

## Практическое занятие 15

### ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭФИРОМАСЛИЧНОГО СЫРЬЯ

Термин «эфирные масла» появился в середине XVIII века, хотя он и неточен, но сохранился до настоящего времени во многих странах. Название обусловлено физическими свойствами эфирных масел: при нанесении на бумагу они оставляют жирное пятно и они летучи (пятно с бумаги со временем исчезает без остатка). Эфирные масла - это смеси душистых веществ, вырабатываемых растениями и относящихся к различным классам органических соединений, преимущественно к терпеноидам, реже ароматическим или алифатическим соединениям. Они нерастворимы или мало растворимы в воде. В растениях компоненты эфирного масла образуют комплексные соединения с полисахаридами, которые растворимы в воде и относительно устойчивы. На сегодняшний день выделено свыше 1000 компонентов эфирных масел.

В растениях эфирные масла находятся либо в растворенном или эмульгированном состоянии в протоплазме или клеточном соке, они диффузно рассеяны по всем клеткам тканей либо они отделяются от протоплазмы и выделяются в виде секрета.

Выделительные образования часто имеют диагностическое значение для определения подлинности сырья. Различают экзогенные (наружные) и эндогенные (внутренние) выделительные структуры.

*Экзогенные выделительные структуры* развиваются из эпидермальной ткани и представляют собой железистые «пятна», железистые волоски и железки.

*Эндогенные выделительные структуры* развиваются внутри тела растения и представляют собой секреторные клетки, секреторные вместилища и ходы (канальцы).

Локализацию эфирного масла при микроскопическом анализе сырья можно выявить с помощью реактива *судан III*, который окрашивает его в оранжево-красный цвет.

#### ***Методы выделения эфирных масел из растительного сырья***

Метод получения эфирного масла зависит от количества, состава, свойств эфирного масла и от морфолого-анатомических особенностей сырья.

1. Если в сырье содержится сравнительно много эфирного масла и масло термостабильное, то используют ***метод гидродистилляции***.

Различают:

- а) метод перегонки с водой;
- б) метод перегонки с водяным паром;

- в) метод перегонки с водяным паром при повышенном давлении;
- г) метод перегонки с водяным паром при пониженном давлении.

2. Если компоненты эфирного масла термолабильны и подвергаются деструкции при гидродистилляции, то используют **метод экстрагирования**. Различают:

- а) экстракция низкокипящими растворителями (этиловый эфир, хлористый метил, петролейный эфир, ацетон и др.);
- б) экстракция сжиженным газом (пропан, бутан, углекислота);
- в) экстракция жирами:
  - *мацерация* цветочного сырья жирным маслом с нагреванием и без него;
  - *анфлераж* - выделяющееся эфирное масло из свежесобранного сырья (преимущественно из цветков) поглощается сорбентами (твердые высококачественные жиры либо активированный уголь).

3. Если эфирное масло находится в больших количествах в крупных вместилищах (например, в околоплоднике цитрусовых), то используют метод прессования или выжимания, т.е. **механический способ**.

Анализ лекарственного растительного сырья, содержащего эфирные масла, включает обязательное определение количественного содержания эфирного масла. Согласно Государственной Фармакопее XI определение содержания эфирного масла проводят путем его перегонки (гидродистилляции) с водяным паром из растительного сырья. Содержание масла выражают в объемно-весовых процентах в пересчете на абсолютно сухое сырье.

Метод количественного определения содержания эфирного масла в растительном сырье основан:

- 1) на физических свойствах эфирного масла - летучести и практической нерастворимости в воде;
- 2) на отсутствии химического взаимодействия эфирного масла и воды;
- 3) на законе Дальтона о парциальных давлениях. Согласно закону, смесь жидкостей закипает тогда, когда сумма их парциальных давлений достигает атмосферного давления. Следовательно, давление паров смеси жидкостей (вода + эфирное масло) достигнет атмосферного давления еще до кипения воды. Перегонка с парами воды при нормальном давлении (760 мм рт.ст.) протекает всегда при температуре ниже 100°C, что позволяет избежать деструкции компонентов эфирного масла.

Прибор для количественного определения эфирного масла (прибор Клевенджера) состоит из экстракционной колбы, соединенной с обратным холодильником и приемника, в основе которого V-образная трубка (рис.16). Приемник работает по принципу сообщающихся сосудов: эфирное масло собирается на поверхности воды, избыток воды по узкому и более низкому колену возвращается обратно в колбу.

Количественное определение эфирного масла проводят одним из 4 методов в зависимости от количества в сырье эфирного масла, его состава, плотности и термолабильности.

**Метод 1** (метод Гинзберга) применяют для сырья, где много эфирного масла, масло термостабильное, в его составе преобладают моно- и бициклические монотерпеноиды. Приемник для сбора эфирного масла помещается в экстракционной колбе (рис. 17).

Этим методом определяют содержание эфирного масла в сырье можжевельника, мяты, шалфея, эвкалипта, тмина.



Рис. 16. Прибор Клевенджера

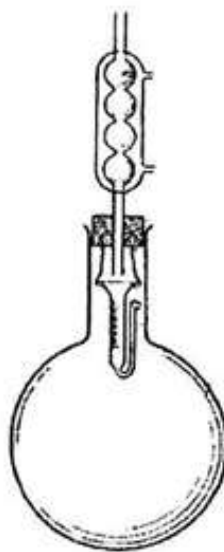


Рис. 17. Прибор Гинзберга



**Метод 2** (метод Клевенджера) используют, когда сырье содержит эфирного масла менее 0,2-0,3%. Приемник вынесен за пределы экстракционной колбы, что позволяет определить в сырье содержание термолабильного эфирного масла.

Этим методом определяют содержание эфирного масла в сырье ромашки, тмина, мяты, шалфея, эвкалипта.

**Метод 3** (метод Клевенджера). Используется прибор Клевенджера. В приемник добавляют органический растворитель для разрушения эмульсии или растворения загустевшего или тяжелого масла.

Этим методом определяют эфирное масло в сырье аниса, айра и тысячелистника.

**Метод 4** впервые включен в ГФ XI и отличается от метода 3 возможностью контролировать температуру конденсации. Во время гидродистилляции температура в отстойнике не должна превышать 25 °С.

**Количественное определение эфирных масел проводится в несколько этапов:**

- *подготовительный*: измельчают сырье в третьей аналитической пробе до размера частиц, указанного в нормативной документации, берут две точные навески сырья, отмеряют воду очищенную, собирают прибор;
- *гидродистилляция*: эфирномасличное сырье с водой нагревают в колбе на колбонагревателе, конденсат эфирного масла собирают в приемнике;
- *расчет результатов*: замеряют объем эфирного масла, рассчитывают процентное содержание масла в сырье, сравнивают полученный показатель с нормативным документом.

После выделения эфирного масла определяют его числовые показатели, т.е. физические и химические константы.

*Физические константы* - это растворимость, температура затвердевания, плотность, показатель преломления, угол вращения плоскости поляризации.

*Растворимость* определяют в мерном цилиндре, в который наливают 1 мл масла и постепенно по 0,1 мл из бюретки приливают растворитель, указанный в частной нормативной документации. Тщательно взбалтывают. Отмечают полное растворение эфирного масла. Определение ведут при 20 °С.

*Температуру затвердевания* (кристаллизации) определяют в приборе Жукова (рис.18). В сухую внутреннюю пробирку прибора помещают достаточное количество (около 10 г) эфирного масла и укрепляют таким образом, чтобы ртутный шарик находился посередине его. Затем внутреннюю пробирку помещают во внешнюю пробирку и, при быстром охлаждении, определяют приблизительную температуру затвердевания. После этого внешнюю пробирку вместе с внутренней помещают на водяную баню с температурой на 5 °С выше приблизительно определенной температуры затвердевания до полного расплавления эфирного масла.



Рис. 18. Прибор Жукова

Затем заполняют стакан водой или насыщенным раствором натрия хлорида с температурой на 5 °С ниже ожидаемой температуры затвердевания. Внешнюю пробирку вместе с внутренней помещают в стакан. При постоянном перемешивании эфирного масла отмечают температуру каждые 30 с. Вначале происходит постепенное понижение температуры, затем при появлении твердой фазы, она остается некоторое время постоянной или повышается перед тем, как стать постоянной (в этот момент прекращают перемешивание), а затем снова падает. Отмечают наиболее высокую температуру, остающуюся короткое время постоянной при переходе вещества из жидкого состояния в твердое.

Эту температуру и принимают за **температуру затвердевания**.

**Плотность** определяют с помощью пикнометра. Пикнометрический метод определения плотности жидкости основан на взвешивании жидкости,



Рис. 19. Пикнометр ПЖ2-100-КШ 10/19

занимающей в специальном сосуде – пикнометре (рис. 19), известный объем, найденный весовым способом. Пикнометр, высушенный до постоянной массы и взвешенный (результат взвешивания в граммах записывают до четвертого десятичного знака), заполняют с помощью воронки или пипетки дистиллированной водой немного выше метки, закрывают пробкой и выдерживают в термостате в течение 20 минут с температурой воды  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ . При этой температуре уровень воды в пикнометре доводят до метки, быстро отбирая излишек воды при помощи пипетки или свернутой в трубку полоски фильтровальной бумаги. Пикнометр снова закрывают пробкой и

выдерживают в термостате еще 10 мин, проверяя положение мениска по отношению к метке. Затем пикнометр вынимают из термостата, вытирают снаружи мягкой тканью досуха, оставляют под стеклом аналитических весов в течение 20 мин и взвешивают (результат взвешивания в граммах записывают до четвертого десятичного знака). Пикнометр освобождают от воды, высушивают, ополаскивая последовательно спиртом и эфиром, удаляют остатки эфира продуванием воздуха с помощью резиновой груши, заполняя

ют анализируемым эфирным маслом и затем проводят те же операции, что и с дистиллированной водой.

Для прозрачных и светло-окрашенных эфирных масел уровень устанавливают по нижней линии мениска; для мутных и темно-окрашенных - по верхней линии мениска. В последнем случае уровень воды в пикнометре также устанавливают по верхней линии мениска.

**Показатель преломления** определяют с помощью рефрактометра.

**Задание:**

1. Записать основные методы получения эфирных масел из растительного сырья
2. Записать основные методы количественного определения содержания эфирных масел
3. С помощью красителя судан III ознакомиться с особенностями локализации эфирных масел в растительном сырье

**Контрольные вопросы:**

1. Где находятся эфирные масла в растении?
2. Какие выделительные структуры характерны для растений? Что они из себя представляют?
3. Чем мацерация отличается от афлеранжа?
4. На чем основан метод количественного определения содержания эфирных масел в растительном сырье?
5. Какие критерии лежат в обосновании выбора метода определения содержания эфирных масел?
6. Какие физические показатели используют для характеристики эфирных масел? Какими методами их определяют?