind quantitative sowie qualitative Aussagen über die Probe möglich. Mit Hilfe des MIR können Schwingungsabsorptionen von kovalent gebundenen Molekülen analysiert werden.

Ein Stoff, der mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt wird, absorbiert bestimmte Frequenzbereiche und daraus resultieren Schwingungsanregungen der Bindungen. Das Dipolmoment ändert sich während dieser Molekülschwingungen.

Durchführung:

Es wurde eine kleine Menge ungereinigtes Harz auf den Kristall aufgebracht. Die Kurve wurde nach der Grundlinienkorrektur normiert. Die erhaltenen Spektren und Daten wurden verglichen.

4.2.4. Säurezahl (Prüfung nach dem EuAB)

Die Bestimmung der Säurezahl ist eine Arzneibuchmethode zur Prüfung auf Reinheit und wurde nach dem EuAB 7.0 modifiziert durchgeführt. „Die Säurezahl gibt an, wie viel Milligramm Kaliumhydroxid zur Neutralisation der in 1 g Substanz vorhandenen freien Säure notwendig sind.“ (EuAB 7.0, 2.5.1)

Durchführung:

1,0 g des ungereinigten Harzes (*m* in Gramm) wurde in 50 ml einer Mischung gleicher Volumteile Ethanol 96% *R* und Petroläther *R* 3 gelöst. Danach wurde die Mischung der Lösungsmittel mit 0,5 ml Phenolphthalein-Lösung *R* 1 versetzt und mit Kaliumhydroxidlösung (0,1 mol * l⁻¹) neutralisiert. Das Harz wurde zugegeben und dann mit

Kaliumhydroxidlösung ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) titriert, bis ein Umschlag zu dunkelgelb-orange erfolgte (n Milliliter Titrator). Die Farbe musste 15 Sekunden lang bestehen bleiben.

Zum vollständigen Lösen des Harzes wurde ein Ultraschallbad benutzt.

Berechnung der Säurezahl (SZ):

$$\text{SZ} = 5,610 \cdot n / m$$

Vergleichswerte:

Säurezahl von Kolophonium: 145 bis 180, mit 1,0 g Substanz bestimmt (Ph. Eur. 5. Ausgabe, Grundwerk 2005)

Säurezahl von Lärchenterpentin: höchstens 77, mit 1,00 g Balsam bestimmt (Ph. Helv. 11-2012)

4.2.5. Dichte

Durchführung:

Eine Mensur wurde mit 100,0 ml Trinkwasser gefüllt, gewogen und der Mittelwert aus zehn Messungen berechnet. Danach wurden 2,0-5,0 g Harz eingewogen, Trinkwasser zugegeben und das Gesamtgewicht ermittelt. Die Einwaage wurde vom Gesamtgewicht abgezogen und der erhaltene Wert x vom Mittelwert der Eichung der Mensur abgezogen. Die erhaltene Masse in g wurde in ml umgerechnet und die Dichte mit der nachfolgenden Formel berechnet.

Berechnung:

$$\text{Dichte} = m/V$$

4.2.6. Asche

Die Aschebestimmung ist eine Methode zur Prüfung der Reinheit von Arzneidrogen.

Durchführung:

Der Glühtiegel wurde 30 min lang bis zur Rotglut erhitzt. Danach wurde er im Exsikkator erkalten gelassen und das Gewicht bestimmt. 1,00 g Harz wurde in den Tiegel eingewogen und für eine Stunde im Trockenschrank bei 100 bis 105°C getrocknet. Nach der Trocknung wurde das Harz im Muffelofen bis zur Massekonstanz geglüht. Die Aufheizrate des Ofens betrug bis 200°C 100% und von 200 bis 600°C 60%. Der Tiegel wurde nach dem Glühen im Exsikkator erkalten gelassen und danach gewogen.

Außerdem wurde das Harz ohne Vortrocknung im Trockenschrank im Muffelofen bis zur Massekonstanz geglüht. Bei dieser Methode wurde allerdings eine niedrigere Aufheizrate von 10% bis 100°C und danach 20% gewählt.

Das Harz darf nicht entflammen, weshalb eine sehr geringe Aufheizrate notwendig ist. Zu bevorzugen ist die erste Variante mit einer Aufheizrate von 60% oder darunter.

4.2.7. Trocknungsverlust

Der Trocknungsverlust ist ebenfalls eine Methode zur Prüfung der Reinheit von Arzneidrogen.

Durchführung:

Das Wägegglas wurde konstant getrocknet, Harz eingewogen und im Trockenschrank bei 100 bis 105°C bis zur Massekonstanz getrocknet. Die erste Wägung wurde nach dreistündigem Glühen und Erkalten im Exsikkator durchgeführt, die weiteren Wägungen nach jeweils einstündigem Glühen und Erkalten im Exsikkator.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. DC

DC-System Nr.1:

a) Fichtenfaulpech

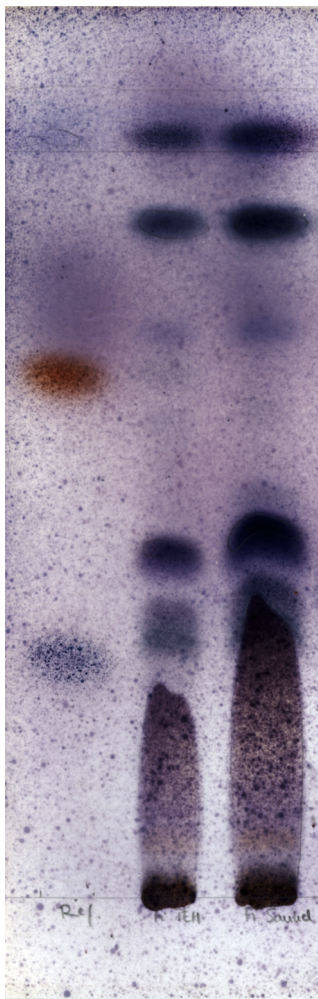


Abbildung 4a

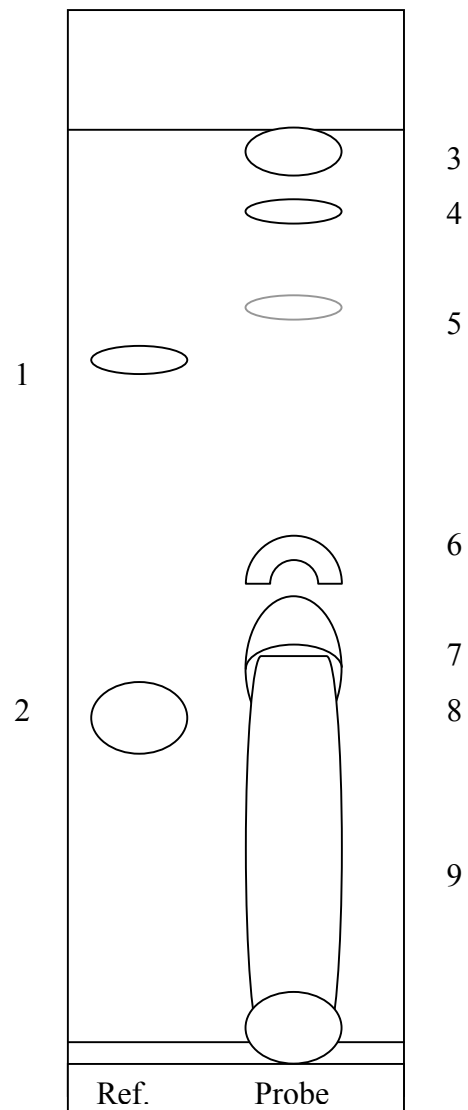


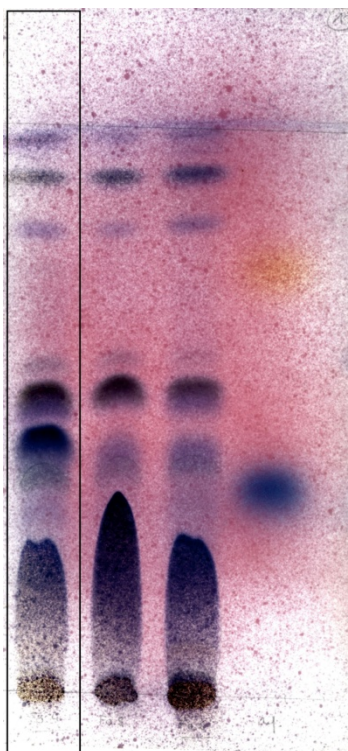
Abbildung 4b

Abbildung 4 a) DC-Platte: Referenzsubstanz, Fichtenfaulpech (FP TEH), Fichtenfaulpech (FP 4b); b) Schema der DC-Banden von Fichtenfaulpech und der Referenzsubstanzen inkl. R_f -Werten (R_f -Werte sind Durchschnittswerte aller DCs); 1: Thymol: orangefarbene Zone, $R_f = 0,71$; 2: Linalool: blauviolette Zone, $R_f = 0,36$; 3: schmale purpurrote Zone, $R_f = 0,96$; 4: schmale dunkelviolette Zone, $R_f = 0,87$; 5: sehr schmale violette Zone, $R_f = 0,75$; 6: breite dunkelviolette Zone, $R_f = 0,52$; 7 und 8: zwei violette Zonen, $R_f = 0,44$ und $R_f = 0,42$; 9: unterschiedlich lange purpurrote Startzone

Tabelle 5 R_f-Werte von Fichtenfaulpech

R_f-Wert	Farbe, Aussehen
0,42	violett
0,44	violett
0,52	dunkelviolet, breit
0,75	violett, schmal und schwach
0,87	dunkelviolet
0,96	purpurrot, schmal

b) Fichtenbalsam (Oleoresin)



Oleoresin

Abbildung 5 DC von Fichtenharzen aus dem Lehrforst in Forchtenstein, Burgenland: Fichtenharz normal (Oleoresin; FiFo2), Fichtenfaulpech (FPFo3), Fichtenfaulpech (FPFo4), Referenzsubstanz

Den Fichtenbalsam, auch **Oleoresin** genannt, kann man durch einen zusätzlichen, sehr intensiven dunklen Spot vom Fichtenfaulpech unterscheiden, der einen R_f-Wert von etwa 0,45 hat. Danach folgt der zweite intensive, dunkle Spot (R_f = 0,52). Vor der Fließmittelfront befinden sich drei schmale Spots (R_f-Werte: 0,81 (violett); 0,90 (purpur); 0,97 (dunkelviolet)).

Tabelle 6 R_f-Werte von Oleoresin

R _f -Wert	Farbe, Aussehen
0,45	dunkel, intensiv
0,52	dunkel, intensiv
0,81	violett
0,90	purpur
0,97	dunkelviolet

c) Schwarzföhrenharz

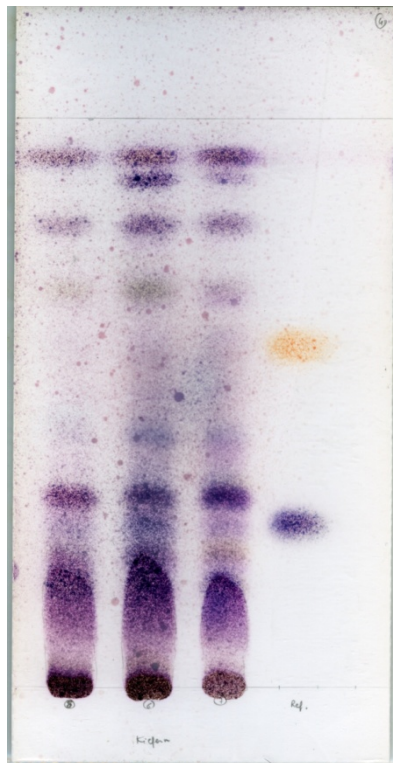


Abbildung 6 DC verschiedener Schwarzföhren (S5, S6, S7), Referenzsubstanz

Bei den unterschiedlichen **Schwarzföhrenharzen** gab es ziemlich einheitliche Ergebnisse. In der DC sind viele Spots vorhanden, die vorwiegend dunkelviolet gefärbt sind. Die Startzone ist kürzer als beim Fichtenfaulpech und kann Spots überdecken. Es folgen meist zwei bis drei schmale und schwache Spots ($R_f = 0,20-0,30$). Bei $R_f = 0,33$ ist ein intensiv gefärbter dunkelvioletter Spot zu sehen. Danach folgen einige schwache, oft schlecht abgegrenzte Spots. Nahe der Fließmittelfront sind meist drei intensive Spots zu sehen (R_f -Werte: 0,81; 0,89; 0,93).

Tabelle 7 R_f-Werte von Schwarzföhrenharz

R_f-Wert	Farbe, Aussehen
0,20-0,30	schmal, schwach
0,33	intensiv, dunkelviolett
0,81	intensiv
0,89	intensiv
0,93	intensiv

d) Lärchenbalsam

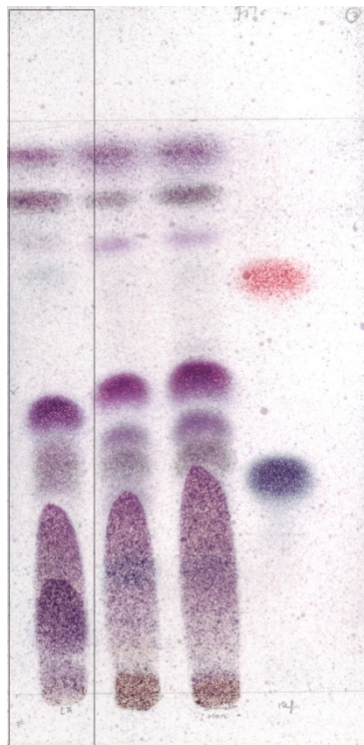


Abbildung 7 DC von Lärchenbalsam (L TEH), Fichtenfaulpech (FP TEH) und Fichtenfaulpech (FP 2b), Referenzsubstanz

Bei der DC von **Lärchenbalsam** ist die Startzone in zwei Zonen unterteilt. Danach folgt bei $R_f = 0,39$ ein großer hellvioletter Spot und bei $R_f = 0,49$ ein intensiv dunkelviolett gefärbter, klar abgegrenzter breiter Spot. Kurz vor der Fließmittelfront sind zwei intensiv violett gefärbte, sehr schmale Spots zu sehen (R_f -Werte: 0,87; 0,94).

Tabelle 8 R_f-Werte von Lärchenbalsam

R_f-Wert	Farbe, Aussehen
0,39	groß, hellviolett
0,49	intensiv, dunkelviolett, breit, klar begrenzt
0,87	intensiv, violett, sehr schmal
0,94	intensiv, violett, sehr schmal

e) Tannenharz

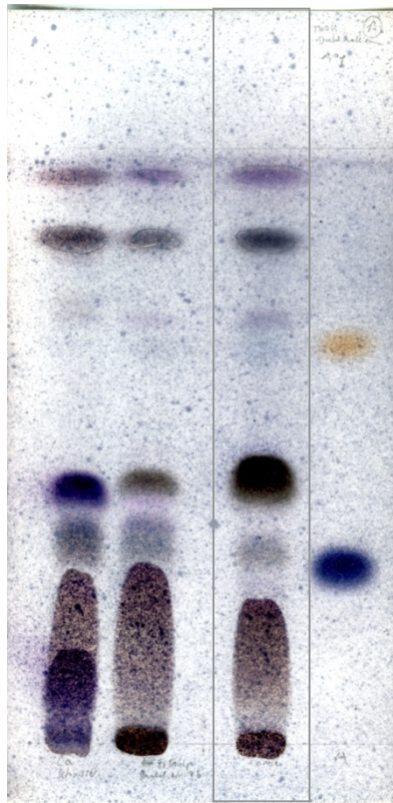


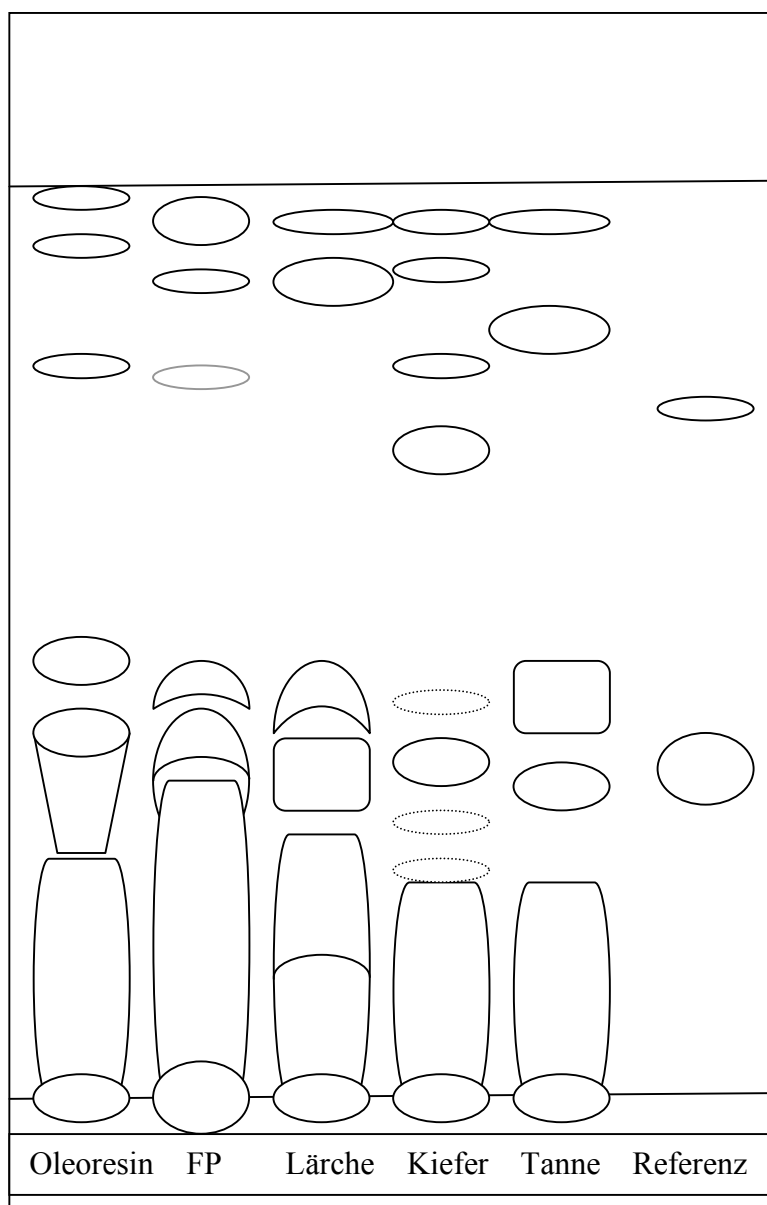
Abbildung 8 DC von Lärchenbalsam (L1), Fichtenfaulpech (FP2b), Tannenharz (T1), Referenzsubstanz

Beim **Tannenharz** gibt es nach der Startzone einen schwachen Spot ($R_f = 0,32$). Danach folgt ein sehr intensiver, dunkelbraun-schwarz gefärbter breiter Spot bei $R_f = 0,45$. Vor der Fließmittelfront gibt es zwei schmale, intensive Spots mit R_f -Werten von 0,85 und 0,95.

Tabelle 9 R_f-Werte von Tannenharz

R_f-Wert	Farbe, Aussehen
0,32	schwach
0,45	intensiv, dunkelbraun-schwarz, breit
0,85	schmal, intensiv
0,95	schmal, intensiv

Folgendes Schema gibt einen schnellen Überblick über die DC-Spots:



Schematische Darstellung der DC von Oleoresin, Fichtenfaulpech (FP), Lärchenbalsam, Kiefernharz (=Schwarzföhrenharz) und Tannenharz, Referenz (Linalool und Thymol)

DC-System Nr.2:

a) Analyse von Fichtenfaulpech, Schwarzföhrenharz, Kiefernharz und Lärchenbalsam (händisch aufgetragen):

Das Dünnschichtchromatogramm dieser Harze sieht unter UV₂₅₄ folgendermaßen aus:

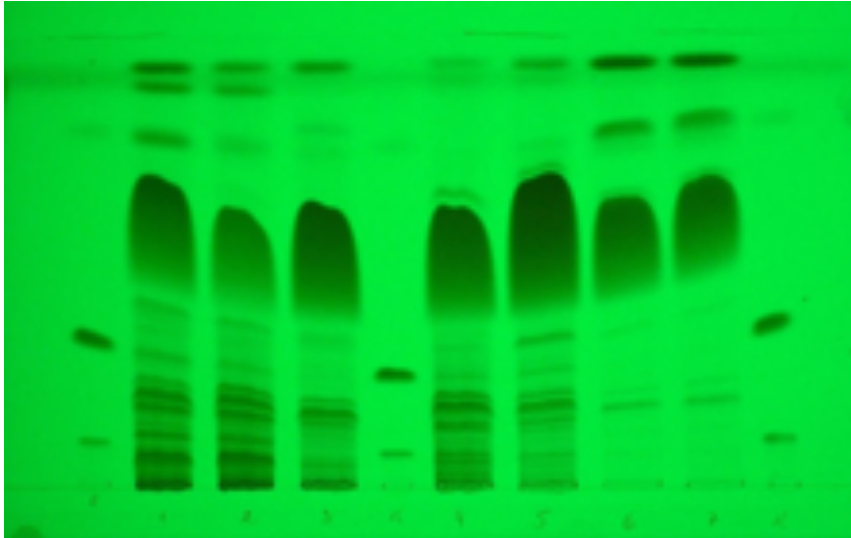


Abbildung 9 DC von Referenzsubstanz (Thymol, Coffein, Silybin), Fichtenfaulpech frisch, Fichtenfaulpech getrocknet, Schwarzföhrenharz, Referenzsubstanz, Burgunderharz, Rotföhrenharz, Lärchenbalsam, Lärchenterpentin, Referenzsubstanz (von links nach rechts)

Nach Besprühen mit Anisaldehyd geben die Harze folgendes Chromatogramm:

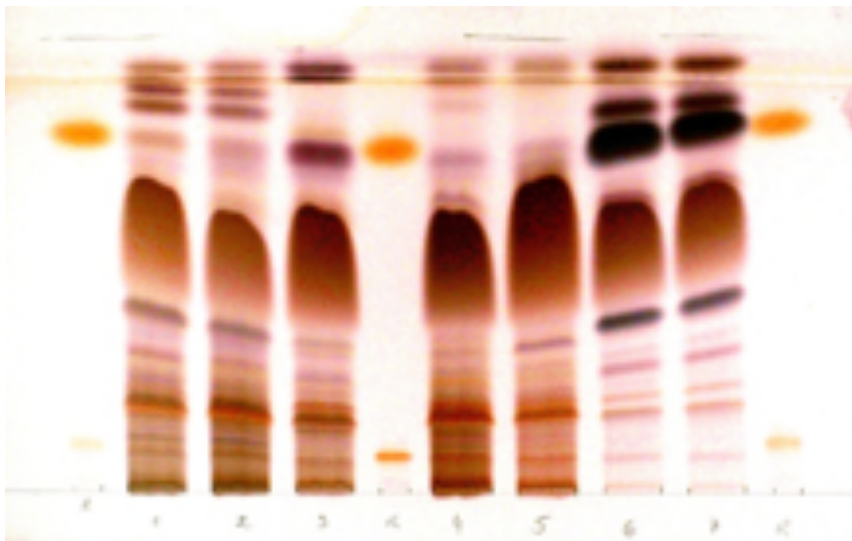


Abbildung 10 DC von Referenzsubstanz (Thymol, Coffein, Silybin), Fichtenfaulpech frisch, Fichtenfaulpech getrocknet, Schwarzföhrenharz, Referenzsubstanz, Burgunderharz, Rotföhrenharz, Lärchenbalsam, Lärchenterpentin, Referenzsubstanz (von links nach rechts)

Mit Anisaldehyd besprüht sieht das Chromatogramm unter UV₃₆₆ wie folgt aus:

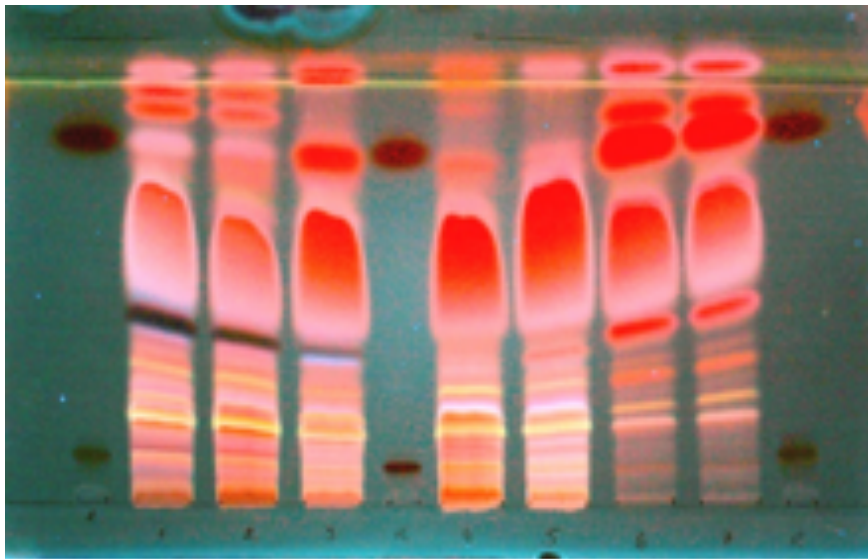


Abbildung 11 DC von Referenzsubstanz (Thymol, Coffein, Silybin), Fichtenfaulpech frisch, Fichtenfaulpech getrocknet, Schwarzföhrenharz, Referenzsubstanz, Burgunderharz, Rotföhrenharz, Lärchenbalsam, Lärchenterpentin, Referenzsubstanz (von links nach rechts)

b) Fichtenfaulpech:

Ergebnis A: Die Dünnschichtchromatogramme von Referenzlösung und Untersuchungslösung sind im Folgenden schematisch dargestellt. Auf zahlreiche klar abgegrenzte Banden folgt etwa nach der Hälfte der Laufstrecke ein nicht auftrennbarer Bereich.

Oberer Plattenrand	
Thymol: eine helle Zone	eine dunkle Zone eine dunkle Zone eine dunkle Zone
Coffein: eine dunkle Zone	eine helle Zone eine dunkle Zone
Silibinin: eine dunkle Zone	eine Folge dunkler Zonen
Referenzlösung	Untersuchungslösung

Ergebnis B: Die Dünnschichtchromatogramme von Referenzlösung und Untersuchungslösung sind im Folgenden schematisch dargestellt. Auf zahlreiche klar abgegrenzte Banden folgt etwa nach der Hälfte der Laufstrecke ein nicht auftrennbarer Bereich.

Oberer Plattenrand	
Thymol: eine orange Zone	eine braune Zone eine braune Zone eine violette Zone eine braune Zone eine rosa Zone
Silibinin: eine dunkelgelbe Zone	eine violette Zone eine rosa Zone eine gelb-rote Zone eine braune Zone eine braune Zone
Referenzlösung	Untersuchungslösung

5.2. GC-MS-Kopplung

Mit Hilfe der GC-MS konnten die Inhaltsstoffe der Harze identifiziert werden. Zum Vergleich der Harze wurden die Hauptinhaltsstoffe und deren Verhältnisse zueinander ermittelt.

1) Verhältnisse Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure und Neoabietinsäure

Tabelle 10 Verhältnis Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure und Neoabietinsäure (Angaben in %)

	Isopimarsäure	Palustrinsäure	Abietinsäure	Neoabietinsäure
Fichtenharz	43	23	28	5
Fichtenfaulpech	13-22	31-43	17-26	18-24
Fichtenfaulpech gereinigt	23	39	29	8
Lärchenbalsam ungereinigt	42	15	32	11
Lärchenterpentin gereinigt	39	28	18	15
Tannenharz, Canadabalsam	7-18	29	27-38	26

Fichtenharz enthält mehr Isopimarsäure als Fichtenfaulpech. Fichtenfaulpech enthält mehr Neoabietinsäure. Gereinigtes Faulpech und ungereinigtes Fichtenfaulpech sind sehr ähnlich in der Zusammensetzung, nur die Menge an Neoabietinsäure ist bei gereinigtem Fichtenharz geringer. Beim Lärchenbalsam ist eine Unterscheidung zwischen ungereinigtem und gereinigtem Balsam (Lärchenterpentin) notwendig. Ungereinigtes Harz hat einen höheren Anteil an Abietinsäure als gereinigter Lärchenterpentin. Tannenharz und Canadabalsam (Harz der kanadischen Balsamtanne *Abies balsamea*) enthalten weniger Isopimarsäure als die anderen Harze, jedoch mehr Neoabietinsäure. Die Menge an Palustrinsäure ist geringer als beim Fichtenfaulpech, die Menge an Abietinsäure höher. Beim Kiefernharz konnten - im Gegensatz zur DC - aufgrund der Diversität der Proben (unterschiedliche Sammelorte, Alter des Harzes, Zeitpunkt der Probennahme) keine einheitlichen Ergebnisse gefunden werden.

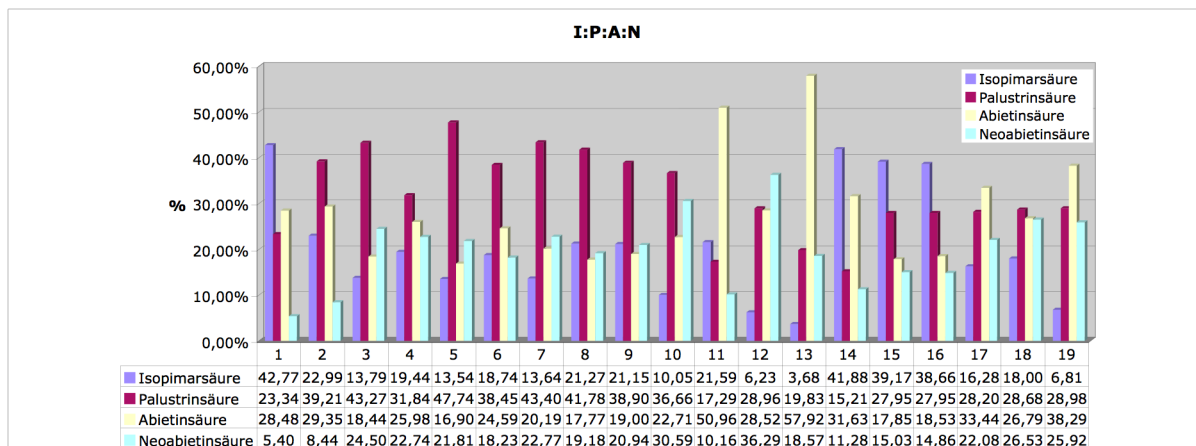


Abbildung 12 Verhältnisse Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure, Neoabietinsäure; 1 Fichtenharz frisch (FiFo1), 2 Fichtenfaulpech gereinigt (FP TEH, gereinigt), 3-9 Fichtenfaulpeche (FP2a, 2b, 3a, 3b, 4a, TEH, 1), 10-13 Kiefernharze (S8, S1, S6, S10) 14 Lärchenbalsam (L2), 15 Lärchenbalsam gereinigt (L TEH), 16 Lärchenterpentin (L1), 17 Rotföhrenharz (R1), 18 Tannenharz (T1), 19 Canadabalsam (C1)

2) Verhältnisse Isopimar-, Palustrin-, Abietin-, Neoabietinsäure und Pimarsäure

Tabelle 11 Verhältnisse Pimarsäure (Pi), Isopimarsäure (I), Palustrinsäure (P), Abietinsäure (A), Neoabietinsäure (N) (Angaben in %)

	Pi	I	P	A	N
Fichtenharz	3	41	23	28	5
Fichtenfaulpech	0,7-5	13-21	38-46	16-26	16-26
Lärchenbalsam ungereinigt	0	42	15	32	11
Lärchenterpentin gereinigt	0	39	28	18	15
Tannenharz	2	18	28	26	26
Canadabalsam	0,7	7	29	38	26
Rotföhrenharz	0	16	28	33	22

Fichtenharz (Oleoresin) hat einen ähnlichen Anteil an Pimarsäure wie Fichtenfaulpech. In Kiefernharz sind circa 8% Pimarsäure enthalten, Tannen- und Canadabalsam enthalten wenig Pimarsäure und im Lärchenbalsam und Rotföhrenharz konnte keine Pimarsäure gefunden werden.

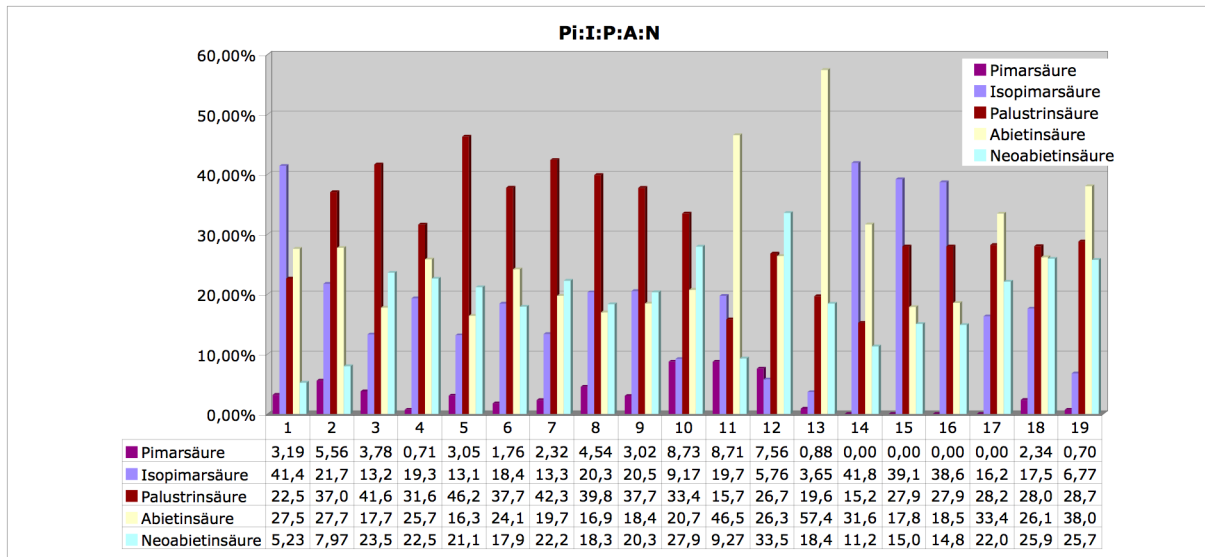


Abbildung 13 Verhältnisse Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure, Neoabietinsäure; 1 Fichtenharz frisch, 2 Fichtenfaulpech gereinigt, 3-9 Fichtenfaulpeche, 10-13 Kiefernharze, 14 Lärchenbalsam, 15 Lärchenbalsam gereinigt, 16 Lärchenterpentin, 17 Rotföhrenharz, 18 Tannenharz, 19 Canadabalsam

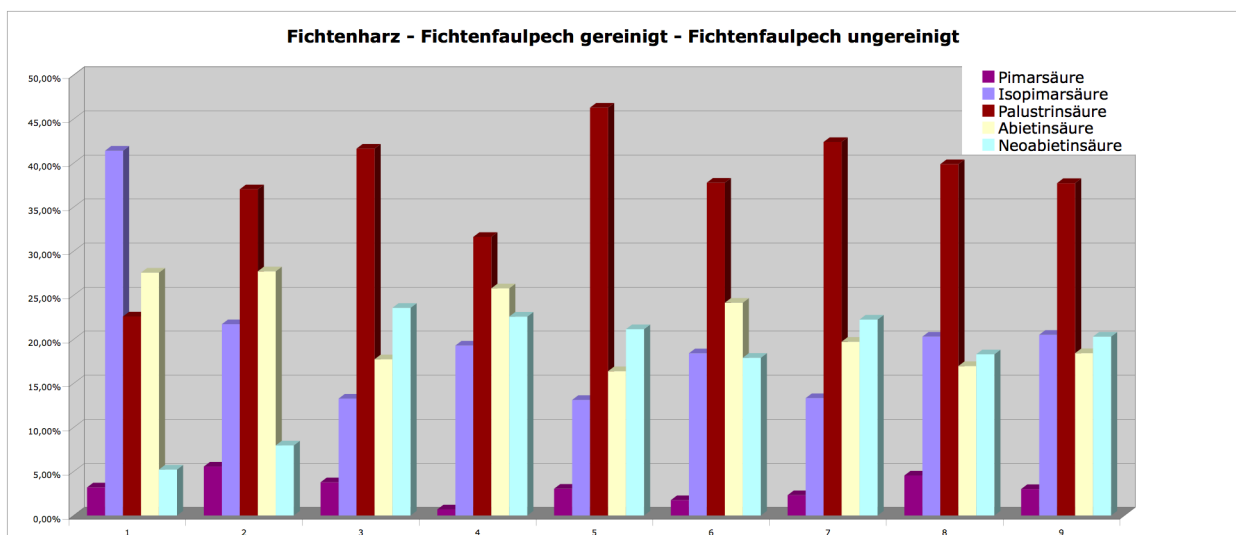


Abbildung 14 Verhältnisse Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure, Neoabietinsäure von Fichtenharz, Fichtenfaulpech gereinigt und Fichtenfaulpech ungereinigt; 1 Fichtenharz frisch, 2 Fichtenfaulpech gereinigt, 3-9 Fichtenfaulpeche

3) Verhältnisse Isopimar-, Palustrin-, Abietin-, Neoabietin-, Pimar-, Sandaracopimarsäure

Tabelle 12 Verhältnisse Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure, Neoabietinsäure und Sandaracopimarsäure (S) (Angaben in %)

	Pi	I	P	A	N	S
Fichtenharz	3	38	21	25	5	8
Fichtenfaulpech	0-4	12-19	30-42	15-25	7-28	2-11
Fichtenfaulpech gereinigt	5	19	33	24	7	12
Lärchenbalsam ungereinigt	0	42	15	32	11	0
Lärchenterpentin gereinigt	0	39	28	18	15	0
Tannenharz	2	16	26	24	24	7
Canadabalsam	0,7	7	29	38	26	0
Rotföhrenharz	0	14	25	30	19	12

Fichtenharz enthält 8% Sandaracopimarsäure, Fichtenfaulpech enthält 2-11%. Beim gereinigten Fichtenfaulpech ist der Anteil höher (11-12%). Kiefernharz und Lärchenharz haben einen geringen Gehalt an Sandaracopimarsäure. Rotföhrenharz hingegen enthält knapp 12%, während Tannenharz etwa 7% enthält. Canadabalsam ist frei von Sandaracopimarsäure.

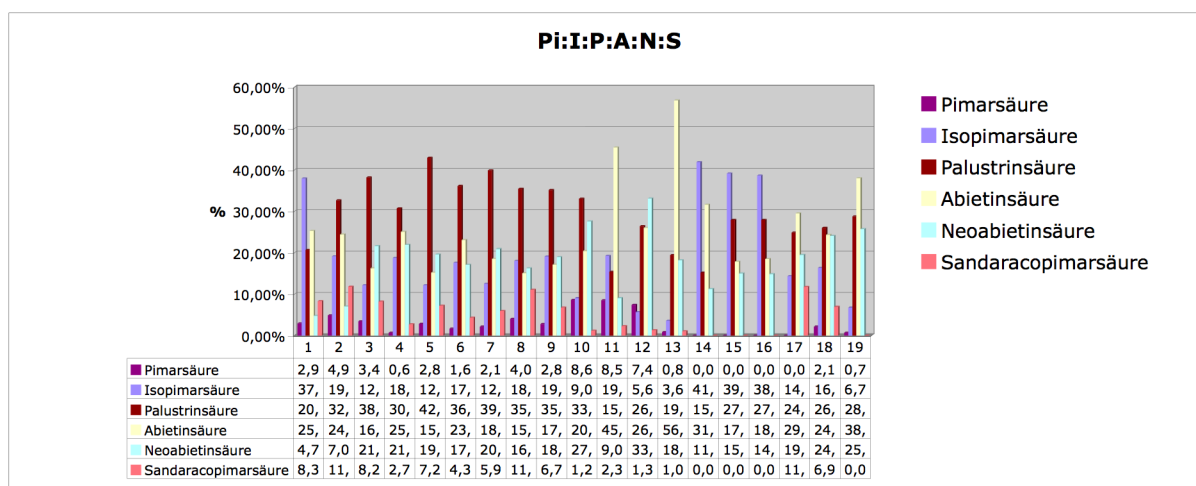


Abbildung 15 Verhältnisse Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure, Neoabietinsäure und Sandaracopimarsäure; 1 Fichtenharz frisch, 2 Fichtenfaulpech gereinigt, 3-9 Fichtenfaulpeche, 10-13 Kiefernharze, 14 Lärchenbalsam, 15 Lärchenbalsam gereinigt, 16 Lärchenterpentin, 17 Rotföhrenharz, 18 Tannenharz, 19 Canadabalsam

4) Verhältnisse Pimar-, Isopimar-, Palustrin-, Abietin-, Neoabietin-, Sandaracopimar-, Levopimar-, Dehydroabietin- und 7-OH-Dehydroabietinsäure

Tabelle 13 Verhältnisse Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure, Neoabietinsäure, Sandaracopimarsäure, Levopimarsäure (L), Dehydroabietinsäure (D), 7-OH-Dehydroabietinsäure (De) (Angaben in %)

	Pi	I	P	A	N	S	L	D	De
Fichtenharz	1	17	9	11	2	4	1,5	54	0
Fichtenfaulpech	0,4-2	6-10	16-24	6-13	7-13	1-5	17-40	0-33	0,5-3
Fichtenfaulpech gereinigt	2	6	10	8	2	4	3	66	0
Lärchenbalsam ungereinigt	0	15	6	12	4	0	61	2	0
Lärchenterpentin gereinigt	0	36	26	17	14	0	7	1,5	0
Tannenharz	1	9	14	13	13	4	24	22	0
Canadabalsam	0,5	6	27	35	24	0	2	4	1
Rotföhrenharz	0	8	13	15	10	6	27	19	1

Levopimarsäure ist in normalem Fichtenharz nur in geringen Mengen (1,5%), in Fichtenfaulpech hingegen in großen Mengen (17-40%) enthalten. Nach der Reinigung von Fichtenfaulpech sind nur mehr geringe Mengen (3%) vorhanden. Lärchenbalsam enthält etwa 61%, Lärchenterpentin hingegen nur 7% Levopimarsäure. Rotföhren- und Tannenharze haben ähnliche Werte wie das Fichtenfaulpech (27% und 24%). Canadabalsam enthält wenig Levopimarsäure.

Dehydroabietinsäure ist in hohen Anteilen (über 50%) in normalem Fichtenharz enthalten, während weniger in Fichtenfaulpech (bis zu 33%) vorkommt. Gereinigtes Fichtenfaulpech enthält 66%. Die Werte für Kiefernharz schwanken stark, Lärchenbalsam enthält 1-2%, Rotföhrenharz 19%, Tannenharz 22% und Canadabalsam circa 4%.

Die 7-OH-Dehydroabietinsäure ist nicht in Fichtenharz und gereinigtem Fichtenfaulpech enthalten, ungereinigtes Fichtenfaulpech enthält 0,5-3,3%. Lärchenbalsam und Tannenharz enthalten keine 7-OH-Dehydroabietinsäure, Rotföhren- und Kiefernharz sowie Canadabalsam jeweils etwa 1%.

Bei der GC-MS mit SPME-Probennahme wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1) Verhältnisse α -Pinen und β -Pinen

Tabelle 14 Verhältnis α -Pinen und β -Pinen (Angaben in %)

	α -Pinen	β -Pinen
Fichtenharz	66	34
Fichtenfaulpech	45	55
Kiefernharz	98	2
Lärchenbalsam	85	15
Lärchenterpentin	94	6
Tannenharz, Canadabalsam	38	62
Rotföhrenharz	96	4

Fichtenharz enthält mehr α -Pinen als β -Pinen (66:34). Fichtenfaulpech hingegen hat weniger α -Pinen als β -Pinen (etwa 45:55). Kiefernharz enthält fast ausschließlich α -Pinen, kaum β -Pinen (98:2), Lärchenbalsam hat mehr α -Pinen als β -Pinen. Rotföhrenharz hat mehr α -Pinen als β -Pinen (96:4). Tannenharz und Canadabalsam weisen jeweils ein Verhältnis von 38:62 (α -Pinen: β -Pinen) auf.

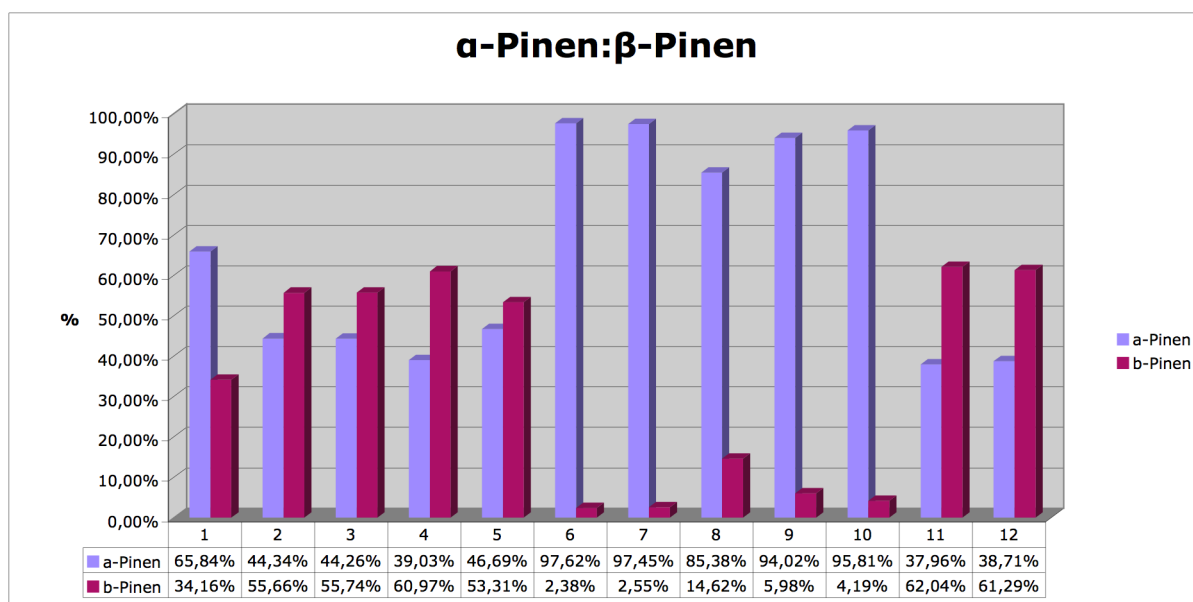


Abbildung 16 Verhältnis α -Pinen und β -Pinen; 1 Fichtenharz frisch (FiFo1), 2 Fichtenfaulpech gereinigt (FP TEH, gereinigt), 3-5 Fichtenfaulpeche (FP1, 4a, TEH), 6-7 Kiefernharze (S6, S1), 8-9 Lärchenbalsame (L2, L TEH), 10 Rotföhrenharz (R1), 11 Tannenharz (T1), 12 Canadabalsam (C1)

2) Verhältnisse α -Pinen, β -Pinen und Camphen

Tabelle 15 Verhältnisse α -Pinen (α -P), β -Pinen (β -P) und Camphen (C) (Angaben in %)

	α -P	β -P	C
Fichtenharz	65	33	2
Fichtenfaulpech	44	55,5	0,5
Kiefernharz	96-96,5	2,5	1-1,5
Lärchenharz	85-95	6-14	0,5-1
Rotföhrenharz	95	4	1
Tannenharz, Canadabalsam	38	61	1

Camphen ist in den Harzproben in geringen Mengen enthalten. Fichtenharz hat mit 2% den höchsten Anteil, während Fichtenfaulpech nur 0,5% enthält. In Kiefernharz sind 1-1,5% zu finden, Lärchenbalsam weist <1% Camphen auf. In Rotföhren- und Tannenharz sowie Canadabalsam ist 1% enthalten.

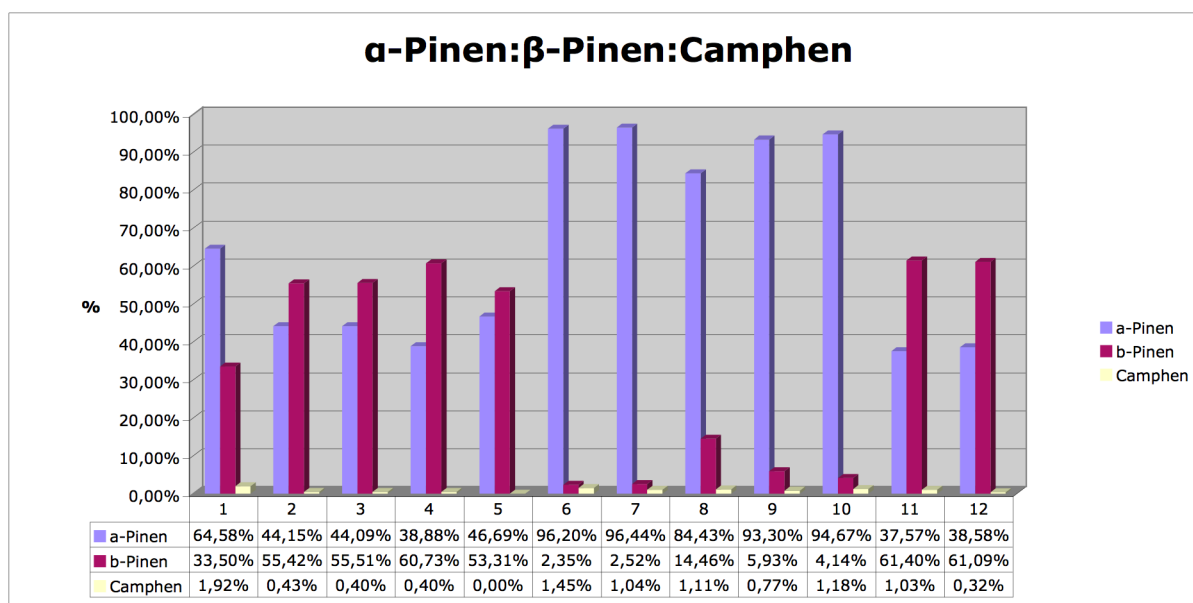


Abbildung 17 Verhältnisse α -Pinen, β -Pinen und Camphen; 1 Fichtenharz frisch, 2 Fichtenfaulpech gereinigt, 3-5 Fichtenfaulpeche, 6-7 Kiefernharze, 8-9 Lärchenbalsame, 10 Rotföhrenharz, 11 Tannenharz, 12 Canadabalsam

3) Verhältnisse α -Pinen, β -Pinen, Camphen und β -Myrcen

Tabelle 16 Verhältnisse α -Pinen, β -Pinen, Camphen, β -Myrcen (β -M) (Angaben in %)

	α -P	β -P	C	β -M
Fichtenharz	63	33	2	2
Fichtenfaulpech	42	54	0,4	4

Fichtenharz enthält 2% β -Myrcen, Fichtenfaulpech hingegen 4%.

Fichtenharz kann anhand von α - und β -Pinen sowie Camphen gut von Fichtenfaulpech unterschieden werden, β -Myrcen ist zur Unterscheidung nicht notwendig.

4) Verhältnisse von α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren

Tabelle 17 Verhältnisse α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren (β -Phell) (Angaben in %)

	α -P	β -P	β -Phell
Fichtenharz	60	30	10
Fichtenfaulpech	36-41	45-53	12-19
Kiefernharz	97,5	2,5	0
Lärchenbalsam	67	11	22
Lärchenterpentin	94	6	0
Rotföhrenharz	91	4	5
Tannenharz	30	50	20
Canadabalsam	39	61	0

Fichtenharz ist durch das Verhältnis α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren eindeutig von Fichtenfaulpech zu unterscheiden. Fichtenharz enthält 60% α -Pinen, 31% β -Pinen und 9% β -Phellandren, während Fichtenfaulpech 35-40% α -Pinen, 45-55% β -Pinen und 12-18% β -Phellandren enthält. Kiefernharz und Canadabalsam enthalten kein β -Phellandren, Tannenharz enthält 20 %. Bei Lärchenbalsam gibt es große Unterschiede zwischen ungereinigtem und gereinigtem Harz. In ungereinigtem Lärchenbalsam sind 22% zu finden, während gereinigter Lärchenterpentin frei von β -Phellandren ist.

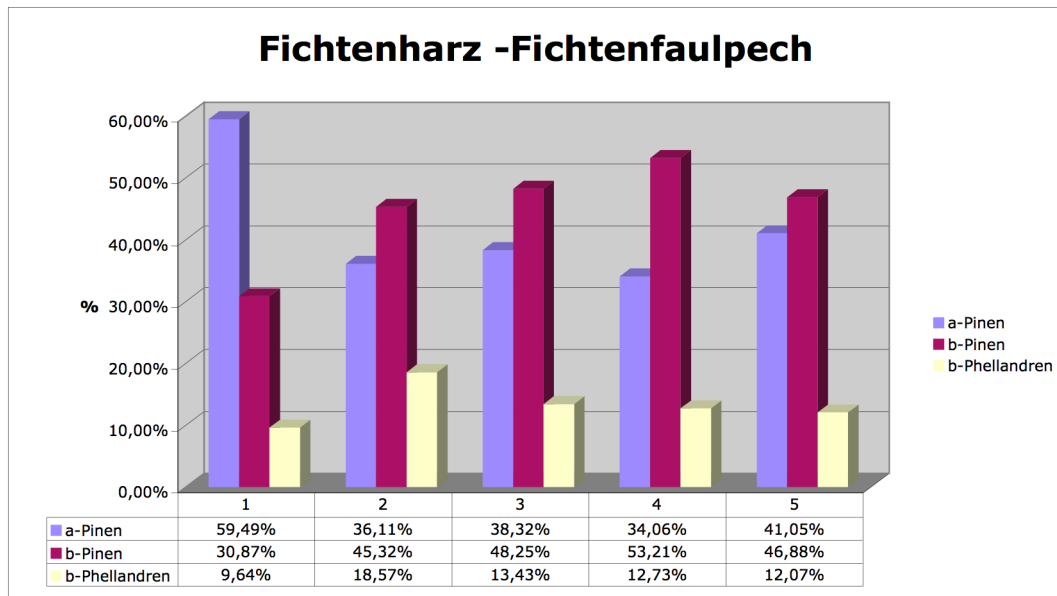


Abbildung 18 Verhältnisse von α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren von Fichtenharz und Fichtenfaulpech, 1 Fichtenharz, 2-5 Fichtenfaulpeche

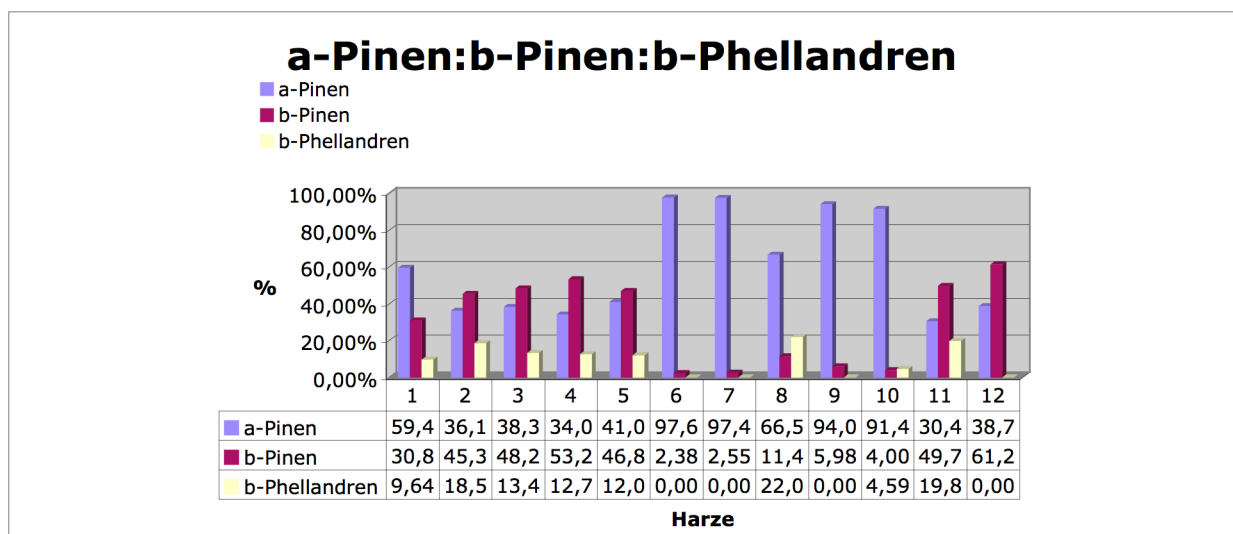
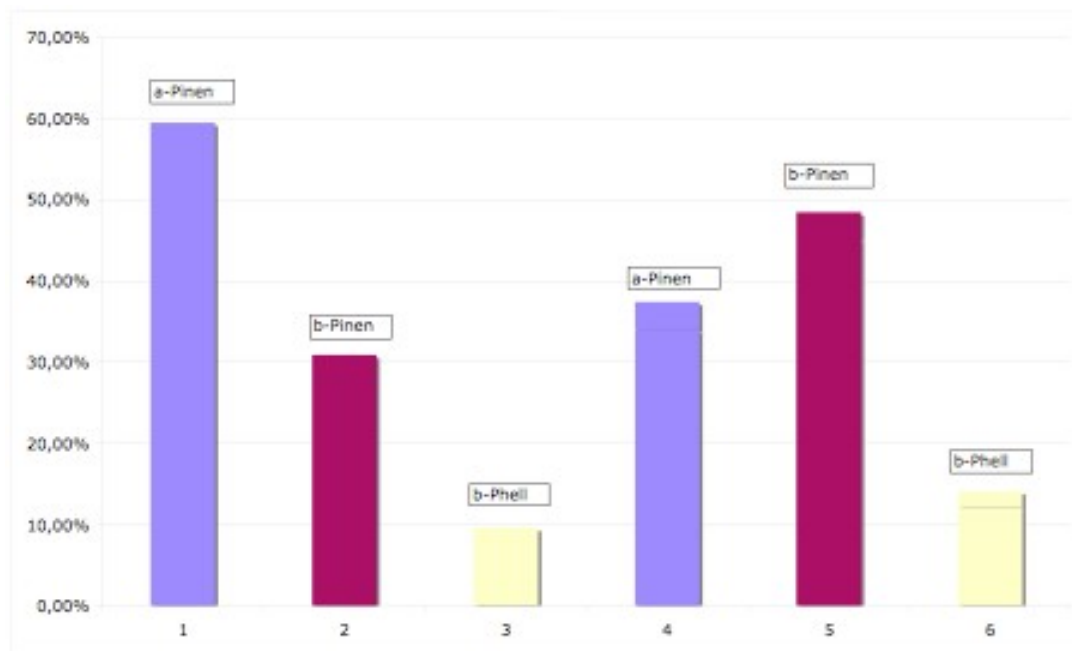


Abbildung 19 Verhältnisse von α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren von 1 Fichtenharz, 2-5 Fichtenfaulpech, 6-7 Kiefernharz, 8-9 Lärchenbalsam, 10 Rotföhrenharz, 11 Tannenharz und 12 Canadabalsam



1	59,49 % α -Pinen Fichtenharz	4	34-41 % α -Pinen Fichtenfaulpech
2	30,87 % β -Pinen Fichtenharz	5	45-53 % β -Pinen Fichtenfaulpech
3	9,64 % β -Phellandren Fichtenharz	6	12-18 % β -Phellandren Fichtenfaulpech

Abbildung 20 Verhältnisse von α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren; Fichtenharz und Fichtenfaulpeche im Vergleich: 1 α -Pinen Fichtenharz, 2 β -Pinen Fichtenharz, 3 β -Phellandren Fichtenharz, 4 α -Pinen Fichtenfaulpech, 5 β -Pinen Fichtenfaulpech, 6 β -Phellandren Fichtenfaulpech

5.3. Infrarotspektroskopie

Fichtenharz, auch **Oleoresin** genannt, hat ein ähnliches Spektrum wie Fichtenfaulpech:

- großer Doppelpeak bei etwa 2923
- scharfer Peak bei etwa 1675
- die Bande bei etwa 1271 ist weniger stark ausgeprägt als beim Fichtenfaulpech

Das **Fichtenfaulpech** weist folgende Banden auf:

- eventuell OH-Bande bei etwa 3400 (3000-3700), die verschieden stark ausgeprägt sein kann (weiche Bande, langgezogen)
- immer C-H-Doppelpeak bei 2931,88 (Peak mit „Schulter“)
- Bande bei etwa 1690 stark ausgeprägt (Carbonylfunktion)

- Unterschiede im Fingerprint-Bereich: Fichtenfaulpech hat bei 1274,46 einen charakteristischen scharfen Peak

Lärchenbalsam hat drei starke charakteristische Peaks:

- bei 2910 einen Peak (C-H) mit zwei kleineren Peaks
- die Carbonylbande bei 1689 (mit zwei kleinen Schultern) hat eine weniger starke Absorbance als jene bei 1234

Die Spektren der **Schwarzföhren- und Rotföhrenharze** sowie der **Tannenhharze** sind mit freiem Auge kaum von den Spektren des Fichtenfaulpeches zu unterscheiden.

Zum Vergleich der Harzspektren können diese übereinander gelegt werden:

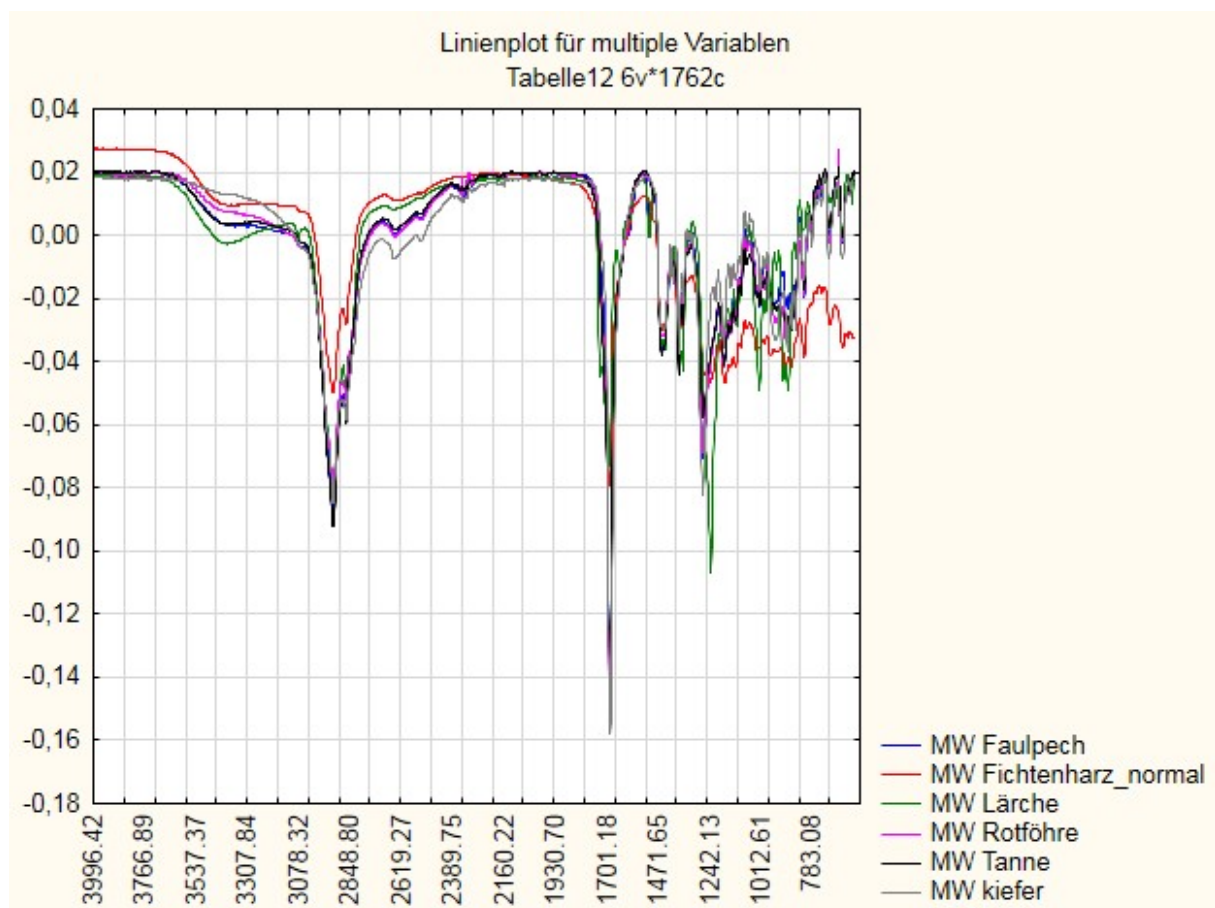


Abbildung 21 Linienplots für Tannenhharz, Rotföhrenharz, Lärchenbalsam, Schwarzföhrenharz, Fichtenfaulpech, Fichtenharz

Die einzelnen Spektren der verschiedenen Harze sehen wie folgt aus:

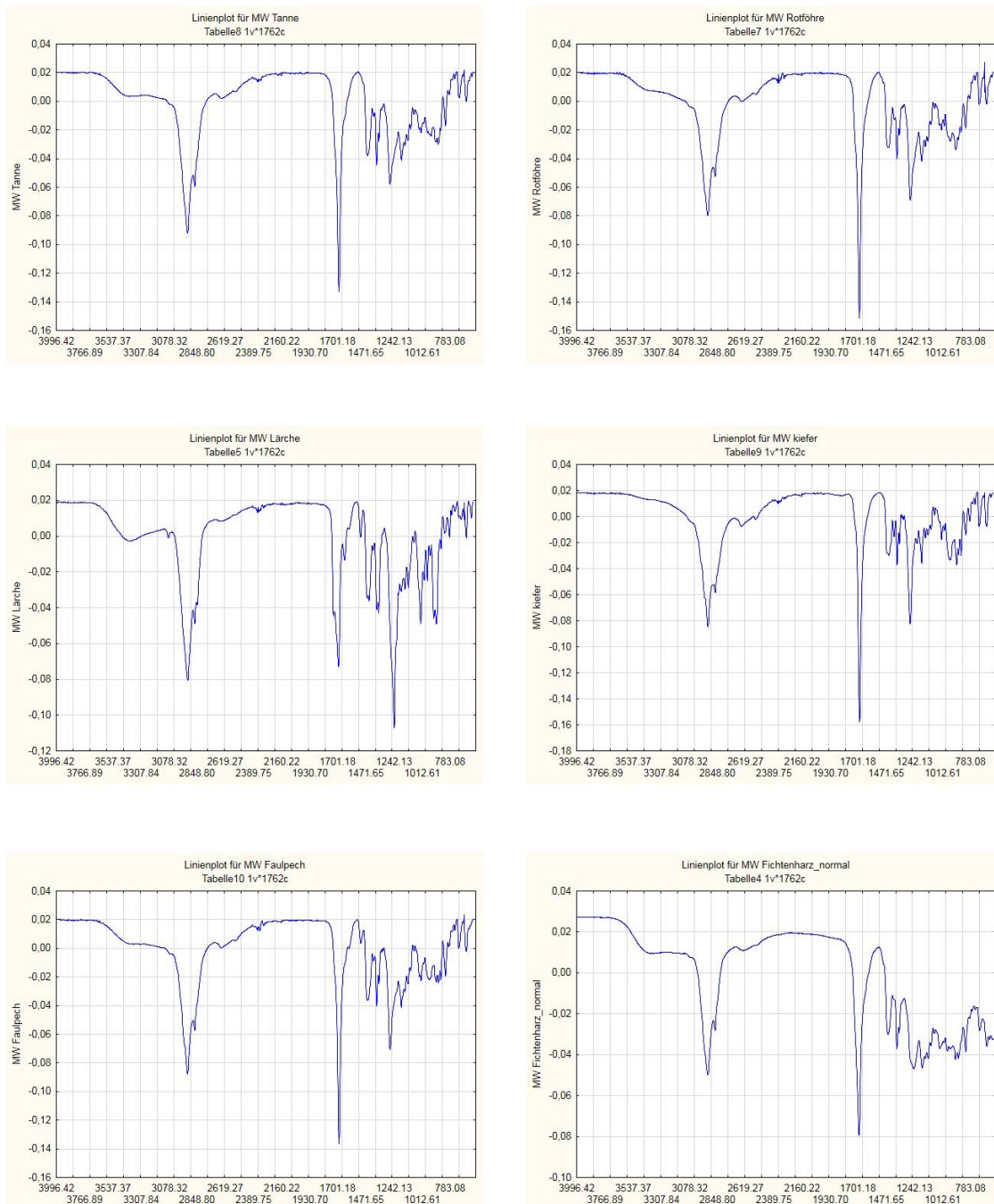


Abbildung 22 Linienplots für Tannenharz, Rotföhrenharz, Lärchenbalsam, Schwarzföhrenharz, Fichtenfaulpech, Fichtenharz

5.4. Säurezahl

Die Ergebnisse der Säurezahlmessung:

Tabelle 18 Säurezahlen verschiedener Harze (gereinigt und ungereinigt; die römischen Zahlen in Klammer geben die Anzahl der Versuche an: I = 1. Versuch, II = 2. Versuch mit gleicher Harzprobe usw.). Bei Lärchenterpentin ist der Sollwert der Säurezahl laut Arzneibuch 77. (EuAB 7.0)

Harz	n (ml)	m (g)	SZ
FP1 (gereinigt) (I)	28,73	1,04014	154,96
FP1 (gereinigt) (II)	28,84	1,10836	145,97
FP2b (I)	29,80	1,08633	153,89
FP2b (II)	33,05	1,21210	152,96
FP2b (III)	30,48	1,12982	151,35
FP2a (I)	28,89	1,16810	138,75
FP2a (II)	39,19	1,56810	140,21
FP2a (III)	30,93	1,25250	138,54
FP2c	25,58	0,99053	144,90
FP2d	34,15	1,54790	123,77
FP3b	29,59	1,12650	147,36
FP3c	27,33	0,99990	153,34
FP4a	28,01	1,06350	147,80
FP4b	25,43	1,03870	137,35
FP TEH (gereinigt)	20,08	0,81000	139,07
<i>L1 (Lärchenterpentin, Sollwert = 77)</i>	<i>17,93</i>	<i>0,9812 g</i>	<i>102,5</i>

Die Säurezahl von Fichtenfaulpech liegt zwischen 123 und 155. Je nach Zusammensetzung variiert die Säurezahl bei den unterschiedlichen Fichtenfaulpechen, sie ist jedoch reproduzierbar für die jeweilige Probe.

Lärchenterpentin, das laut Arzneibuch (EuAB 7.0) eine Säurezahl von 77 haben muss, hatte bei der durchgeführten Messung einen Wert von 102,5.

5.5. Dichte

Die Ergebnisse der Dichtemessung:

Tabelle 19 Dichtemessung

Messung	Dichte
Messung 1	1,11
Messung 2	1,13
Messung 3	1,00
Messung 4	1,06
Messung 5	1,00
Messung 6	1,03
Messung 7	1,06
Messung 8	1,03
Messung 9	1,00
Messung 10	1,03
Messung 11	1,04
Messung 12	1,01
Messung 13	1,02
Messung 14	1,10
Messung 15	1,06

Die Dichte von Fichtenfaulpech muss zwischen 1,00 und 1,15 liegen.

5.6. Asche

Die Ergebnisse der Aschebestimmung:

Tabelle 20 Aschebestimmung I (Trockenschrank und Muffelofen)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Gewicht Tiegel	17,294	17,867	17,165	13,485	16,1459	17,18971
EW	1,1599	1,177	0,997	1,2066	1,01035	1,0337
Gesamtgewicht	18,4539	19,044	18,162	14,6916	17,15625	18,22341
nach Glühen	17,29604	17,86778	17,16647	13,48483	16,14644	17,19024
Asche	0,00204	0,00078	0,00147	-0,00017	0,00054	0,00053
Asche %	0,1759%	0,0663%	0,1474%	-0,0141%	0,0534%	0,0513%

Tabelle 21 Aschebestimmung II (nur Muffelofen mit geringerer Aufheizrate)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Gewicht Tiegel	19,19102	17,66172	17,73279	17,62147	16,79664	17,20195
EW	0,97188	0,94168	1,06358	1,29756	0,96989	1,0821
Gesamtgewicht	20,1629	16,6317	18,79637	22,8649	17,76653	18,28405
nach Glühen	19,19151	17,66402	17,73394	17,62317	16,8007	17,20279
Asche	0,00049	0,0023	0,00115	0,0017	0,00406	0,00084
Asche %	0,0504%	0,2442%	0,1081%	0,1310%	0,4186%	0,0776%

Der Aschegehalt sollte zwischen 0,05% und 0,25% liegen und darf 0,3% nicht überschreiten. Zu bevorzugen ist die Bestimmung im Muffelofen mit einer niedrigen Aufheizrate von 10-20%.

5.7. Trocknungsverlust

Die Ergebnisse der Bestimmung des Trocknungsverlustes:

Tabelle 22 Trocknungsverlust

	T1	T2	T3	T4	T5
Glas leer	53,639	53,845	58,596	56,191	61,6037
EW	1,06237	1,23269	1,0867	1,23485	1,07145
Gesamtgewicht	54,70137	55,07769	59,6827	57,42585	62,67515
Wägung 1	54,55865	54,92575	59,5945	57,32062	62,57813
Wägung 2	54,5568	54,9188	59,5918	57,3131	62,5749
Wägung 3	54,5462	54,907	59,5821	57,2966	62,5683
Wägung 4	54,541	54,9014	59,5759	57,2888	62,5613
Wägung 5	54,53654	54,89762	59,57209	57,28317	62,5566
Wägung 6	54,5324	54,89219	59,5643	57,2768	62,5537
Trocknungsverlust	0,16897	0,1855	0,1184	0,14905	0,12145
Trocknungsverlust %	15,91%	15,05%	10,90%	12,07%	11,34%

Der Trocknungsverlust sollte zwischen 10,0% und 16,0% liegen und darf 16,0% nicht überschreiten.

6. Vorschlag für die Monographie *Fichtenfaulpech*

Fichtenfaulpech

Definition

Das durch Abkratzen von Stämmen von *Picea abies* gewonnene vom Baum selbst abgesonderte Produkt.

Eigenschaften

Makroskopische Merkmale werden unter „Prüfung auf Identität, A“ beschrieben.

Geruch: Fichtenfaulpech besitzt einen charakteristischen, harzig-aromatischen Geruch.

Löslichkeit: vollständig löslich in Methanol *R* unter Erwärmen

Prüfung auf Identität

A. Klebrige, meist knetbare Masse, die gelb, orange, bernsteinfarben, braun oder rosa gefärbt sein kann. Fichtenfaulpech enthält Verunreinigungen (Rindenteile, Nadeln, seltener Insekten). In Wasser wird es knapp unter Siedetemperatur dickflüssig.

B. Verfälschungen: Es sollte kein erhärtetes Harz enthalten sein: a) wenige Millimeter breite tropfenförmige Gebilde von normal austretendem Fichtenharz aus Verletzungen; b) kein erhärtetes und daher nicht knetbares Fichtenfaulpech.

C. Dünnschichtchromatographie

Untersuchungslösung: 1 g Fichtenfaulpech wird (pro 10 ml Lösungsmittel) eingewogen. Es wird gevortext, für ca. 5 Minuten angefönt, für 2-3 Minuten ins Ultraschallbad gegeben und erneut für ca. 5 Minuten angefönt. Unlösliche Teile und Niederschlag lässt man mindestens 2 Stunden lang absetzen, besser über Nacht. Der Überstand wird in ein neues Vial pipettiert und damit die Dünnschichtchromatographie durchgeführt.

Referenzlösung:

a) 2 mg Thymol *R* in 1 ml Methanol *R* gelöst.

b) 2 mg Coffein *R* in 1 ml Methanol *R*, destilliertes Wasser *R* (84,5 : 15,5 V/V) gelöst.

c) 2 mg Silibinin *R* in 1 ml Methanol *R*, 50 % Ethylacetat *R* (50 : 50 V/V) gelöst.

Platte: DC-Platte mit Kieselgel 60 F₂₅₄ Alu

Fließmittel: Chloroform *R*, Methanol *R* (98 : 2 V/V)

Auftragen: 4 µl Untersuchungslösung und 2 µl jeder Referenzsubstanz übereinander aufgetragen; bandförmig

Laufstrecke: 10 cm

Trocknen: an der Luft

Detektion A: im ultravioletten Licht bei 254 nm

Ergebnis A: Die Zonenfolge in den Chromatogrammen von Referenzlösung und Untersuchungslösung ist aus den nachstehenden Angaben ersichtlich. Auf zahlreiche klar abgegrenzte Banden folgt etwa nach der Hälfte der Laufstrecke ein nicht auftrennbarer Bereich.

Oberer Plattenrand	
Thymol: eine helle Zone	eine dunkle Zone eine dunkle Zone eine dunkle Zone
Coffein: eine dunkle Zone	eine helle Zone eine dunkle Zone
Silibinin: eine dunkle Zone	eine Folge dunkler Zonen
Referenzlösung	Untersuchungslösung

Detektion B: Die Platte wird in Anisaldehyd-Reagenz *R* getaucht, für 1-2 Minuten auf der Heizplatte erwärmt und im Tageslicht ausgewertet.

Ergebnis B: Die Zonenfolge in den Chromatogrammen von Referenzlösung und Untersuchungslösung ist aus den nachstehenden Angaben ersichtlich. Auf zahlreiche klar

abgegrenzte Banden folgt etwa nach der Hälfte der Laufstrecke ein nicht auftrennbarer Bereich.

Oberer Plattenrand	
Thymol: eine orange Zone	eine braune Zone eine braune Zone eine violette Zone eine braune Zone eine rosa Zone eine violette Zone eine rosa Zone eine gelb-rote Zone
Silibinin: eine dunkelgelbe Zone	eine braune Zone eine braune Zone
Referenzlösung	Untersuchungslösung

Prüfung auf Reinheit

Dichte: 1,00-1,15

Säurezahl: 123-155, mit 1,0 g Substanz bestimmt

Trocknungsverlust (2.2.32): höchstens 16,0 Prozent, mit 1,000 g Harz durch Trocknen im Trockenschrank bei 100-105°C bestimmt

Asche (2.4.16): höchstens 0,3 Prozent. Zur Bestimmung ist eine niedrige Aufheizrate von 10-20 % zu wählen.

Lagerung

Rohprodukt: Gekühlt, oder noch besser tiefgekühlt (-18°C), in dicht schließenden Gefäßen, vor Licht geschützt.

Nach Kauf ist es zum unmittelbaren Verbrauch bestimmt.

7. Zusammenfassung

Ein altbewährtes, schon fast in Vergessenheit geratenes Hausmittel, das Fichtenfaulpech, wird aufgrund seiner unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten auch heute noch gerne eingesetzt. Verwendet wird es in Zug- und Heilsalben, zur Behandlung von Nagelpilz, Geschwüren und großflächigen offenen Wunden.

Nach dem Beschluss das Fichtenfaulpech als Monographie in das Österreichische Arzneibuch aufzunehmen, war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, eine entsprechende Monographie zu erstellen, welche eine genaue makroskopische und chemische Charakterisierung des Fichtenfaulpechs sowie dessen Abgrenzung zu anderen Harzen ermöglicht.

Neben der Erstellung der Monographie und eines einfachen DC-Systems zur Analyse waren auch die Aufreinigung des Harzes und die genaue Identifikation der Inhaltsstoffe per GC-MS-Kopplung sowie eine einfache, schnelle Abgrenzung des Fichtenfaulpechs zu anderen Harzen per IR-Spektroskopie definierte Ziele der Arbeit.

Es wurde ein DC-System, das in einer Apotheke einfach durchgeführt werden kann, erstellt. Auch eine Methode zur Aufreinigung wurde gefunden. Weiters wurden die Inhaltsstoffe des Fichtenfaulpechs und anderer Harze per GC-MS genau identifiziert. So kann das Fichtenfaulpech von anderen Harzen unterschieden und eine Verfälschung des Harzes verhindert werden.

8. Abstract

A classical, nearly forgotten home remedy, the so-called „Fichtenfaulpech“, a traumatic Norway spruce resin, is still used due to its wide-ranging possible applications. The field of application ranges from blistering and healing ointment via treatment of onychomycosis through to treatment of ulcers and extensive open wounds.

After the decision to incorporate „Fichtenfaulpech“ as a monography in the Austrian Pharmacopoeia, the aim of the present work was to create an appropriate monography which allows an accurate macroscopic and chemical characterisation of „Fichtenfaulpech“ as well as a distinction against other resins.

Besides the compilation of the monography and the creation of an easy TLC system for the analysis, also the purification of the resin and the accurate identification of the ingredients via GC-MS as well as an easy and fast distinction of „Fichtenfaulpech“ against other resins via IR spectroscopy were defined aims of the work.

An TLC system that can also be performed in a pharmacy was found. A method for purification was found, too. Furthermore, the ingredients of „Fichtenfaulpech“ and other resins were identified exactly via GC-MS. Thus, „Fichtenfaulpech“ can be distinguished against other resins and a distortion of the resin can be avoided.

9. Anhang

Die SPME lieferte folgende Chromatogramme:

1) SPME-Chromatogramme **Fichtenfaulpech**:

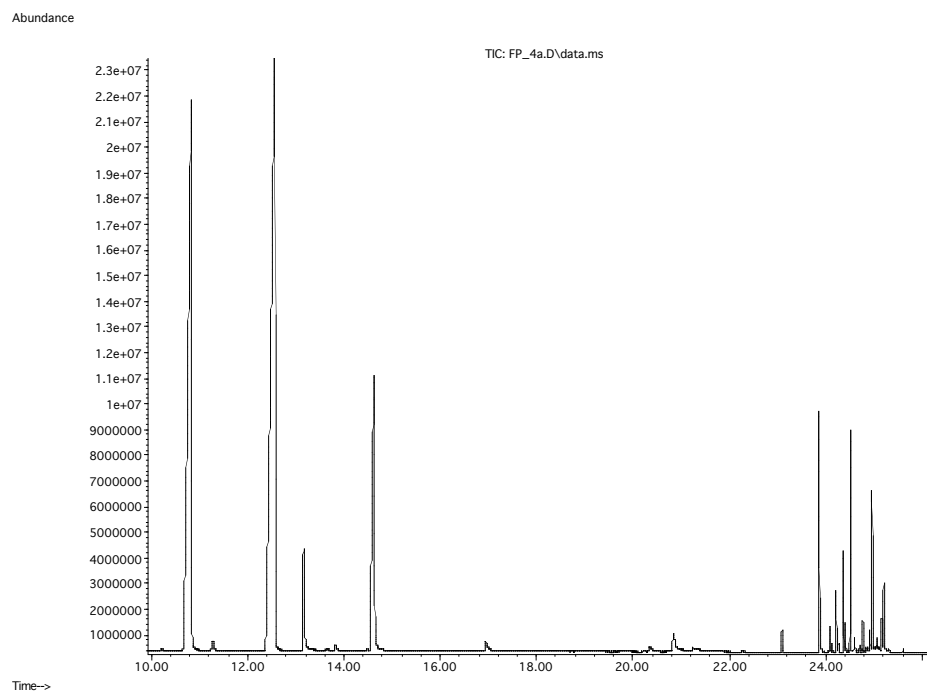


Abbildung 23 SPME-Chromatogramm von Fichtenfaulpech (FP4a)

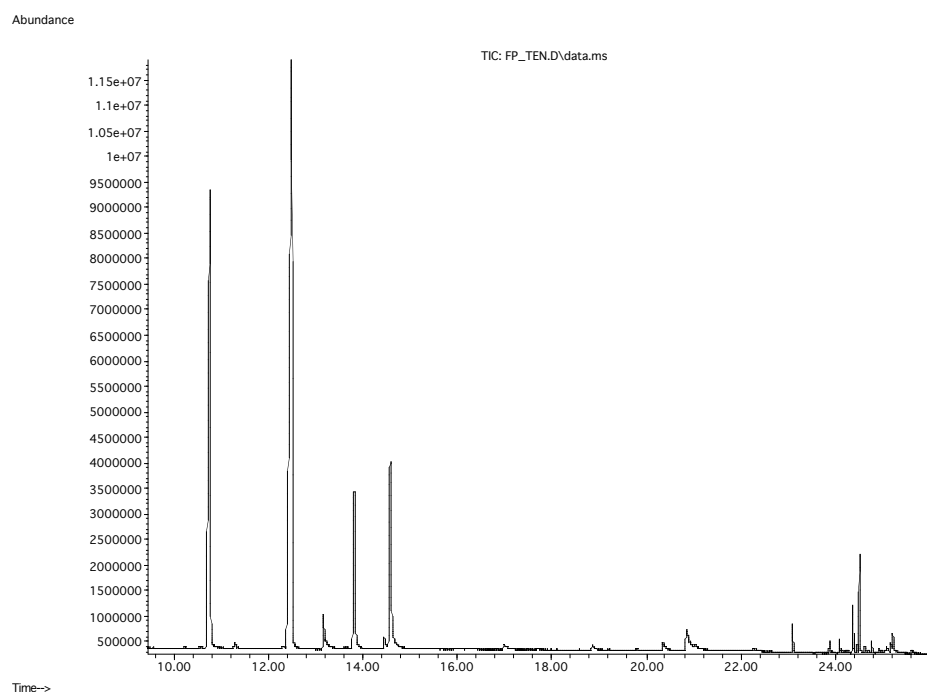


Abbildung 24 SPME-Chromatogramm von Fichtenfaulpech (FP TEH)

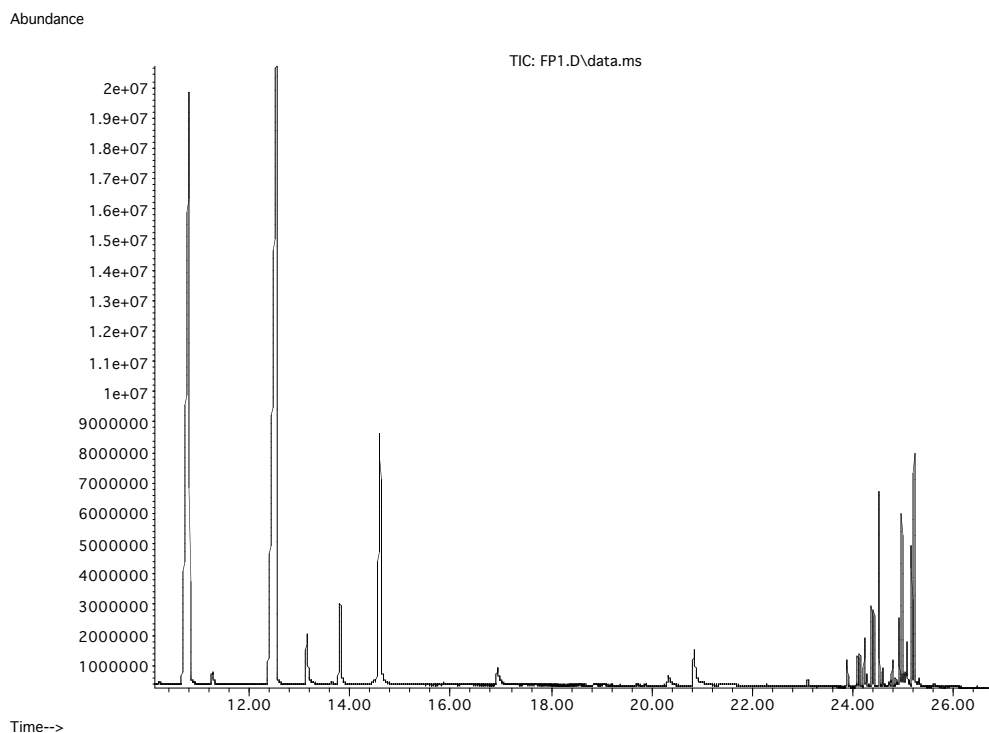


Abbildung 25 SPME-Chromatogramm von Fichtenfaulpech (FP1)

2) Massenspektrometrie zur Identifikation der Inhaltsstoffe:

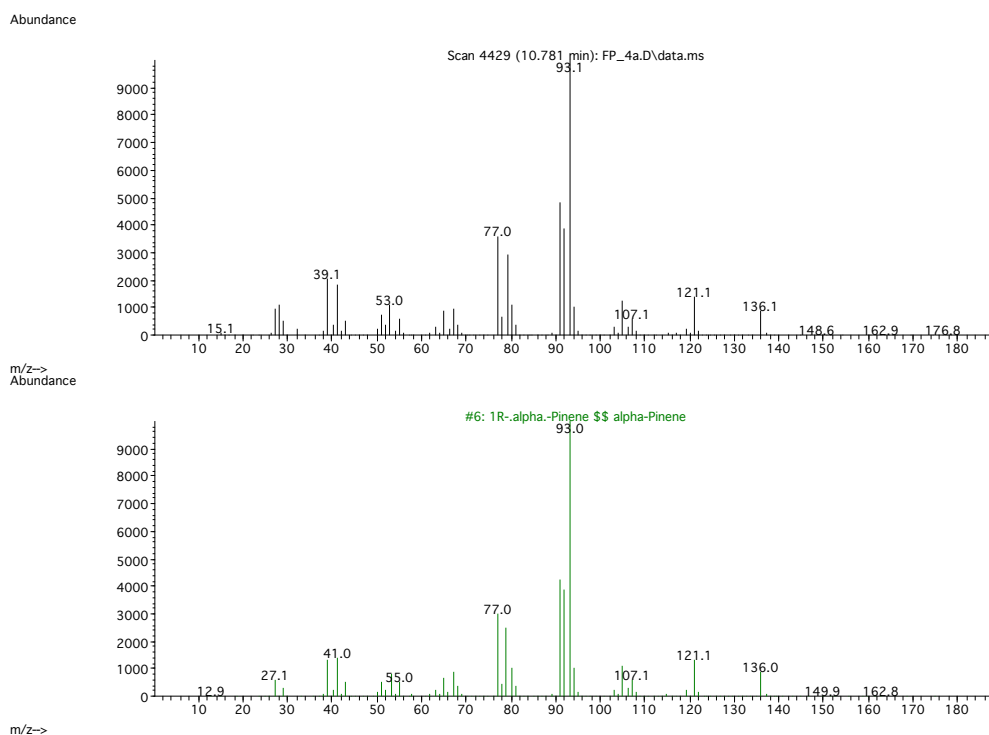


Abbildung 26 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): α -Pinen

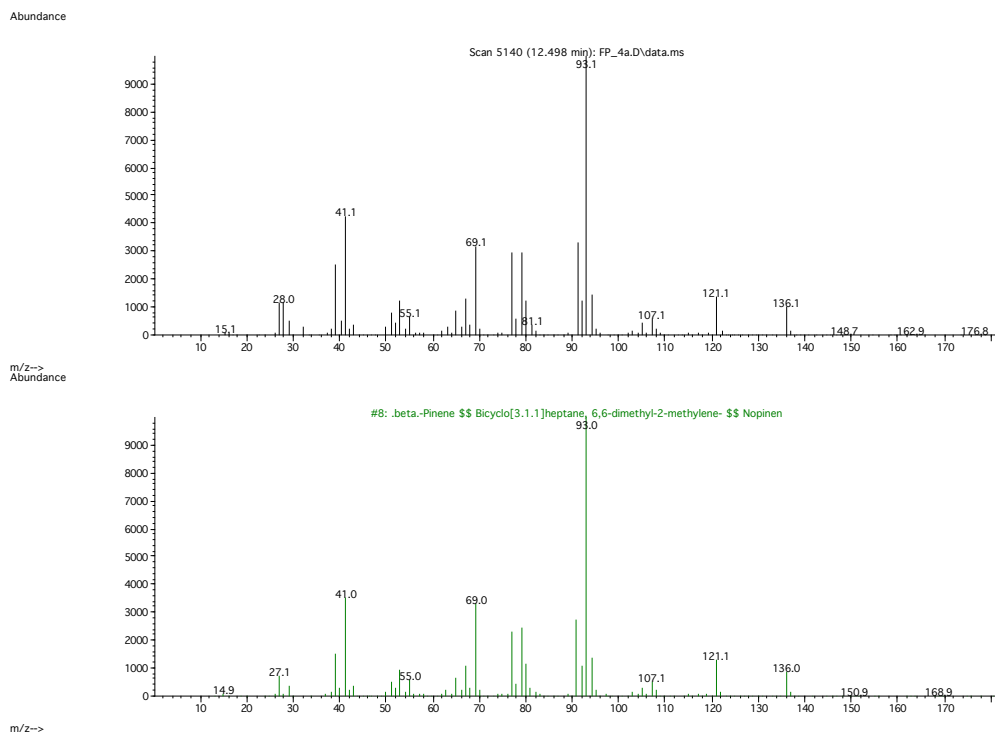


Abbildung 27 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): β -Pinen

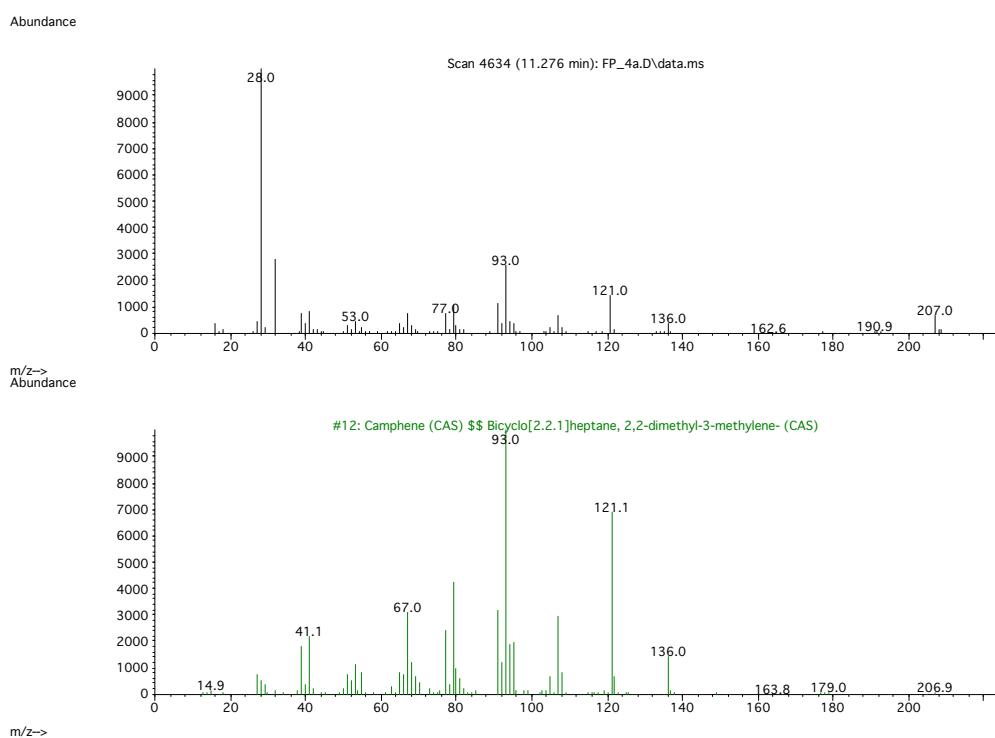


Abbildung 28 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): Camphen

Abundance

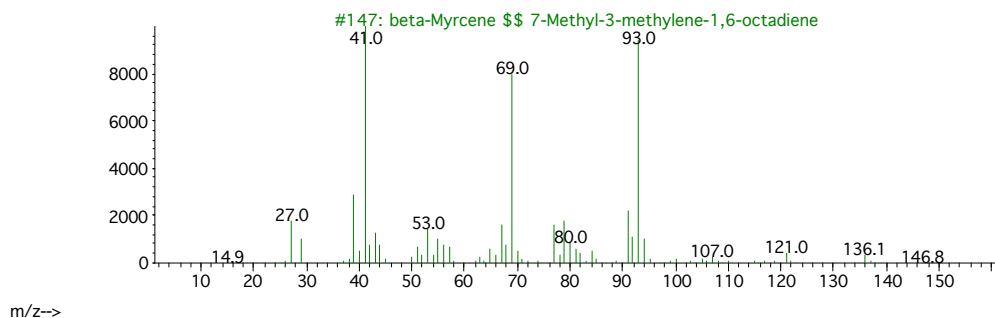
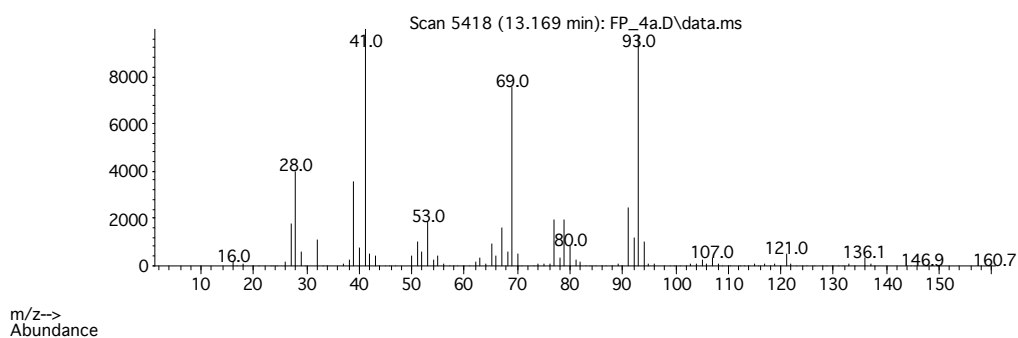


Abbildung 29 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): β -Myrcen

Abundance

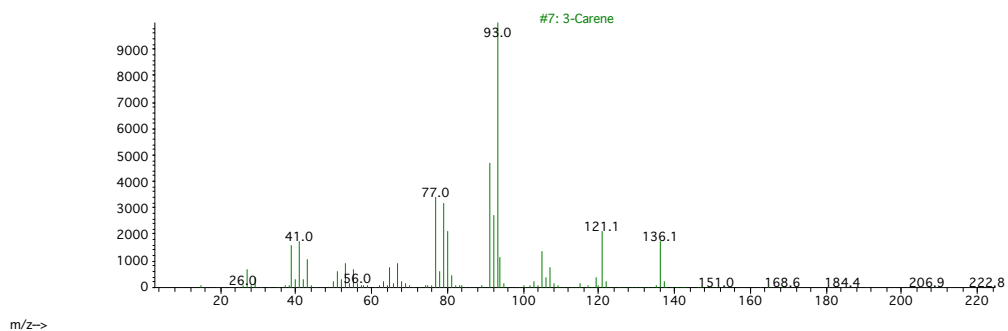
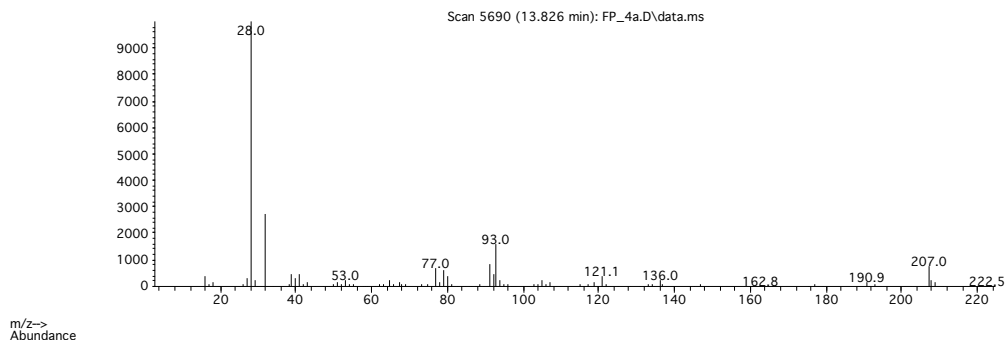


Abbildung 30 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): Δ_3 -Caren

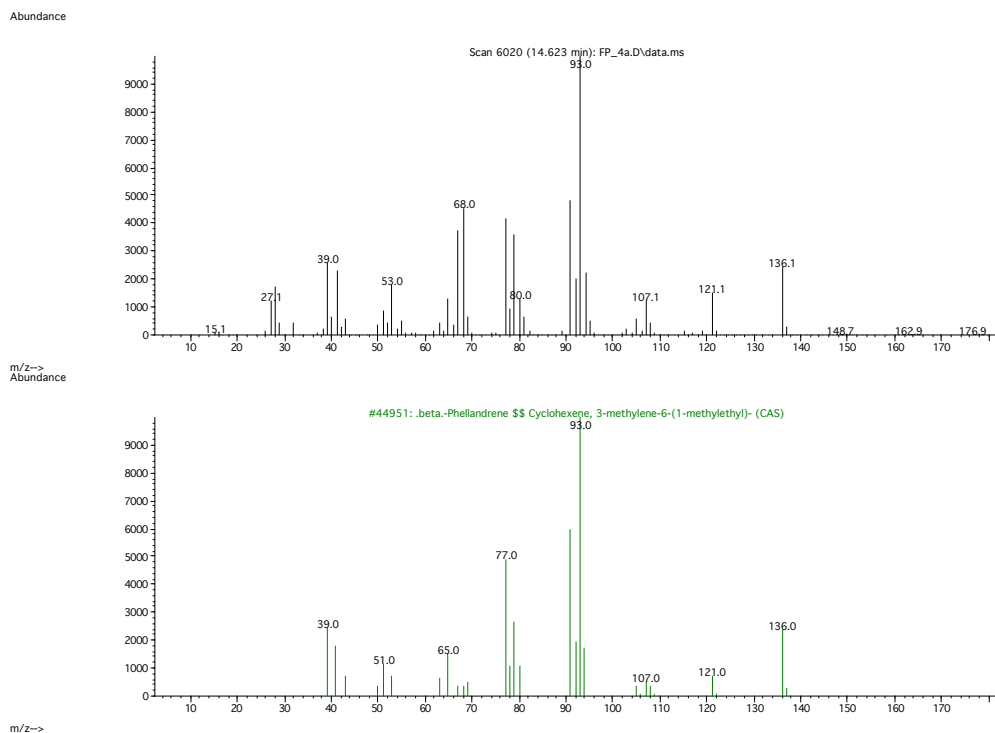


Abbildung 31 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): β -Phellandren

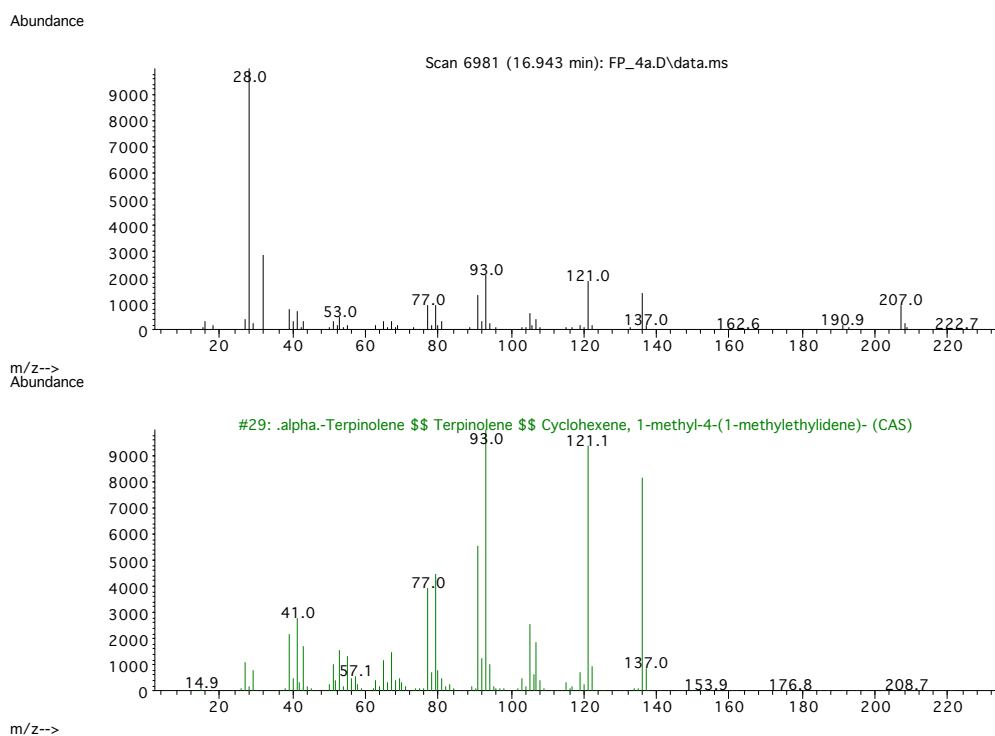


Abbildung 32 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): α -Terpinolen

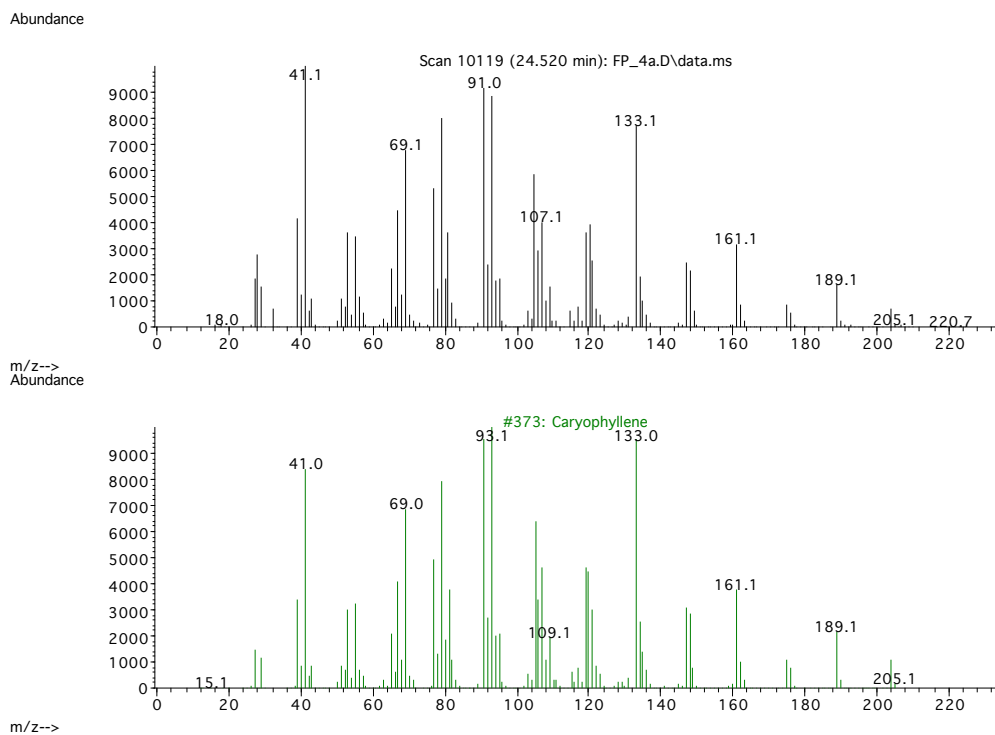


Abbildung 33 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): Caryophyllen

3) SPME-Chromatogramm **gereinigtes Fichtenfaulpech:**

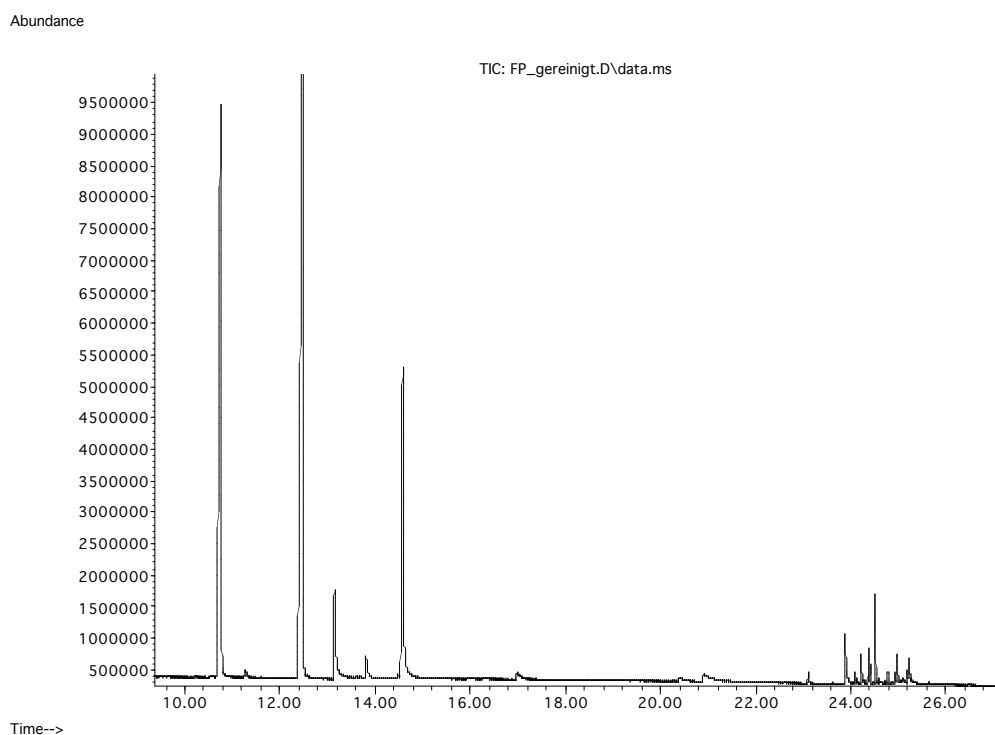


Abbildung 34 SPME-Chromatogramm von gereinigtem Fichtenfaulpech (FP TEH gereinigt)

4) SPME-Chromatogramm **Fichtenharz (Oleoresin):**

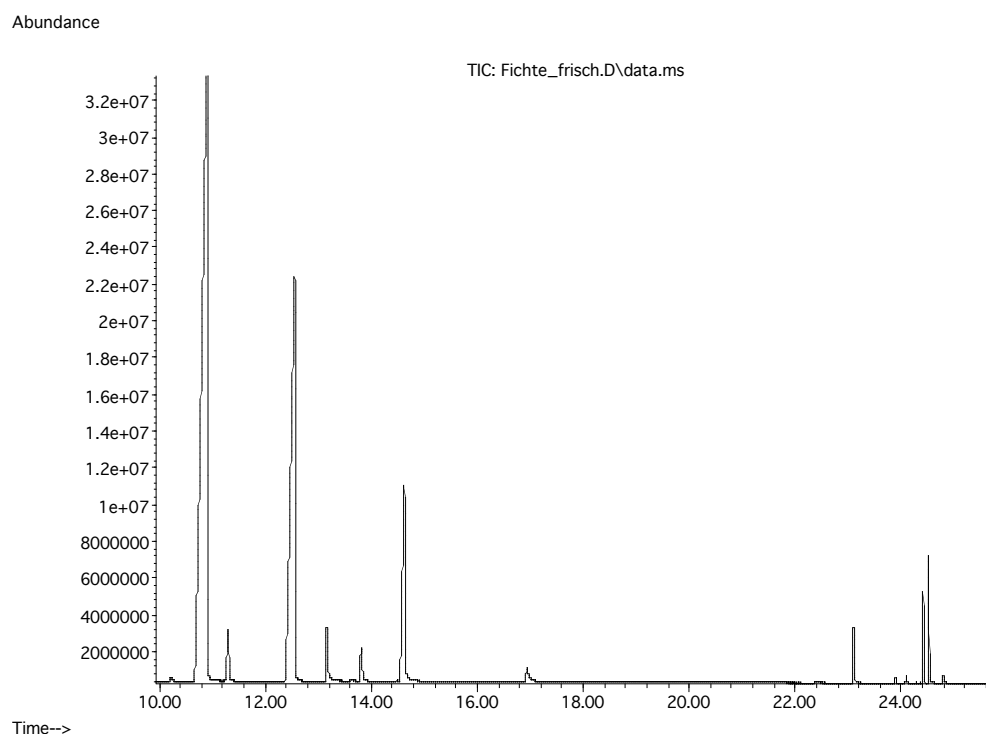


Abbildung 35 SPME-Chromatogramm von normalem Fichtenharz (Oleoresin; FiFo1)

5) SPME-Chromatogramm **Kiefernharz:**

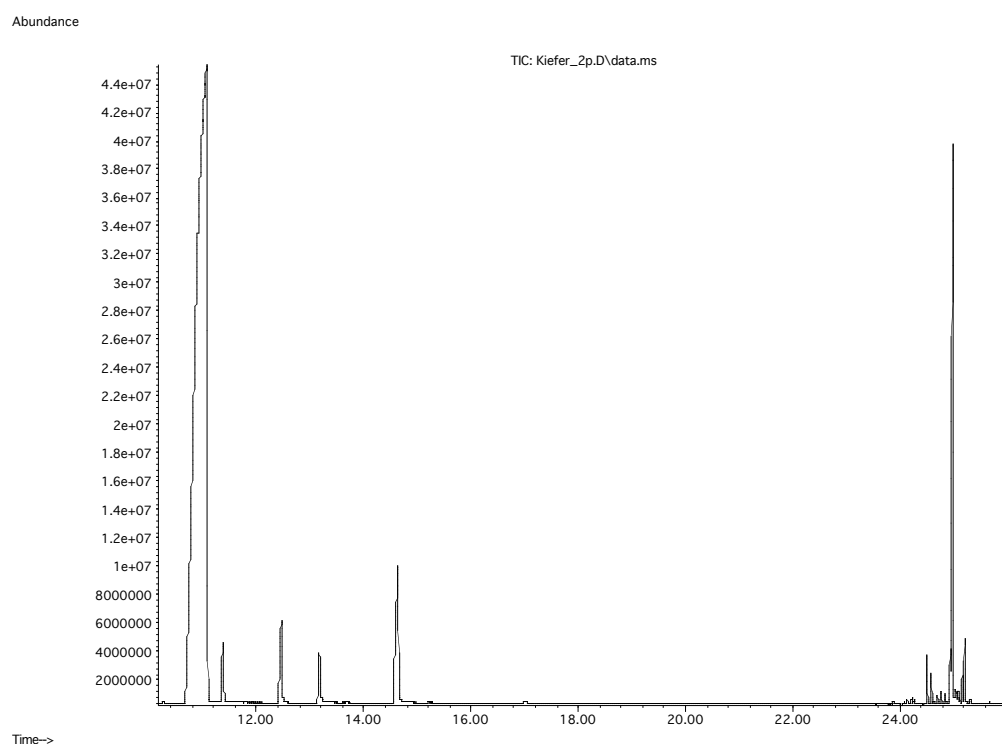


Abbildung 36 SPME-Chromatogramm von Kiefernharz (S6)

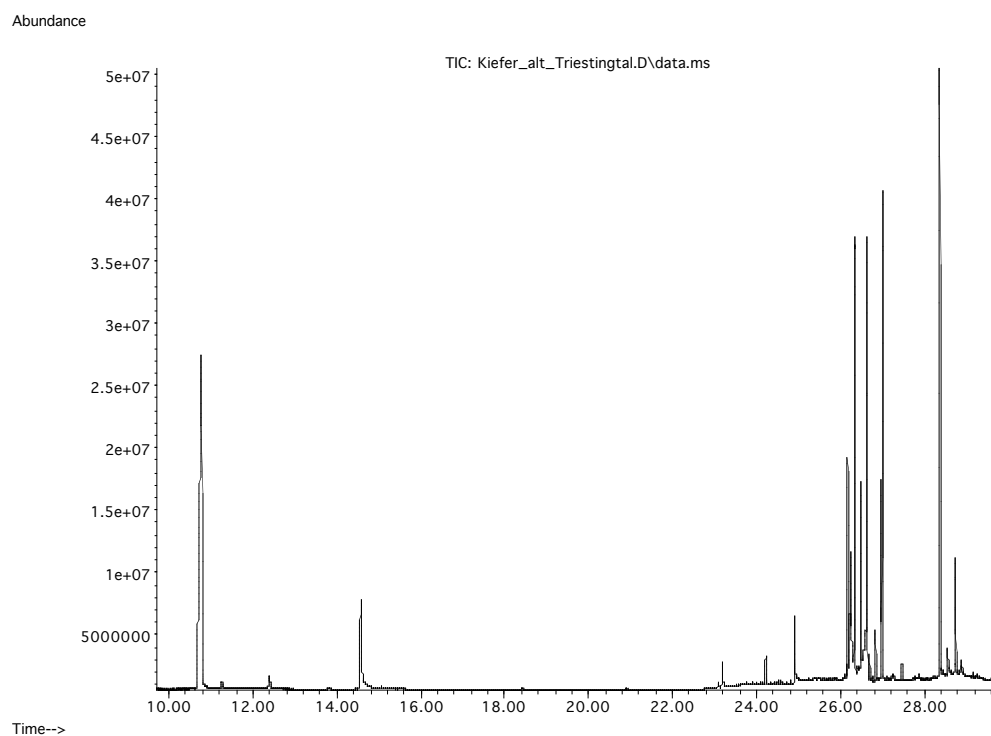


Abbildung 37 SPME-Chromatogramm von Kiefernharz (S1, alt)

6) SPME-Chromatogramm Lärchenbalsam:

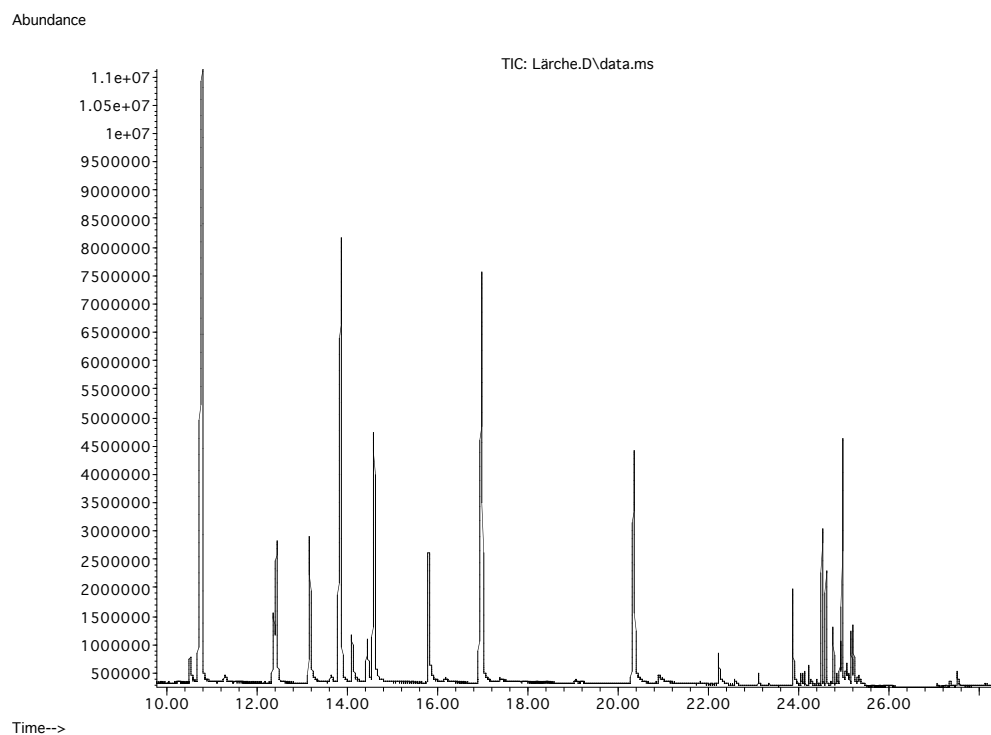


Abbildung 38 SPME-Chromatogramm von Lärchenbalsam (L2)

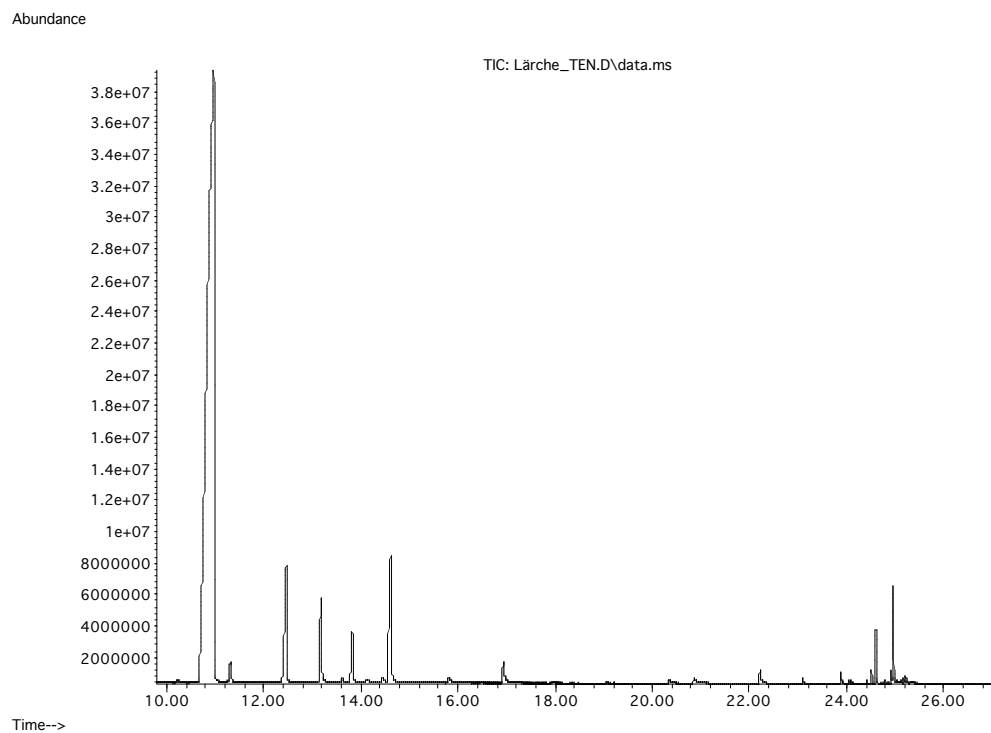


Abbildung 39 SPME-Chromatogramm von Lärchenbalsam (L TEH)

7) SPME-Chromatogramm **Rotföhrenharz**:

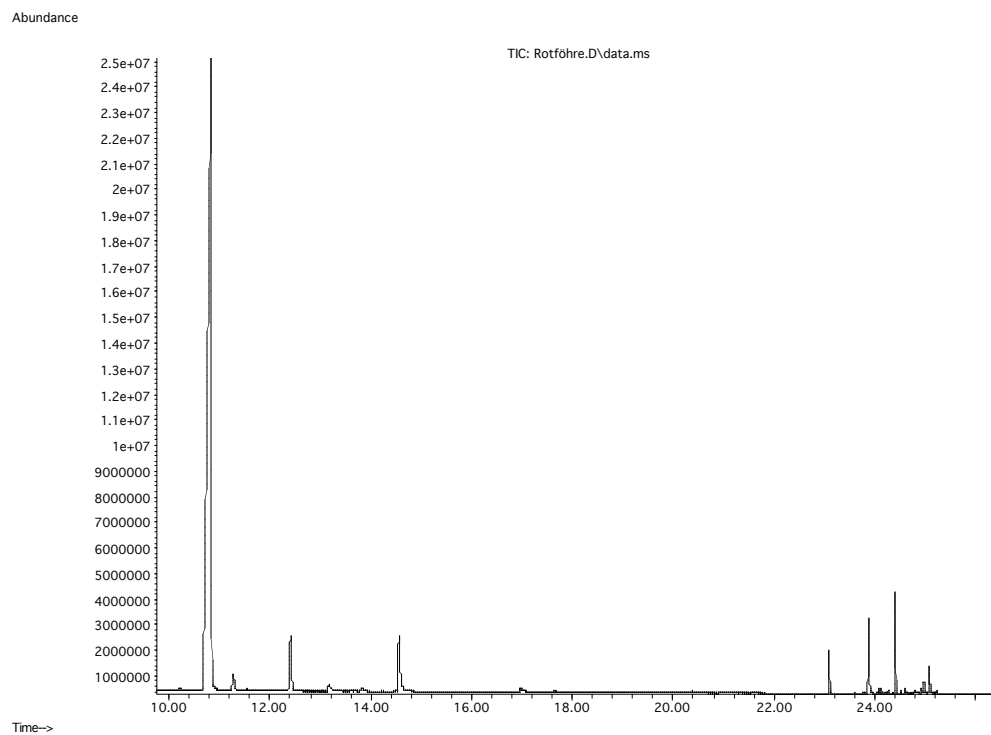


Abbildung 40 SPME-Chromatogramm der Rotföhre (R1)

8) SPME-Chromatogramm **Tannenharz**:

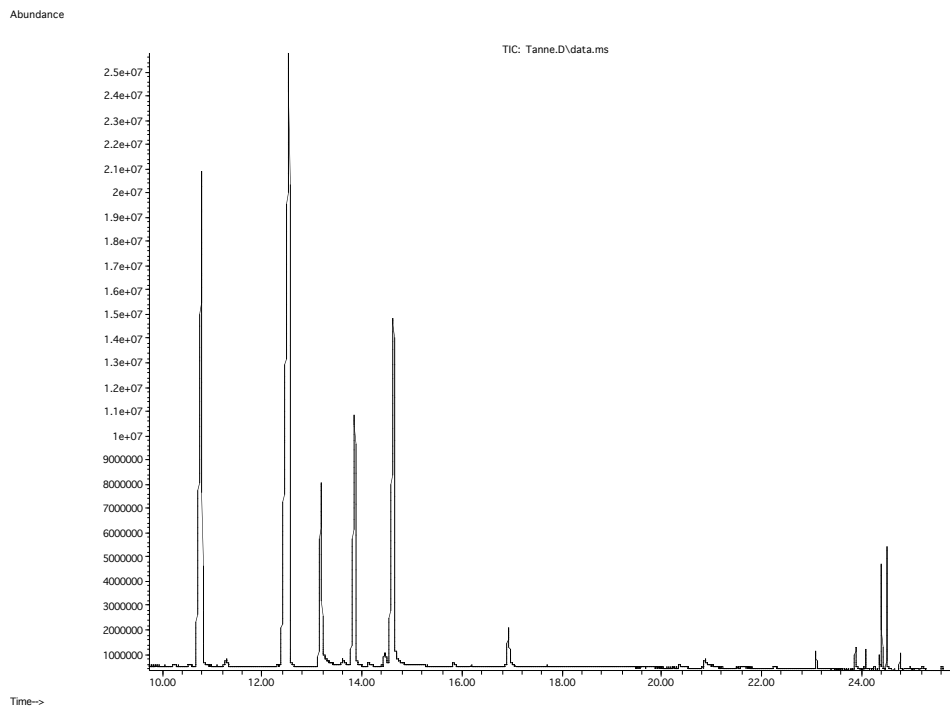


Abbildung 41 SPME-Chromatogramm von Tannenharz (T1)

9) Gaschromatogramm **Fichtenfaulpech** (GC-MS):

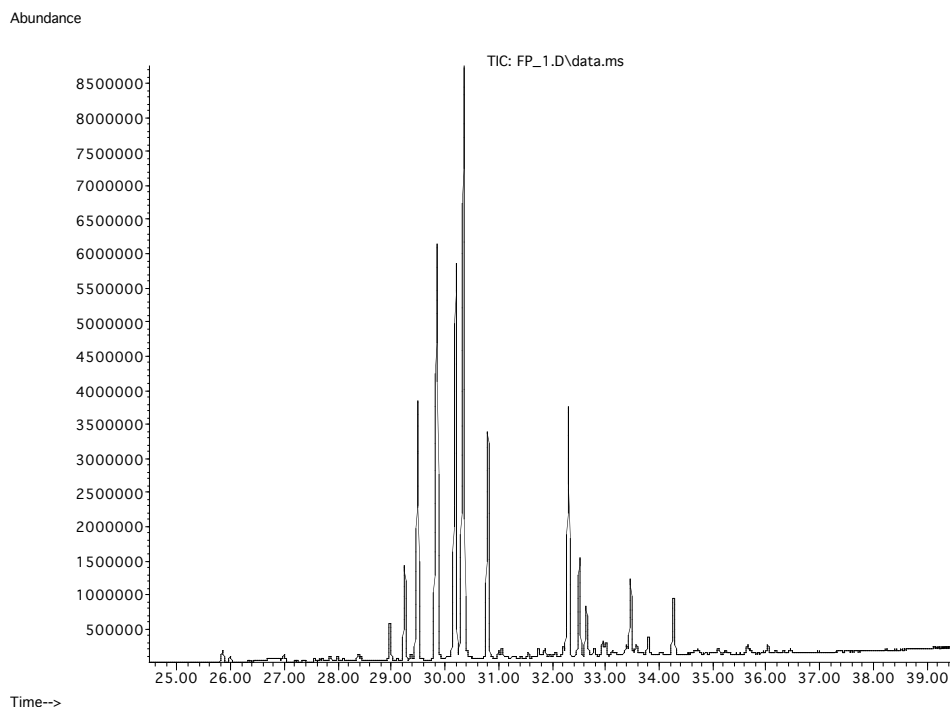


Abbildung 42 Gaschromatogramm Fichtenfaulpech (FP1)

10) Gaschromatogramm (GC-MS) **gereinigtes Fichtenfaulpech:**

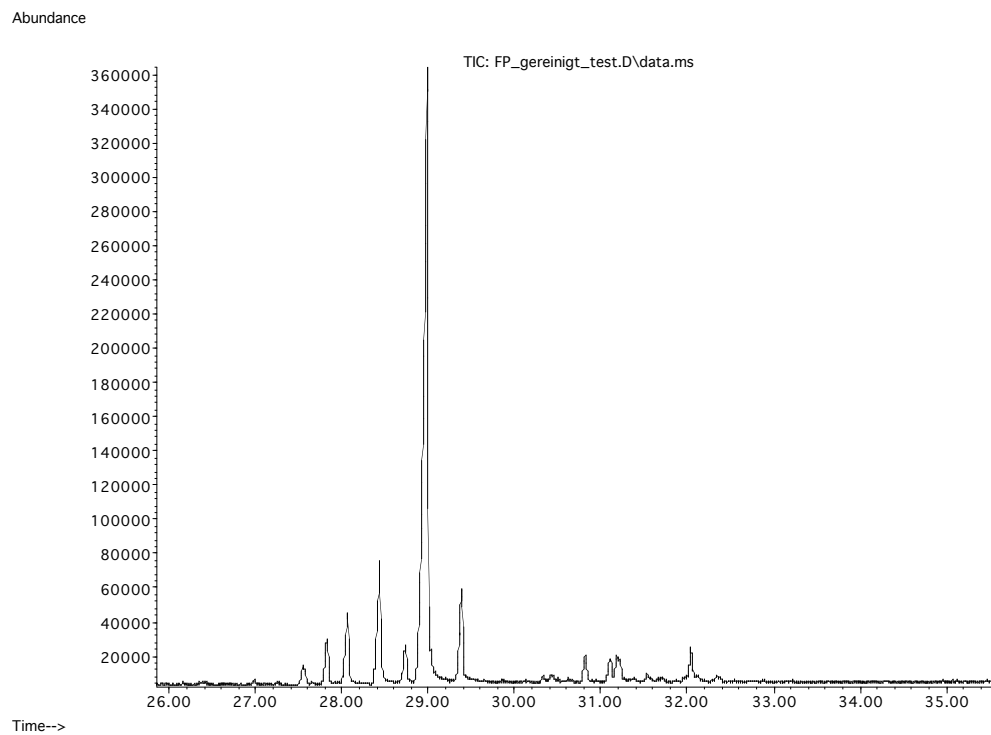


Abbildung 43 Gaschromatogramm gereinigtes Fichtenfaulpech (FP TEH gereinigt)

11) Gaschromatogramm (GC-MS) **Fichtenharz (Oleoresin):**

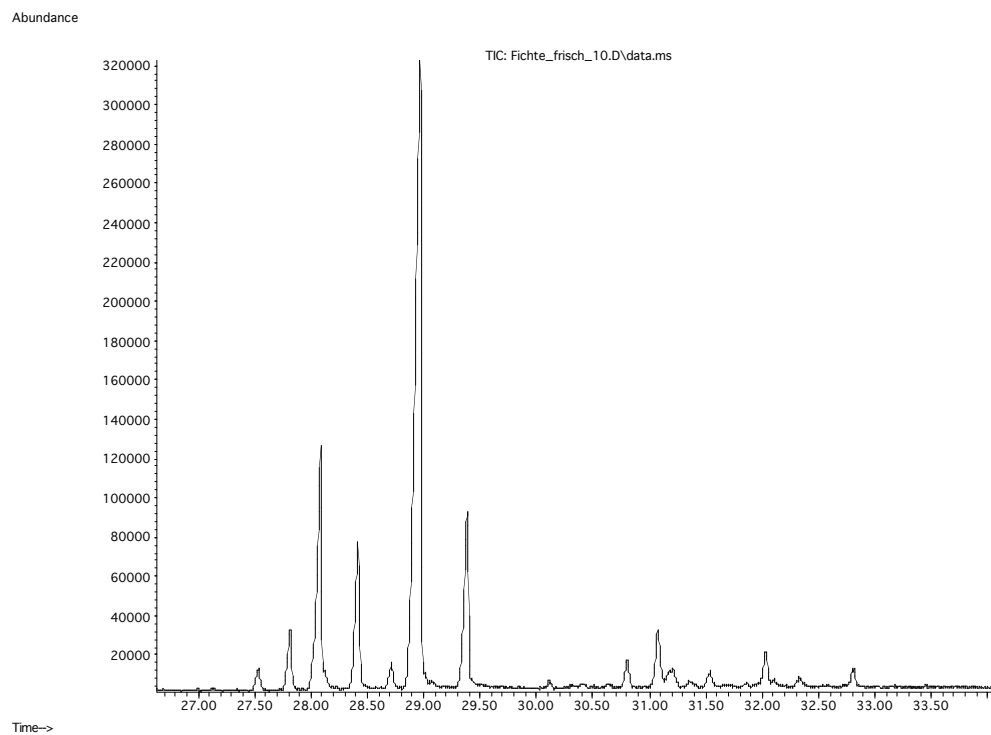


Abbildung 44 Gaschromatogramm Fichtenharz (Oleoresin; FiFo1)

12) Gaschromatogramm (GC-MS) Kiefernharz:

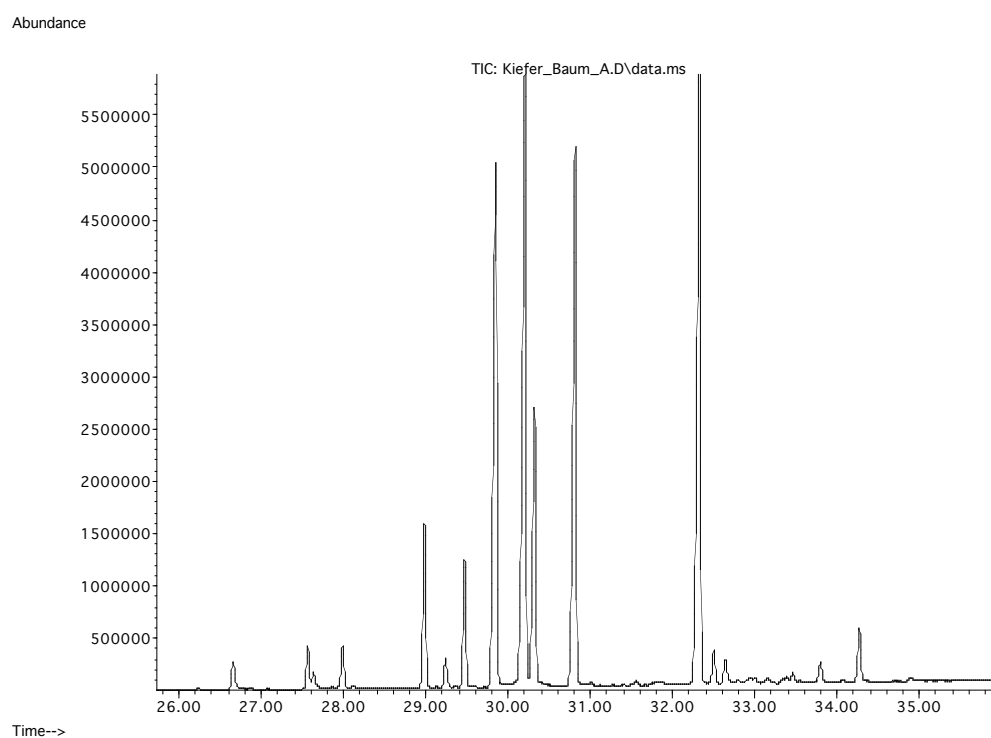


Abbildung 45 Gaschromatogramm Kiefernharz (S6)

13) Gaschromatogramm (GC-MS) Lärchenbalsam:

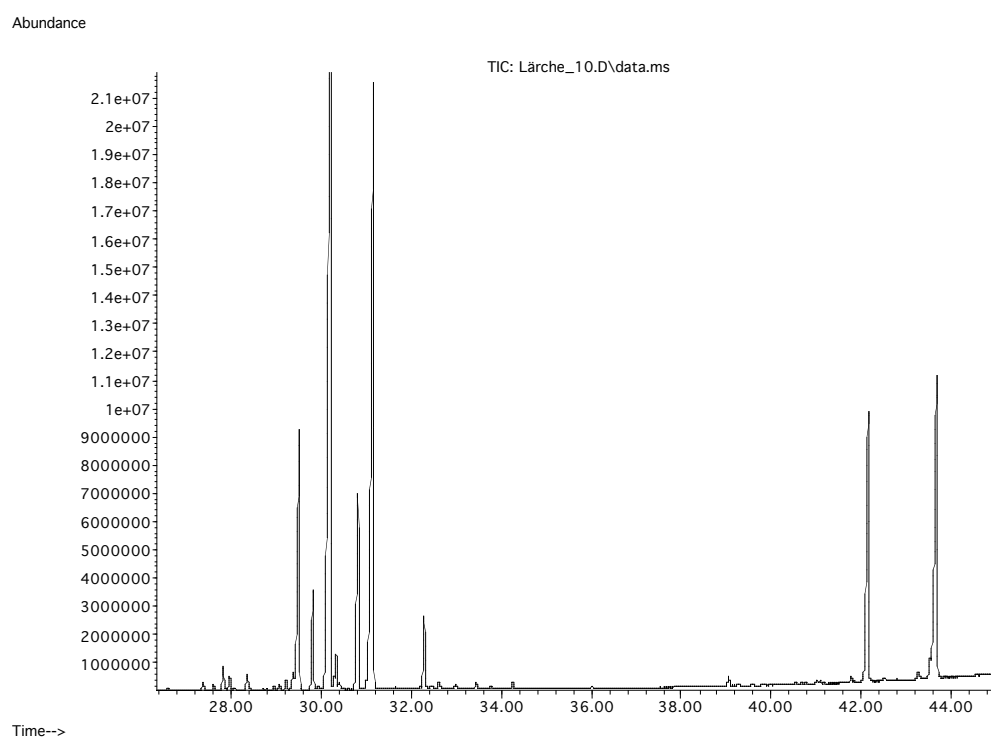


Abbildung 46 Gaschromatogramm Lärchenbalsam (L2)

Tabelle 23 Übersicht über die Inhaltsstoffe der verschiedenen Harze (GC-MS)

	FP Fol	FP TEH gereinigt	FP 1	FP 2a	FP 2b	FP 3a	FP 3b	FP 4a	FP TEH	S6	S7	S10	L TEH	L1	L2	R1	T1	C1
										X								X
g-Cadinen									X									
Zimtsäure																	X	X
Diterpenol/Diterpenalkohol			X	X											X			
3,4-Dihydroxymimtsäure																	X	
d-13-trans-Neoabienol																		X
g-13-trans-Neoabienol																		
Pimaral										X						X		X
cis-Abienol																	X	
Pimarol				X												X		
Isopimaral										X			X	X	X		X	X
Palustral								X						X	X			
Isopimarol																		
Palustrol				X				X						X	X		X	X
Abietal																		X
Pimarsäure	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Sandaracopimarsäure	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Abietol																	X	
Isopimarsäure	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Palustrinsäure	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Levopimarsäure	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Dehydroabietinsäure	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Abietinsäure	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Neoabietol				X		X		X					X				X	
Neoabietinsäure	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
7-OH-Dehydroabietinsäure	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Lariciresinol															X			

10. Literaturverzeichnis

- Adlercreutz H (2007) Lignans and human health; Crit Rev Clin Lab Sci; 44: pp. 483-525.
- Berlin, N.J. (1844) Über das sogenannte Kuharz (tuggkada) und eine in demselben enthaltene neue organische Säure; Ann. Chem. Pharm. 52: pp. 407-410
- Dierbach, J.H. (1841) Synopsis materiae medicae oder Versuch einer systematischen Aufzählung der gebräuchlichsten Arzneimittel; Karl Groos
- Franceschi et al (2005) Anatomical and chemical defense of conifer bark against bark beetles and other pests; New Phytol. 167, pp. 353-376
- Hamberger et al (2011) Evolution of Diterpene Metabolism: Sitka Spruce CYP720B4 Catalyzes Multiple Oxidations in Resin Acid Biosynthesis of Conifer Defense against Insects, Plant Physiology, Vol. 157, pp. 1677-1695
- Holmbom T, Reunanen M, Fardim P (2008) Composition of callus resin of Norway spruce, Scots pine, European larch and Douglas fir; Holzforschung, Vol. 62, pp. 417-422
- Hudgins et al (2003a) Methyl jasmonate induces changes mimicking anatomical and chemical defenses in diverse members of the Pinaceae, Tree Physiology 23: pp. 361-371
- Hudgins et al (2004) Induction of anatomically based defense responses in stems of diverse conifers by methyl jasmonate: a phylogenetic perspective. Tree Physiology 24: pp. 251-264
- Keeling et al (2011a) The primary diterpene synthase products of *Picea abies* levopimaradiene/abietadiene synthase (PaLAS9) are epimers of a thermally unstable diterpenol; J Biol Chem 286: 21145-21153
- Langenheim, J.H. (2003) Plant resins: Chemistry, Evolution, Ecology, Ethnobotany. Timber Press; Portland, Cambridge

Lönnrot, E, Saelan, T (1866) *Flora Fennica*. Suomen Kasvio; uusi parannettu laitos. Suomalaisen Kirjallisuuden Seuran Kirjapaino: pp. 365-367

Martin et al (2002) Methyl jasmonate induces traumatic resin ducts, terpenoid resin biosynthesis, and terpenoid accumulation in developing xylem of Norway spruce stems; *Plant Physiol.* 129, pp. 1003-1018

Merck, K (1884) *Mercks Warenlexikon für Handel, Industrie und Gewerbe: Beschreibung der im Handel vorkommenden Natur- und Kunsterzeugnisse unter besonderer Berücksichtigung der chemisch-technischen und anderer Fabrikate, der Drogen- und Färbewaren, der Kolonialwaren, der Landesprodukte, der Material- und Mineralwaren*; Gloeckner

Miller et al (2005) Insect-induced conifer defense. White pine weevil and methyl jasmonate induce traumatic resinosis, de novo formed volatile emissions, and accumulation of terpenoid synthase and putative octadecanoid pathway transcripts in Sitka spruce; *Plant Physiol.* 137, pp. 369-382

Nagy et al (2000) Wound-induced traumatic resin duct development in stems of Norway spruce (Pinaceae): Anatomy and cytochemical traits; *American Journal of Botany* 87: pp. 302-313

Olai, B. (1578) *Een Nyttigh Läkare Book*; Benedictus Olain lääkärikirja vuodelta 1578. Translated by Sakari Härö. Publisher Suomen Lääkäriliitto (Finnish Medical Association) 150, 2008

Pharmacopoea Helvetica 11 (2012)

Pharmacopoea Helvetica 10 (2006)

Pharmacopoea Europaea

Rautio M., Sipponen A, Peltola R., Lohi J., Jokinen J.J., Papp A., Carlson P., Sipponen P. (2007) Antibacterial effects of home-made resin salve from Norway spruce (*Picea abies*); APMIS 115: pp. 335-40

Rautio M, Sipponen A, Lohi J, Lounatmaa K, Koukila-Kähkölä P, Laitinen K (2012) In vitro fungistatic effects of natural coniferous resin from Norway spruce (*Picea abies*), Eur J Clin Microbiol Infect Dis 31: pp. 1783-1789

Sipponen A., Rautio M., Jokinen J.J., Laakso T., Saranpää P., Lohi J. (2007) Resin-Salve from Norway Spruce – A Potential Method to Treat Infected Chronic Skin Ulcers?, Drug Metabolism Letters, 1, pp. 143-145

Sipponen A, Jokinen J.J., Sipponen P., Papp A, Sarna A, Lohi J (2008) Beneficial effect of resin salve in treatment of severe pressure ulcers: a prospective, randomized and controlled multicentre trial; British Journal of Dermatology 158, pp. 1055-1062

Sipponen A, Laitinen K (2011) Antimicrobial properties of natural coniferous rosin in the European Pharmacopoeia challenge test, APMIS 119: pp. 720-724

Sipponen A, Kuokkanen O, Tiitonen R, Kauppinen H, Jokinen J J (2012) Natural coniferous resin salve used to treat complicated surgical wounds: pilot clinical trial on healing and costs, International Journal of Dermatology, 51, pp. 726-732

Sipponen A (2013) Coniferous resin salve, ancient and effective treatment for chronic wounds – laboratory and clinical studies. Academic dissertation, Helsinki

Söderberg, TA, Gref, R, Holm, S, Elmsros, T, Hallmans, G. (1990) Antibacterial activity of rosin and resin acids in vitro. Scand J Plast Reconstr Hand Surg 24: pp. 199-205

Wood, D.L. (1982) The bark and ambrosia beetles of North and Central America (Coleoptera: Scolytidae), a taxonomic monograph. The Great Basin Nat. Mem. 6, Provo, UT: Brigham Young University

Wolff, E, Hirsch, B (1866) Die Prüfung der Arzneimittel, Verlag der Königlichen Geheimen Ober-Hofbuchdruckerei

Zulak et al (2009) Targeted proteomics using selected reaction monitoring reveals the induction of specific terpene synthases in a multi-level study of methyl jasmonate-treated Norway spruce (*Picea abies*); Plant Journal, 60: pp. 1015-30

www.repolar.com (abgerufen am 5.4.2013)

<http://immaterielleskulturerbe.unesco.at/cgi-bin/page.pl?id=58&lang=de>
(abgerufen am 5.4.2013)

11. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Fichtenfaulpech am Baum.....	5
Abbildung 2 Fichtenfaulpech am Baum.....	5
Abbildung 3 DC-Referenzsubstanzen – Linalool und Thymol (durchschnittliche R _f -Werte).	18
Abbildung 4 a) DC-Platte: Referenzsubstanz, Fichtenfaulpech (FP TEH), Fichtenfaulpech (FP 4b); b) Schema der DC-Banden von Fichtenfaulpech und der Referenzsubstanzen inkl. R _f -Werten (R _f -Werte sind Durchschnittswerte aller DCs).....	24
Abbildung 5 DC von Fichtenharzen aus dem Lehrforst in Forchtenstein, Burgenland: Fichtenharz normal (Oleoresin; FiFo2), Fichtenfaulpech (FPFo3), Fichtenfaulpech (FPFo4), Referenzsubstanz	25
Abbildung 6 DC verschiedener Schwarzföhren (S5, S6, S7), Referenzsubstanz	26
Abbildung 7 DC von Lärchenbalsam (L TEH), Fichtenfaulpech (FP TEH) und Fichtenfaulpech (FP 2b), Referenzsubstanz.....	27
Abbildung 8 DC von Lärchenbalsam (L1), Fichtenfaulpech (FP2b), Tannenharz (T1), Referenzsubstanz	28
Abbildung 9 DC von Referenzsubstanz (Thymol, Coffein, Silybin), Fichtenfaulpech frisch, Fichtenfaulpech getrocknet, Schwarzföhrenharz, Referenzsubstanz, Burgunderharz, Rotföhrenharz, Lärchenbalsam, Lärchenterpentin, Referenzsubstanz	30
Abbildung 10 DC von Referenzsubstanz (Thymol, Coffein, Silybin), Fichtenfaulpech frisch, Fichtenfaulpech getrocknet, Schwarzföhrenharz, Referenzsubstanz, Burgunderharz, Rotföhrenharz, Lärchenbalsam, Lärchenterpentin, Referenzsubstanz	30
Abbildung 11 DC von Referenzsubstanz (Thymol, Coffein, Silybin), Fichtenfaulpech frisch, Fichtenfaulpech getrocknet, Schwarzföhrenharz, Referenzsubstanz, Burgunderharz, Rotföhrenharz, Lärchenbalsam, Lärchenterpentin, Referenzsubstanz	31
Abbildung 12 Verhältnisse Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure, Neoabietinsäure	33
Abbildung 13 Verhältnisse Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure, Neoabietinsäure	34
Abbildung 14 Verhältnisse Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure, Neoabietinsäure von Fichtenharz, Fichtenfaulpech gereinigt und Fichtenfaulpech ungereinigt	34

Abbildung 15 Verhältnisse Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure, Neoabietinsäure und Sandaracopimarsäure	35
Abbildung 16 Verhältnis α -Pinen und β -Pinen	37
Abbildung 17 Verhältnisse α -Pinen, β -Pinen und Camphen	38
Abbildung 18 Verhältnisse von α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren von Fichtenharz und Fichtenfaulpech	40
Abbildung 19 Verhältnisse von α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren von Fichtenharz, Fichtenfaulpech, Kiefernharz, Lärchenbalsam, Rotföhrenharz, Tannenhharz und Canadabalsam.....	40
Abbildung 20 Verhältnisse von α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren; Fichtenharz und Fichtenfaulpeche im Vergleich	41
Abbildung 21 Linienplots für Tannenhharz, Rotföhrenharz, Lärchenbalsam, Schwarzföhrenharz, Fichtenfaulpech, Fichtenharz.....	42
Abbildung 22 Linienplots für Tannenhharz, Rotföhrenharz, Lärchenbalsam, Schwarzföhrenharz, Fichtenfaulpech, Fichtenharz.....	43
Abbildung 23 SPME-Chromatogramm von Fichtenfaulpech (FP4a).....	52
Abbildung 24 SPME-Chromatogramm von Fichtenfaulpech (FP TEH)	52
Abbildung 25 SPME-Chromatogramm von Fichtenfaulpech (FP1).....	53
Abbildung 26 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): α -Pinen	53
Abbildung 27 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): β -Pinen	54
Abbildung 28 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): Camphen.....	54
Abbildung 29 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): β -Myrcen	55
Abbildung 30 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): Δ_3 -Caren	55
Abbildung 31 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): β -Phellandren.....	56
Abbildung 32 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): α -Terpinolen.....	56
Abbildung 33 Massenspektrum von Fichtenfaulpech (FP4a): Caryophyllen.....	57
Abbildung 34 SPME-Chromatogramm von gereinigtem Fichtenfaulpech (FP TEH gereinigt)	57
Abbildung 35 SPME-Chromatogramm von normalem Fichtenharz (Oleoresin; FiFo1).....	58
Abbildung 36 SPME-Chromatogramm von Kiefernharz (S6)	58
Abbildung 37 SPME-Chromatogramm von Kiefernharz (S1, alt)	59
Abbildung 38 SPME-Chromatogramm von Lärchenbalsam (L2).....	59
Abbildung 39 SPME-Chromatogramm von Lärchenbalsam (L TEH)	60

Abbildung 40 SPME-Chromatogramm der Rotföhre (R1)	60
Abbildung 41 SPME-Chromatogramm von Tannenharz (T1)	61
Abbildung 42 Gaschromatogramm Fichtenfaulpech (FP1).....	61
Abbildung 43 Gaschromatogramm gereinigtes Fichtenfaulpech (FP TEH gereinigt).....	62
Abbildung 44 Gaschromatogramm Fichtenharz (Oleoresin; FiFo1)	62
Abbildung 45 Gaschromatogramm Kiefernharz (S6)	63
Abbildung 46 Gaschromatogramm Lärchenbalsam (L2).....	63

12. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Vergleich Fichtenbalsam und Fichtenfaulpech	6
Tabelle 2 Eigenschaften des Lärchenbalsams.....	6
Tabelle 3 Vergleich Fichtenbalsam und Überwallungsharz	11
Tabelle 4 Rohmaterial	14
Tabelle 5 R _f -Werte von Fichtenfaulpech.....	25
Tabelle 6 R _f -Werte von Oleoresin	26
Tabelle 7 R _f -Werte von Schwarzföhrenharz	27
Tabelle 8 R _f -Werte von Lärchenbalsam.....	28
Tabelle 9 R _f -Werte von Tannenharz	29
Tabelle 10 Verhältnis Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure und Neoabietinsäure.....	32
Tabelle 11 Verhältnisse Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure, Neoabietinsäure	33
Tabelle 12 Verhältnisse Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure, Neoabietinsäure und Sandaracopimarsäure	35
Tabelle 13 Verhältnisse Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, Abietinsäure, Neoabietinsäure, Sandaracopimarsäure, Levopimarsäure, Dehydroabietinsäure, 7-OH-Dehydroabietinsäure	36
Tabelle 14 Verhältnis α -Pinen und β -Pinen	37
Tabelle 15 Verhältnisse α -Pinen, β -Pinen und Camphen	38
Tabelle 16 Verhältnisse α -Pinen, β -Pinen, Camphen, β -Myrcen.....	39
Tabelle 17 Verhältnisse α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren	39
Tabelle 18 Säurezahlen verschiedener Harze	44
Tabelle 19 Dichtemessung.....	45
Tabelle 20 Aschebestimmung I (Trockenschränk und Muffelofen)	45
Tabelle 21 Aschebestimmung II (nur Muffelofen mit geringerer Aufheizrate)	46
Tabelle 22 Trocknungsverlust.....	46
Tabelle 23 Übersicht über die Inhaltsstoffe der verschiedenen Harze (GC-MS)	64

13. Abkürzungsverzeichnis

A	Abietinsäure
α -P	α -Pinen
β -M	β -Myrcen
β -P	β -Pinen
β -Phell	β -Phellandren
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid
C	Camphen
DC	Dünnschichtchromatographie
EW	Einwaage
FIR	Fernes Infrarot
FM	Fließmittel
FP	Faulpech
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung
I	Isopimarsäure
IR	Infrarot
m	Masse
MIR	Mittleres Infrarot
MRSA	Methicillin-resistenter Staphylococcus aureus
N	Neoabientinsäure
NIR	Nahes Infrarot
ÖAB	Österreichisches Arzneibuch
P	Palustrinsäure
Ph. Eur., EuAB	Europäisches Arzneibuch
Ph. Helv.	Schweizer Arzneibuch, Schweizer Pharmakopöe
Pi	Pimarsäure
R _f	Retentionsfaktor (retarding front bzw. relate to front) (DC)
R _{st}	Relativer Retentionsfaktor (DC)
S	Sandaracopimarsäure
S _f	Strecke Startlinie bis Fließmittelfront (DC)
S _{Ref}	Strecke Startlinie bis Referenzsubstanz/Standard (DC)
S _x	Strecke Startlinie bis Analyt (DC)
SPME	Solid phase microextraction, Festphasenmikroextraktion
SZ	Säurezahl
TMCS	Trimethylchlorosilan
V	Volumen
VRE	Vancomycin-resistenter Enterococcus

14. Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name	Lydia Bencic
Geburtsdatum	25.12.1988
Geburtsort	Eisenstadt
Nationalität	Österreich
Adresse	Jacob-Rauschenfels-Gasse 19, 7000 Eisenstadt

Schullaufbahn

1995-1999	Volksschule Donnerskirchen
1999-2007	Bundesgymnasium Eisenstadt Matura mit „Ausgezeichnetem Erfolg“
2007-2015	Studium der Pharmazie an der Universität Wien

Berufliche Laufbahn

Ferialpraktikantin in der Schutzengel-Apotheke in Donnerskirchen sowie in der
Filiale in Purbach/See
Ferialpraktikantin bei der Österreichischen Post AG