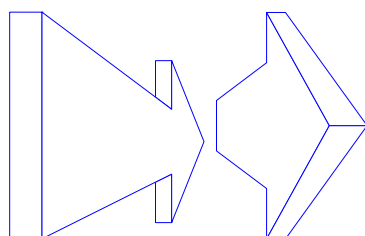
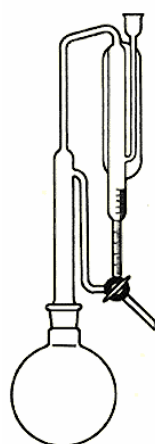


Wydział Chemii
Zakład Technologii Chemicznej

Ćwiczenie nr 13

DESTYLACJA OLEJKÓW ETERYCZNYCH Z UPROSZCZONĄ SYMULACJĄ PROCESU REKTYFIKACJI



Lublin 2007

1. Wyodrębnienie substancji w stanie chemicznie czystym	3
1.1. Destylacja	4
1.2. Ekstrakcja i metody ekstrakcji	6
2. Otrzymywanie ekstraktów roślinnych	10
2.1. Podział substancji ekstrahowanych	12
2.2. Wpływ roślinnych substancji towarzyszących na uwalnianie i wchłanianie substancji czynnych	12
3. Ocena roślinnych preparatów kosmetycznych	12
3.1. Równoważność dwóch preparatów roślinnych	13
3.2. Aktywne substancje roślinne w kosmetyce pielęgnacyjnej	13
3.3. Właściwości farmakologiczne, składniki i zastosowanie liści i olejków: melisy, mięty, rumianku, szalwi i krwawnika	14
3.4. Skład chemiczny i parametry fizykochemiczne olejków: melisy, mięty, rumianku i szalwii	18
3.5. Związki terpenowe jako jedne z podstawowych składników ziół stosowanych w lecznictwie i kosmetyce	21
4. Symulacja procesu destylacji olejków eterycznych z zastosowaniem pakietu CHEMCAD	24
5. Opis ćwiczenia	27
5.1. Zadanie 1	27
5.2. Zadanie 2	29
6. Literatura	34
7. Aneks: Opisy oznaczeń w wybranych ziołach	35

1. Wyodrębnienie substancji w stanie chemicznie czystym

Wyodrębnienie substancji można przeprowadzić różnymi metodami poprzez:

- destylację,
- krystalizację,
- sublimację,
- ekstrakcję,
- chromatografię.

Destylacja - metoda rozdzielania ciekłych układów wieloskładnikowych, oparta na różnej lotności poszczególnych składników mieszaniny.

W zależności od substancji, które mają zostać oczyszczone lub rozdzielone stosuje się różne sposoby destylacji:

- destylacja zwykła (pod ciśnieniem atmosferycznym); najczęściej stosowana,
- destylacja z parą wodną; dla substancji, które w temperaturze wrzenia rozkładają się, ale z wodą nie mieszają się,
- destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem; dla substancji, które w temperaturze wrzenia rozkładają się i mieszają się z wodą,
- destylacja frakcjonowana; dla rozdzielania mieszaniny kilku substancji.

Krystalizacja - metoda polegająca na wydzieleniu ciała stałego w postaci kryształów z przesyconego lub przechłodzonego roztworu. Celem tego jest oczyszczenie substancji na zasadzie różnicy rozpuszczalności w określonym rozpuszczalniku substancji oczyszczanej i jej zanieczyszczeń. Należy stosować taki rozpuszczalnik, w którym substancja oczyszczana rozpuszcza się dobrze na gorąco, a na zimno znacznie gorzej. Zanieczyszczenia natomiast powinny być łatwo rozpuszczalne na zimno lub później przynajmniej trudno krystalizować.

Etapy procesu krystalizacji:

1. rozpuszczenie substancji w małej ilości rozpuszczalnika w jego temperaturze wrzenia
2. przesączenie na gorąco lub dekantacja
3. oziębienie przesącza i wykrystalizowanie substancji
4. oddzielenie kryształów z roztworu
5. przemycie i suszenie substancji

Rozróżniamy podobnie jak w przypadku destylacji krystalizację zwykłą i frakcjonowaną.

Sublimacja polega na przeprowadzeniu substancji stałej w fazę gazową (z pominięciem fazy ciekłej) i ponowne przejście w stan stały. Ponieważ proces przebiega poniżej temp. topnienia substancji sublimowanej, stosuje się tę metodę wtedy, gdy oczyszczany związek rozkłada się w temperaturze topnienia.

Ekstrakcja - metoda rozdzielania mieszanin ciekłych lub stałych. Polega na wydzieleniu z fazy ekstrahowanej, za pomocą odpowiednich rozpuszczalników, jednego lub kilku składników mieszaniny. Rozpuszczalnik winien selektywnie rozpuszczać badaną substancję. W metodzie tej wykorzystuje się dużą różnicę rozpuszczalności tego związku w roztworze ekstrahowanym i w rozpuszczalniku.

Chromatografia to technika analityczna lub preparatywna służąca do rozdzielania lub badania składu mieszanin związków chemicznych.

W każdej technice chromatograficznej najpierw rozdziela się badaną mieszaninę, a następnie przeprowadza się detekcję poszczególnych składników. Rozdział substancji następuje w wyniku przepuszczenia roztworu badanej mieszaniny przez specjalnie spreparowaną fazę rozdzielczą (złoże), zwaną też fazą stacjonarną. Fazą rozdzielczą są substancje wykazujące zdolności sorpcyjne lub zdolne do innych oddziaływań na substancje przepływające. Podczas przepływu eluenta (fazy ruchomej) przez fazę rozdzielczą następuje proces wymywania zaadsorbowanych (lub związanych) substancji. Intensywność tego procesu jest różna dla poszczególnych

składników mieszaniny. Jedne składniki są więc zatrzymywane w fazie dłużej, a inne krócej, dzięki czemu może nastąpić ich separacja. Czas przebywania danego składnika w kolumnie określany jest mianem czasu retencji.

Podziału technik chromatograficznych dokonuje się w zależności od eluenta, rodzaju i sposobu przygotowania fazy rozdzielczej oraz parametrów procesu.

1.1. Destylacja

Destylacja polega na przemianie substancji w stan pary i następnym jej skropleniu w innym już miejscu po przeprowadzeniu przez aparaturę chłodzącą. Podstawowym warunkiem zastosowania tej metody jest możliwość przejścia oczyszczanej substancji w stan pary bez jednoczesnego rozkładu. I tak, destylację pod zwykłym ciśnieniem stosuje się wyłącznie do substancji o niewielkich cząsteczkach, których temperatura wrzenia leży poniżej 200°C. Dla substancji wysokowrzących stosuje się destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Substancje stałe destyluje się z reguły pod zmniejszonym ciśnieniem lub z parą wodną. Temperatura wrzenia jest, jak wiadomo, temperaturą, w której prężność pary substancji osiąga wartość ciśnienia atmosferycznego. Zmiana temperatury wrzenia w toku destylacji dowodzi, że substancja nie jest czysta i mamy do czynienia z mniej lub bardziej złożoną mieszaniną.

Destylacja z parą wodną

Destylacja z parą wodną jest wygodną metodą oczyszczania substancji stałych i ciekłych nie mieszkających się z wodą, lotnych zaś z parą wodną, tzn. wykazujących w temperaturze bliskiej 100°C dość znaczną prężność pary (co najmniej 6,5-13 hPa). Ponieważ woda i destylowany składnik A nie mieszkają się ze sobą, ogólna prężność par, zgodnie z prawem Daltona, jest sumą prężności cząstkowych.

$$P = P_W + P_A \quad (1)$$

Ponieważ ciecz zaczyna wrzeć, gdy prężność jej par osiągnie wartość ciśnienia atmosferycznego panującego w danej chwili, przeto prężność par rozważanej mieszaniny osiąga wartość ciśnienia atmosferycznego w temperaturze niższej od temperatury wrzenia każdego z jej składników. Skład pary, a więc i skład kondensatu można obliczyć ze wzoru

$$\frac{n_A}{n_W} = \frac{P_A}{P_W} \quad (2)$$

gdzie: n_A i n_W - liczba moli cząsteczek substancji A i wody,
 P_A i P_W - prężności cząstkowe par substancji A i wody.

Wprowadzając jednostki masy wzór można przekształcić do postaci:

$$\frac{m_A}{n_W} = \frac{M_A \times P_A}{18 \times P_W} \quad (3)$$

gdzie: M_A - masa cząsteczkowa substancji A.

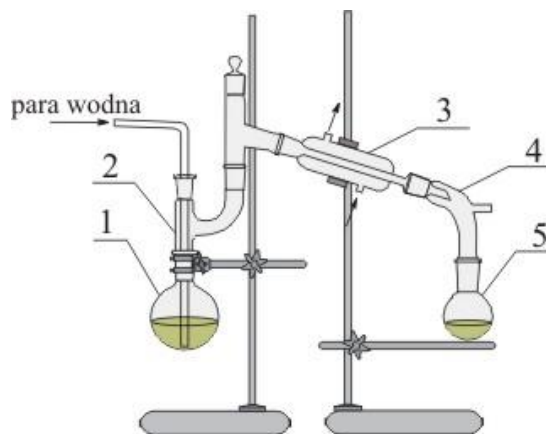
Równanie (2) jest w przybliżeniu słuszne, gdyż jedynie przybliżeniem jest założenie wzajemnej całkowitej nierozpuszczalności składników.

Destylacja z parą wodną jak to wynika z równania (1) zachodzi w temperaturze niższej od temperatury wrzenia wody, przeto wiele substancji o temperaturach wrzenia bardzo wysokich, w których ulegają one już zazwyczaj częściowemu rozkładowi daje się oczyścić przez destylację w temperaturze poniżej 100°.

Destylacja z parą wodną pozwala ponadto w łatwy sposób:

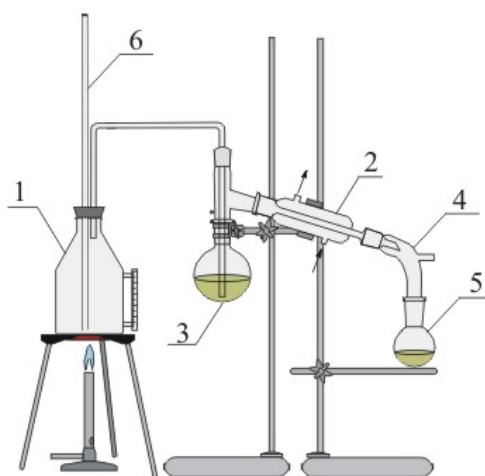
- oddzielić produkt od nielotnych produktów smolistych.
- wydzielić związek organiczny z wodnych roztworów soli nieorganicznych.
- oddzielić wiele substancji organicznych lotnych z para wodną od związków organicznych nielotnych z para wodną.

Prosty zestaw aparatury do destylacji z parą wodną niewielkich ilości substancji przedstawia rysunek 1.



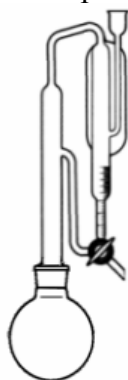
Rys. 1. Zestaw do destylacji z parą wodną: 1 - kolba destylacyjna, 2 - nasadka typu „Y”, 3 - chłodnica, 4 - przedłużacz, 5 – odbieralnik.

Wieszę ilości substancji lotnej z parą wodną można destylować w zestawie pokazanym na rysunku 2.



Rys. 2. Zestaw do destylacji z parą wodną w dużej skali: 1 - wytwornica pary wodnej, 2 - chłodnica, 3 - kolba destylacyjna, 4 - przedłużacz, 5 - odbieralnik, 6 - rurka bezpieczeństwa.

Parę wodną przepuszcza się do czasu, gdy w destylacie przestaje pojawiać się substancja destylowana. Sposób wyodrębniania substancji organicznej z destylatu zależy od jej stanu skupienia. Substancje krystaliczne zazwyczaj odsąca się, a substancje ciekłe oddziela się za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym rozpuszczającym substancje organiczną i oczywiście nierozpuszczalnym w wodzie.



Rys. 3. Schemat aparatu Derynga.

Inny wariant destylacji próbki surowca z wodą przeprowadza się w aparacie Derynga o zamkniętym obiegu wody. Wydzielony olejek zbiera się na powierzchni wody w odbieralniku. Aparat składa się z kolby szklanej i części zasadniczej. Część zasadnicza to kolumna destylacyjna, chłodnica i odbieralnik, który przez trójdrożny kurek i rurkę przepływową łączy się z kolumną destylacyjną tworząc zamknięty obieg wody. Kolumna zawęża rurkę i ta rurka kondensacyjna przechodzi poniżej chłodnicy w część kalibrowaną, stanowiącą odbieralnik. Górna, szersza część odbieralnika

jest opatrzona podziałką co 0,1 ml, dolna, zwężona natomiast jest skalibrowana co 0,01 ml. Rurka odbieralnika zakończona jest trójdrożnym kurkiem, który z jednej strony łączy się z rurką

przepływową, prowadzącą do kolumny destylacyjnej, a z drugiej strony ma krótką rurkę odpływową. Po zakończeniu oznaczenia resztki olejku usuwa się przepłukując aparat gorącą wodą, następnie etanolem lub acetonem.

1.2. Ekstrakcja i metody ekstrakcji

Ekstrakcją nazywamy rozdzielanie roztworów lub mieszanin ciekłych albo wydzielanie substancji z ciał stałych za pomocą ciekłego rozpuszczalnika (ekstrahenta), który selektywnie rozpuszcza tylko wydzielane składniki. Mieszaninę ciekłą, która ma być rozdzielona przez ekstrakcję, kontaktuje się z ekstrahentem, który jest nierozpuszczalny (lub mało rozpuszczalny) w tej mieszaninie. W efekcie tworzą się dwie odrębne warstwy ciekłe: ekstrakt i rafinat. Ekstrakt jest roztworem wydzielonych składników w ekstrahencie. Rafinat jest mieszaniną ciekłą uboższą w składniki wydzielane i zawierającą zazwyczaj małe ilości rozpuszczonego ekstrahenta.

Ekstrakcja jest zatem, podobnie jak chromatografia, wymiana jonowa, czy jednorodnie strącanie, metodą rozdziału opartą na podziale substancji między dwie nie mieszające się fazy. W każdej z tych metod występuje ruch materii poprzez granicę faz. Dla opisu tego zjawiska wielkie usługi oddaje klasyczna reguła faz Gibbsa:

$$f + s = \alpha + 2 \quad (4)$$

gdzie: f - liczba faz,

s - zmienność lub liczba stopni swobody,

α - ilość składników.

W przypadku ekstrakcji mamy w zasadzie do czynienia z dwoma nie mieszającymi się rozpuszczalnikami i jedną substancją rozpuszczoną rozdzielaną między nie, tak więc liczba faz wynosi 2, a ilość składników – 3. W stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem reguła przewiduje więc jeden stopień swobody. Oznacza to, że jeśli wybierzemy określone stężenie substancji w jednej fazie to jej stężenie w drugiej fazie będzie ustalone. Ilościowo związek między stężeniami substancji w obu fazach określa prawo podziału Nernsta, które mówi, że substancja rozpuszczona dzieli się pomiędzy dwa praktycznie nie mieszające się rozpuszczalniki w stałym stosunku, zależnym od użytych rozpuszczalników, lecz niezależnym od ilości substancji. W stanie równowagi stosunek stężeń substancji rozpuszczonej w dwóch nie mieszających się fazach jest w danej temperaturze stały, pod warunkiem, że stężenie substancji rozpuszczonej nie jest bardzo duże i ma ona w każdej z faz tę samą masę cząsteczkową. Dla substancji A rozdzielającej się między rozpuszczalniki 1 i 2 mamy:

$$A_1 \rightleftharpoons A_2 \quad (5)$$

$$k = \frac{c_2}{c_1} \quad (6)$$

gdzie: c_1, c_2 - stężenia substancji A w rozpuszczalniku 1 i 2,

k - współczynnik podziału; stała niezależna od całkowitego stężenia substancji rozpuszczonej.

Jeżeli substancja rozpuszczona ulega w którejkolwiek z faz reakcjom chemicznym, takim jak asocjacja, dysocjacja, hydroliza czy solwatacja (czyli zmienia się jej stężenie) wyznaczenie współczynnika podziału jest trudne. Z tych samych przyczyn, w większości układów prawo podziału nie jest spełniane. Dlatego w praktyce wyznaczamy globalny, stechiometryczny rozdział interesującego nas składnika pomiędzy fazy (na który ma wpływ współoddziaływanie rozdzielanej substancji z innymi składnikami), zwany współczynnikiem ekstrakcji D .

$$D = \frac{\sum c_2}{\sum c_1} \quad (7)$$

gdzie: - całkowite stężenie substancji w fazie 2 i fazie 1.

Współczynnik ekstrakcji jest wielkością zależną od stężenia (nieliniowa izoterma podziału) ponieważ równowaga asocjacji i dysocjacji poważnie wpływa na podział. Można zapobiec

nieliniowej izotermie podziału stosując odpowiednio dobraną parę rozpuszczalników, które utrzymywałyby stały stosunek zasocjowanych lub zdysocjowanych cząsteczek do cząsteczek pojedynczych lub niezdisocjowanych. Gdy ekstrahowana substancja nie podlega żadnym reakcjom w obydwu fazach, współczynnik ekstrakcji D jest równy współczynnikowi podziału k .

W praktyce dla charakterystyki efektywności ekstrakcji, używa się określenia procent ekstrakcji, %E. Wielkość ta związana jest ze współczynnikiem ekstrakcji następującą zależnością:

$$\%E = \frac{100 \cdot D}{D + (V_2/V_1)} \quad (8)$$

gdzie: V_2 i V_1 oznaczają odpowiednio objętości fazy 2 i fazy 1.

Bardzo często ekstrakcję stosuje się w celu oddzielenia analizowanej substancji znajdującej się w roztworze od substancji przeszkadzającej w jej oznaczeniu. Niezbędnym warunkiem uzyskania dobrego rozdzielania jest duża różnica pomiędzy współczynnikami ekstrakcji substancji oznaczanej i przeszkadzającej. Skuteczność rozdzielania określa współczynnik rozdzielania β .

$$\beta = \frac{(c_A)_2 / (c_B)_2}{(c_A)_1 / (c_B)_1} = \frac{(c_A)_2 / (c_A)_1}{(c_B)_2 / (c_B)_1} = \frac{D_A}{D_B} \quad (9)$$

gdzie: $(c_A)_1, (c_A)_2$ – stężenie substancji A w fazie 1 i 2,
 $(c_B)_1, (c_B)_2$ – stężenie substancji B w fazie 1 i 2.

Gdy $\beta = 1$ rozdział jest niemożliwy, natomiast gdy $\beta > 10$ potrzeba tylko paru podziałowych operacji ekstrakcyjnych, aby uzyskać dobry rozdział.

W układzie ciec-ciecz stosuje się dwa podstawowe sposoby realizacji operacji ekstrakcji: ekstrakcję periodyczną i ekstrakcję ciągłą. Często stosowana jest także ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz.

Ekstrakcja periodyczna (nieciągła)

Ekstrakcja periodyczna polega na rozdzieleniu substancji pomiędzy dwa nie mieszające się rozpuszczalniki, przez wytrząsanie obu warstw ciekłych, aż do osiągnięcia stanu równowagi pomiędzy stężeniami rozdzielanej substancji w obu rozpuszczalnikach.

Ekstrakcję periodyczną przeprowadza się w grubościennych rozdzielaczach cylindrycznych albo kulistych, o kształcie gruszki (rysunek 4) lub o kształcie podłużnym.



Rys. 4. Rozdzielacz w kształcie gruszki.

Dwa nie mieszające się rozpuszczalniki, z których jeden zawiera ekstrahowaną substancję, umieszcza się w rozdzielaczu, który zamyka się korkiem i wytrząsa ręcznie lub w wytrząsarce mechanicznej. W tym czasie substancja rozpuszczona w jednej z faz dyfunduje do fazy drugiej. Po ukończonym wytrząsaniu i odczekaniu, aż nastąpi dokładne odseparowanie się dwu warstw, dolną warstwę roztworu spuszcza się rurką odpływową. Opisaną operację powtarza się kilkakrotnie za pomocą nowych porcji rozpuszczalnika - ekstrahenta.

Ponieważ współczynnik ekstrakcji jest stosunkiem stężeń substancji w dwóch fazach, to ilość wyekstrahowanej substancji będzie się zmieniać ze zmianą stosunku objętości rozpuszczalnika do roztworu początkowego. Rozpatrzmy następujący układ: v cm³ roztworu początkowego (faza 1) zawiera w gramów substancji ekstrahowanej przy użyciu s cm³ drugiego rozpuszczalnika

(faza 2). Po osiągnięciu stanu równowagi w fazie 1 pozostało w_1 gramów substancji ekstrahowanej. Stężenie w fazie 1 wynosi $\frac{w_1}{v}$ g/cm³, a stężenie w fazie 2: $\frac{w-w_1}{s}$ g/cm³.

Wtedy:

$$D = \frac{c_2}{c_1} = \frac{(w-w_1)/s}{w_1/v} \quad (10)$$

czyli

$$w_1 = w \cdot \left(\frac{v}{D \cdot s + v} \right) \quad (11)$$

Gdy faza 1 będzie ekstrahowana kolejną porcją s ml rozpuszczalnika pozostanie w niej w_2 gramów ekstrahowanej substancji.

$$w_2 = w_1 \cdot \left(\frac{v}{D \cdot s + v} \right) = w \cdot \left(\frac{v}{D \cdot s + v} \right)^2 \quad (12)$$

po n ekstrakcjach taką samą ilością rozpuszczalnika w fazie 1 pozostanie:

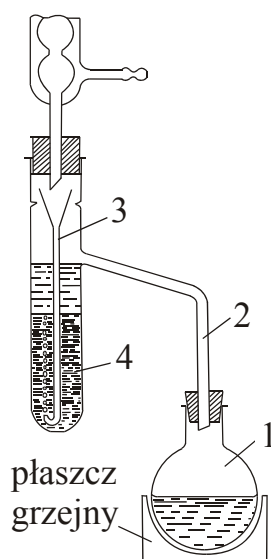
$$w_n = w \cdot \left(\frac{v}{D \cdot s + v} \right)^n \quad (13)$$

Dla uzyskania jak najpełniejszej ekstrakcji przy określonej ilości rozpuszczalnika powinno stosować się możliwie małe ilości rozpuszczalnika (s) tworzącego fazę 2, a operację ekstrakcji powtarzać wielokrotnie (możliwie duże n). Przy wielokrotnym wytrząsaniu mniejszymi porcjami rozpuszczalnika uzyskuje się o wiele lepszy rozdział rozpuszczonej substancji niż przy jednorazowej ekstrakcji taką samą ilością rozpuszczalnika.

Na efektywność ekstrakcji bardzo duży, a czasami nawet dominujący wpływ, ma współczynnik ekstrakcji D , który zależy od właściwości użytego rozpuszczalnika. Stosowanie każdej metody ekstrakcji, także ekstrakcji periodycznej, jest korzystne, gdy współczynnik ekstrakcji jest duży, ponieważ w tym przypadku już kilkakrotne powtórzenie tej operacji daje ilościowy rozdział.

Ekstrakcja ciągła

Technikę ekstrakcji ciągłej stosuje się w przypadku układów o małych współczynnikach ekstrakcji. Zastosowanie w tym przypadku ekstrakcji nieciągłej wymagałoby użycia dużych ilości rozpuszczalnika. Na rysunku 5. przedstawiono najprostszy zestaw laboratoryjny do ekstrakcji ciągłej.



Rys. 5. Ekstraktor ciągły.

Rozpuszczalnik (ekstrahent) ogrzewa się do wrzenia w kolbie (1), jego pary przez rurkę (2) dostają się do chłodnicy, w której ulegają skropleniu. Rozpuszczalnik spływa z chłodnicy do lejka i przez rurkę (3) przedostaje się do dolnej części naczynia (4), w którym znajduje się roztwór z wydzielaną substancją. Stamtąd rozpuszczalnik wypływa na powierzchnię roztworu rozpuszczając przy tym zawartą w roztworze substancję. W celu uzyskania najlepszej wydajności należy zapewnić największą powierzchnię zetknięcia pomiędzy fazami. Uzyskuje się to przez zastosowanie porowatych płytek ze spiekane szkła, które umieszcza się na końcu rurki (3). Rozpuszczalnik z wydzielaną substancją przelewa się z powrotem do kolby (1), skąd ponownie odparowuje. Ciekły rozpuszczalnik w kolbie (1) w sposób ciągły wzbogaca się w ten sposób w wydzielaną substancję, której stężenie w pierwotnym roztworze stale się zmniejsza.

Rafinat otrzymywany w jednym stopniu miesza się w stopniu następnym ze świeżym ekstrahentem. Tak więc, do każdego stopnia dopływa świeży ekstrahent, a odpływa z niego ekstrakt. Przy dostatecznej liczbie stopni ekstrakcji osiąga się wysoki stopień oczyszczenia rafinatu końcowego.

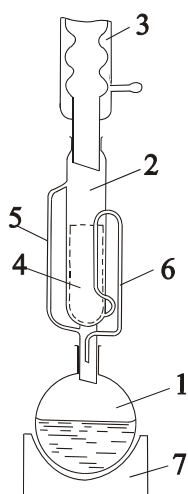
Istotną wadą tego sposobu ekstrakcji jest bardzo duże zużycie ekstrahenta i odpowiednio małe średnie stężenie ekstraktu, stanowiącego mieszaninę cieczy ze stopniowo zmniejszającym się stężeniem substancji ekstrahowanej. Utrudnia to regenerację ekstrahenta i wydzielenie usuwanej z surówki ekstrakcyjnej substancji.

Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz

Ekstrakcję typu ciało stałe–ciecz przeprowadza się kiedy trzeba wyekstrahować z ciała stałego jego składnik rozpuszczalny w jakimś rozpuszczalniku. Ten typ ekstrakcji nazywa się ługowaniem.

Ekstrakcja typu ciało stałe–ciecz jest podstawowym procesem do wyodrębniania związków organicznych z surowców roślinnych. Polega ona na wybiórczym rozpuszczaniu substancji znajdującej się w stałej próbce. W takiej sytuacji przenoszenie substancji do roztworu zależy głównie od rozpuszczalności substancji w danym rozpuszczalniku.

W większości przypadków ekstrakcja z ciał stałych jest operacją wymagającą znacznych ilości czasu, dlatego najbardziej korzystny jest ciągły sposób jej realizacji. Najczęściej stosowanym aparatem do ekstrakcji w układzie ciało stałe–ciecz jest aparat Soxhleta pokazany na rysunku 6. Za pomocą tego aparatu można w ciągu kilku do kilkunastu godzin i niewielką ilością rozpuszczalnika wydobyć ilościowo ekstrahowaną substancję, która często samoczynnie wydziela się w stanie czystym już po oziębieniu.



Rys. 6. Aparat Soxhleta.

Aparat Soxhleta składa się z trzech części, połączonych najczęściej za pomocą szlifów: kolby kulistej (1), ekstraktora (2), i chłodnicy zwrotnej (3). Ekstrahowane ciało stałe umieszcza się w gilzie (4) zrobionej z grubej bibuły. Gilza może być także wykonana z tkaniny lub siatki z cienkiego drutu. Ważne jest dokładne sproszkowanie ciała stałego ze względu na to, że dyfuzja

substancji rozpuszczonej przez ciało stałe jest procesem wolnym. W kolbie znajduje się łatwo lotny rozpuszczalnik, który wrze przy podgrzewaniu kolby za pomocą płaszcza grzejnego (7), a jego pary rurką (5) przechodzą do chłodnicy zwrotnej. Po skropleniu rozpuszczalnik gromadzi się w środkowej części aparatu (2), gdzie znajduje się gilza. Ciecz z wyekstrahowaną substancją samoczynnie, poprzez zamknięcie syfonowe (6), przelewa się do kolby, skąd rozpuszczalnik jest ponownie oddestylowywany. Wydzielana substancja pozostaje w kolbie rozpuszczona w nadmiarze rozpuszczalnika.

Ekstrakcja w aparacie Soxhleta czy wykorzystanie ultradźwięków to metody, które wymagają dosyć znacznej objętości próbki, rozpuszczalnika oraz są czasochłonne.

Przyspieszona ekstrakcja rozpuszczalnikiem (PLE)

W ostatnich latach opracowano szereg alternatywnych technik ekstrakcji. Jedną z nich jest przyspieszona ekstrakcja rozpuszczalnikiem (*Pressurised Liquid Extraction - PLE*).

Technika przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikiem dzięki zastosowaniu podwyższonego ciśnienia pozwala na przeprowadzenie procesu ekstrakcji nawet w temperaturze znacznie przewyższającej temperaturę wrzenia danego rozpuszczalnika pod ciśnieniem atmosferycznym. W literaturze naukowej jest ona znana głównie pod nazwą pochodzącą od nazwy pierwszego handlowo dostępnego aparatu ASE200 firmy Dionex a mianowicie *Accelerated Solvent Extraction (ASE)*, ale również pod alternatywnymi nazwami PLE oraz *Pressurised Fluid Extraction (PFE)*.

Czynniki wpływające na proces PLE

a) temperatura

Temperatura jest jednym z istotniejszych parametrów warunkujących wzrost wydajności ekstrakcji PLE. Podwyższenie temperatury ekstrakcji może prowadzić do:

- znacznego polepszenia zdolności cieczy do rozpuszczania analitów;
- zwiększenia szybkości dyfuzji (wraz ze wzrostem temperatury słabną oddziaływania adsorpcyjne analit/matryca) co z kolei prowadzi do:
- usprawnienia transportu masy analitów;
- poprawienia efektywności zwilżania matrycy próbki oraz ułatwienia penetracji rozpuszczalnika do wnętrza matrycy-dzięki obniżeniu lepkości rozpuszczalnika oraz zmniejszeniu napięcia powierzchniowego

b) ciśnienie

W procesie PLE ciśnienie ma ogólnie mniej istotny wpływ na odzysk analitów. Stosowanie podwyższonego ciśnienia głównie ma za zadanie utrzymanie rozpuszczalnika w fazie ciekłej w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia tego rozpuszczalnika pod ciśnieniem atmosferycznym. Wzrost ciśnienia skraca czas potrzebny na wypełnienie naczynia ekstrakcyjnego rozpuszczalnikiem.

c) rozpuszczalnik

Właściwy wybór rozpuszczalnika jest istotny dla zapewnienia optymalnych warunków ekstrakcji. W procesie PLE przeważnie stosuje się te same rozpuszczalniki organiczne jakie są wykorzystywane do ekstrakcji przebiegającej w aparacie Soxhleta.

d) czas ekstrakcji

Czas ekstrakcji PLE, w porównaniu z czasem ekstrakcji innych technik ekstrakcji przebiegających w układzie ciecz-ciało stałe, jest bardzo krótki. Zwykle wystarczy 10 min (a nawet 5 min, czy 2 min), aby uzyskać zadowalający (ponad 90%) odzysk analitu.

2. Otrzymywanie ekstraktów roślinnych

W ostatnich latach obserwuje się rosnącą liczbę nowych produktów kosmetycznych, w których podstawowymi składnikami aktywnymi są substancje pochodzenia roślinnego. Ich zastosowanie w kosmetyce pielęgnacyjnej zmierza w dwu kierunkach. Pierwszy z nich to wykorzystanie ich właściwości jako substancji aktywnych wpływających na stan, wygląd

i zdrowie skóry. Drugi to oddziaływanie na ogólny stan psychiczny i pośrednio fizyczny człowieka. Poza samymi roślinami (ziołami, owocami, liśćmi, korzeniami) stosowanymi w stanie naturalnym, lub w formie rozdrobnionej, już od czasów prehistorycznych wytwarzano produkty kosmetyczne w formie wydzielanych z roślin ich składników.

Charakter preparatów roślinnych jak również metody wydzielania pozwalają na próbę dokonania podziału na kilka grup, różniących się składem i przeznaczeniem. Do najstarszych należą niewątpliwie oleje roślinne stosowane zarówno do celów spożywczych jak i pielęgnacyjnych. Generalnie oleje otrzymuje się z roślin przez wytlaczanie, ale również spotyka się oleje otrzymywane metodą ekstrakcji. Liczba stosowanych w kosmetyce olejów roślinnych rośnie bardzo szybko. Pestki wszystkich powszechnie znanych owoców, wszystkie nasiona i dziesiątki innych materiałów roślinnych są wytłaczane lub ekstrahowane w celu uzyskania tłuszczów o coraz ciekawszych właściwościach kosmetycznych. Druga grupa preparatów to olejki eteryczne i różnorodne ekstrakty. Warto tutaj wyjaśnić różnice między wyżej wymienionymi terminami:

- olejki eteryczne to mieszaniny lotnych substancji (zapachowych i biologicznie czynnych) otrzymywanych przez destylację surowca roślinnego z para wodną lub przez wyciskanie (np. skórki owoców cytrusowych). Takie produkty nie mogą zawierać żadnych innych składników niż te, które pochodzą z surowca. Podobne składniki można otrzymać metodą podwójnej ekstrakcji (rozpuszczalnikiem organicznym niepolarnym i po jego usunięciu z otrzymanego konkretnego rozpuszczalnikiem polarnym - najczęściej etanolem), która daje produkt zwany absolutem. Ten zazwyczaj zawiera resztki rozpuszczalników używanych w procesie, a często w celu poprawienia konsystencji dodany na końcu procesu rozpuszczalnik organiczny.
- ekstraktem najpowszechniej nazywa się produkt otrzymany poprzez wymywanie pożądaných składników z surowca roślinnego przy pomocy rozpuszczalnika, na ogół organicznego, a następnie usunięciu rozpuszczalnika. W niektórych przypadkach dla uzyskania odpowiedniej konsystencji pozostawia się część rozpuszczalnika. Konsystencja zależy od charakteru ekstrahowanych składników (i ilości pozostawionego rozpuszczalnika) może być płynna, półpłynna lub stała (ekstrakty suche).
- wyciągi natomiast to ekstrakty, w których pozostawiono cały lub większość rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji. Najczęściej dotyczy to ekstraktów wodnych, alkoholowych lub alkoholowo-wodnych, ale także glicerynowych, glikolowych, olejowych.

Przy otrzymywaniu ekstraktów roślinnych należy brać pod uwagę takie cechy jak: biodostępność, równoważność biologiczna, preparaty równoważne pod względem farmaceutycznym i preparaty alternatywne pod względem farmaceutycznym. Komisja ds. produktów leczniczych prawnie zastrzeżonych (*Committee for Proprietary Medicinal Products - CPMP*) definiuje te pojęcia następująco:

- dostępność biologiczna – ilość i szybkość, z jakimi substancja lecznicza lub jej część wchłania się z określonej postaci leku i dociera do miejsca działania,
- biodostępność – ilość i szybkość z jaką substancja lecznicza dociera do krążenia ogólnego po uwolnieniu z określonej postaci leku w miejscu podania,
- równoważność biologiczna - dwa preparaty są równoważne pod względem biologicznym, jeżeli są równoważne lub alternatywne pod względem farmaceutycznym i wykazują porównywalną biodostępność, po podaniu w tych samych dawkach molowych wywierają takie same działania pod względem skuteczności i bezpieczeństwa,
- preparaty równoważne pod względem farmaceutycznym - zawierają tę samą ilość substancji w takich samych postaciach leku,
- preparaty alternatywne pod względem farmaceutycznym - zawierają te same substancje lecznicze, ale w różnych modyfikacjach chemicznych (sól, ester, kompleks).

2.1. Podział substancji ekstrahowanych

Substancje ekstrahowane podzielić można na substancje czynne i towarzyszące. Główne substancje czynne są całkowicie lub w przeważającej części odpowiedzialne za działanie terapeutyczne natomiast substancje towarzyszące można podzielić na substancje o działaniu niepożądanym i materiały balastowe. Pierwsze z nich mogą wzmacniać lub osłabiać działanie substancji ekstrakcyjnej natomiast materiały balastowe są nieaktywne farmakologicznie, a ich obecność jest zwykle niepożądana. Chodzi tutaj na przykład o cukier, kwasy roślinne i sole mineralne, przy czym rodzaj substancji balastowych zależy od tego, z jakiej części rośliny sporządzony jest preparat i od stosowanego rozpuszczalnika do ekstrakcji.

2.2. Wpływ roślinnych substancji towarzyszących na uwalnianie i wchłanianie substancji czynnych

Wystąpienie różnic w działaniu między wyizolowanym związkiem a substancją czynną może powodować złożony skład wyciągów roślinnych. Przyczyny tego mogą być następujące:

- własne działanie farmakologiczne substancji towarzyszących,
- zmiana właściwości biofarmaceutycznych substancji leczniczej, wywołaną przez substancje towarzyszące,
- działanie własne i dodatkowo zmiany właściwości biofarmaceutycznych głównej substancji czynnej.

Roślinne substancje towarzyszące mogą zmieniać właściwości fizykochemiczne substancji czynnej i tym samym wpływać na uwalnianie i wchłanianie substancji czynnej z preparatu farmaceutycznego. W ten sposób nie zmienia się jego działanie, a jedynie czas wystąpienia, trwania i intensywność działania. Znane i możliwe są następujące mechanizmy wpływu roślinnych substancji towarzyszących na wchłanianie substancji czynnych:

- zwiększenie stężenia substancji leczniczej w miejscu wchłaniania,
- zwiększenie lipofilności substancji leczniczej przez tworzenie kompleksów,
- zwiększenie przepuszczalności błony.

Roślinne substancje towarzyszące nie zawsze poprawiają właściwości biofarmaceutyczne substancji leczniczych. Liczne barwniki roślinne mogą tworzyć na przykład z substancjami leczniczymi słabo rozpuszczalne kompleksy, które mają mniejszą szybkość dyfuzji niż czyste substancje czynne. Okazuje się, że skład wyciągu może mieć decydujący wpływ na właściwości biofarmaceutyczne.

3. Ocena roślinnych preparatów kosmetycznych

Przy ocenie preparatów roślinnych należy brać pod uwagę porównywalną jakość farmaceutyczną, którą można uzyskać wówczas gdy są porównywalne: jakość substancji macierzystej, rodzaj i stężenie rozpuszczalnika, metoda ekstrakcji oraz sporządzenie wyciągu. Dlatego dwa wyciągi roślinne będą równorzędne, jeśli jakość substancji aktywnej, rozpuszczalnik i sposób przyrządzenia będą identyczne. Jednak w praktyce okazuje się często, że niektóre etapy otrzymywania preparatu, np.: temperatura, oddzielenie rozpuszczalnika nie są znane. Porównywalne pod względem farmakologicznym wyciągi muszą być podobne w zakresie jakościowym i ilościowym.

Jakość stosowanego preparatu ma ogromne znaczenie dla uniknięcia działań niepożądanych. Poza stwierdzeniem identyczności dwóch preparatów trzeba mieć jeszcze pewność, że nie zawierają niedozwolonych zanieczyszczeń (pestycydy, metale ciężkie, jak ołów, kadm, rtęć, zanieczyszczenia mikrobiologiczne). Należy również określić pozostałości rozpuszczalnika w wyciągu suchym. Do oceny preparatów roślinnych konieczna jest znajomość następujących danych:

- nazwa preparatu,
- ilość preparatu,
- zawartość substancji czynnej w wyciągu, przy podaniu rozpiętości,
- rodzaj i stężenie środka ekstrakcji.

3.1. Równoważność dwóch preparatów roślinnych

Preparat roślinny jest równoważny przebadanemu innemu preparatowi roślinnemu, jeżeli pojedyncze substancje czynne zawarte są w obu preparatach w tej samej ilości (określony zakres zmienności), a substancje towarzyszące, które mogłyby mieć wpływ na wchłanianie substancji aktywnej, występują w preparacie również w porównywalnych ilościach. Należy zatem ustalić jaki zakres zmienności można zaakceptować, tak aby nie wystąpiły zmiany skuteczności działania.

Warto wspomnieć tutaj o procesie suszenia preparatów roślinnych, bowiem w swoich badaniach posługiwać się będą suszonymi roślinami leczniczymi.

Zbiór surowca jest momentem, w którym przerwane zostają normalne procesy życiowe rośliny wskutek czego dochodzi do widocznych zmian zewnętrznych. Postępująca podczas suszenia utrata wody prowadzi w konsekwencji do przesunięcia procesów fermentacyjnych w kierunku reakcji hydrolitycznych a dezorganizacja w obrębie komórki powoduje, że związki czynne i enzymy stykają się bezpośrednio. Oprócz tego na skutek wtargnięcia powietrza uwielokrotniają się procesy utlenienia. Są to ogólne zjawiska towarzyszące i związane trwale z suszeniem roślin, których przebieg można jednak regulować.

Jeżeli chodzi o sposoby suszenia to najstarszym i najtańszym jest suszenie naturalne, związane z porą roku i przebiegające w temperaturze otoczenia. Zastosowanie wyższej temperatury opiera się na zasadzie fizycznej, że powietrze proporcjonalnie do wzrostu temperatury zdolne jest wchłonać większą ilość wilgoci. Z zależności tej wynika, że podwyższenie temperatury prowadzi do skrócenia czasu suszenia. Dane literaturowe jednak mówią, że w zakresie temperatur 30-45°C wzrasta aktywność enzymów i zmniejsza się ilość lotnych komponentów, np.: olejków eterycznych. W przypadku związków nielotnych i nietermolabilnych suszenie w podwyższonej temperaturze jest jak najbardziej wskazane.

Sztuczne suszenie w porównaniu z naturalnym ma tę zaletę, że nie jest związane z porą roku i warunkami klimatycznymi.

3.2. Aktywne substancje roślinne w kosmetyce pielęgnacyjnej

Dwie najszybciej rozwijające się dziedziny stosowania roślinnych substancji aktywnych w nowoczesnej kosmetologii to ekstrakty roślinne oparte na zasadach fitoterapii i olejki eteryczne w aromaterapii.

Według danych z końca lat 90-tych ubiegłego wieku na rynku amerykańskim znajdowało się ponad 15000 produktów kosmetycznych, w których substancjami czynnymi były ekstrakty roślinne (według rejestrów *Food and Drug Association* z 1998 r.). Zawierały one blisko 200 różnych ekstraktów. Analiza tego zestawienia wykazuje ogromne bogactwo substancji roślinnych używanych w kosmetykach. Generalnie można powiedzieć, że roślinne substancje biologicznie czynne spełniają w kosmetykach następujące funkcje:

- są nośnikami składników odżywczych i niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania skóry (np.: tłuszcze, fosfolipidy, witaminy, minerały, mikroelementy, przeciwutleniacze),
- stymulują funkcje skóry (np.: krążenie płynów ustrojowych, usuwanie toksyn i wolnych rodników, złuszczenie naskórka, nawilżanie, dotlenianie),
- łagodzą lub likwidują schorzenia i dolegliwości skóry (np.: infekcje, podrażnienia, alergię, poparzenia),

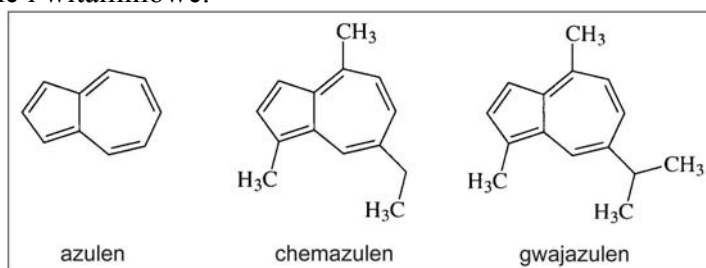
- poprawiają wygląd skóry (np.: wygładzanie, zmniejszanie zmarszczek, ujędrnianie, zmiana barwy-rozjaśnianie, zabarwienie, przyciemnianie),
- wpływają na stan psychiczny, zarówno pośrednio poprzez poprawienie wyglądu, a tym samym samopoczucia, jak i bezpośrednio, głównie przez oddziaływanie na zmysł węchu, ale także przez działanie substancji aktywnych wprowadzanych przez skórę.

3.3. Właściwości farmakologiczne, składniki i zastosowanie liści i olejków: melisy, mięty, rumianku, szalwi i krwawnika

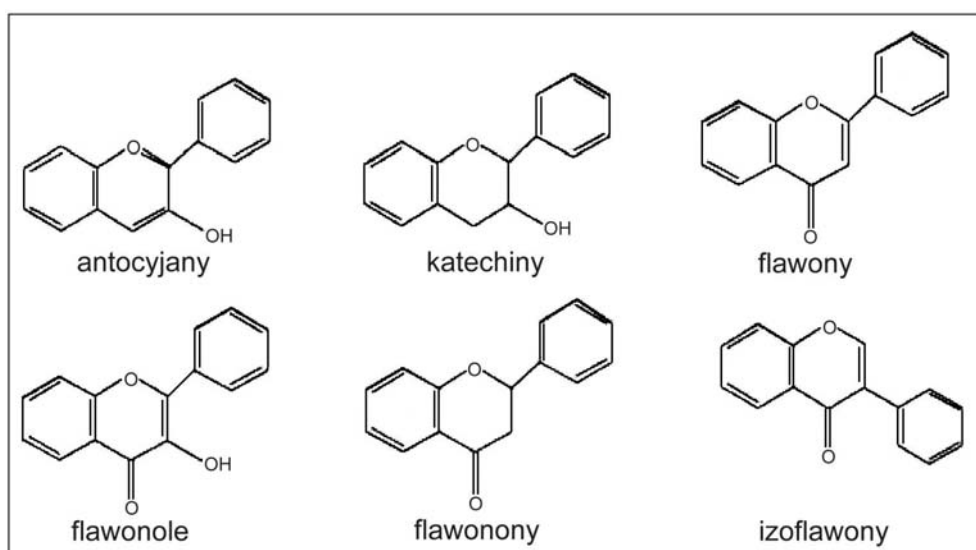
Tak jak w medycynie, zioła mają zastosowanie w kosmetyce pielęgnacyjnej pod postacią masek, kataplazmów, naparzeń, okładów, składników płynów do twarzy i włosów, kremów oraz maści. Skuteczność działania ziół oparta jest na synergizmie, tzn. współdziałaniu i wzmacnianiu jednych składników obecnością drugich.

Organizm każdej rośliny składa się z wielu związków chemicznych często o skomplikowanej budowie. W związku z procesami przemiany materii zachodzącymi w roślinie powstają w niej węglowodany, węglowodory, białka, tłuszcze i inne składniki potrzebne roślinie do życia. Różnorodność związków organicznych tworzących się w żywej roślinie jest wielka. Pewna część tych związków występuje w postaci niezmienionej również w surowcu zielarskim. Niektóre z nich są korzystne dla organizmu ludzkiego, inne natomiast nie. Związki te określa się mianem substancji czynnych, ich działanie na ustrój uzależnione jest od budowy chemicznej.

Do głównych składników zawartych w ziołach stosowanych w kosmetyce należą: azuleny (rysunek 1), związki krzemu, pektyny, saponiny, związki flawonowe (rysunek 2), garbnikowe, substancje estrogenne i witaminowe.



Rys. 7. Przedstawiciele azulenów.



Rys. 8. Podstawowe elementy strukturalne sześciu grup flawonoidów.

Tabela 1. Charakterystyka wybranych składników ziół.

Składniki ziół	Związki	Działanie	Zastosowanie w kosmetyce
Azulenowy	- dwupierścieniowe i półterpenowe węglowodory, wchodzi w skład niektórych olejków lotnych	- w naparach i maskach: właściwości przeciwzapalne i przeciwalergiczne (chamazulen: hamuje aktywną histaminę i utrudnia jej uwalnianie (krwawnik, piołun, rumianek).	- surowce azulenowe (rumianek, krwawnik): składniki masek ziółowych, napary do przemywania skóry w celach dezynfekcyjnych i łagodzących, - wyciąg z rumianku jest składnikiem płynów, mleczek, kremów, szamponów, past, eliksirów do ust, - wyciągi azulenowe są zalecane do przemywania i okładów przy trudno gojących się ranach po oparzeniach promieniami UV, leczeniu stanów zapalnych jamy ustnej i gardła oraz jako środek napotny.
Witamina PP (kwas nikotynowy, niacyna)	- syntetyzowane głównie przez świat roślinny i zwierzęcy; dostarczane organizmowi ludzkiemu z zewnątrz.	- niacyna wpływa na przemianę wodną w skórze, na proces utleniania, rozszerza naczynia krwionośne, ma działanie światłoodczulające.	- witaminę PP zawierają m.in. dzika róża, rumianek, szalwia lekarska, zalecana na rumień słoneczny, trądzik różowaty, fotodermatozę.
Cholina (zasada azotowa)	- strukturalny składnik tkanek roślinnych i zwierzęcych; wchodzi w skład fosfolipidów i neurohormonu acetylocholino.	- do stosowania w schorzeniach naczyń krwionośnych i wątroby.	- cholinę zawierają min. bez czarny, rumianek.
Związki flawonowe	- flawonoidy to pochodne chromonu, w ich cząsteczce występuje tlen wskazujący na właściwości zasadowe, - najczęściej spotykane w świecie roślinnym są flawonole i flawonony, - najbardziej znane flawonoidy to: rutyna, hesperydyna, kwercetyna.	- zwiększają odporność ścian kapilarów, - dodatkowo wpływają na pracę mięśnia sercowego, - działają przeciwzapalnie i przeciwalergicznie, moczopędnie, - regenerują tkanki uszkodzone na skutek nadmiernego nasłonecznienia.	- rutynę zawierają m.in. bez czarny, świetlik lekarski, pączki topoli.
Garbniki	- występują w soku komórkowym, - znaczenie lecznicze ma grupa garbników hydrolizujących, tzw. tanoidów (są to estry fenolokwasów z alkoholami, cukrami lub heterozydami).	- działają miejscowo słabo znieczulająco, przeciwzapalnie i przeciwobrzękowo.	- garbniki są składnikami kremów na oparzenia, zranienia, maści na opryszczki, - z surowców garbnikowych sporządza się napary, odwary lub nalewki, - do przemywania skóry po oczyszczeniu mechanicznym, przy łojotoku, trądziku, stanach zapalnych skóry, do kąpieli, okładów. - wyciągi z ziół są składnikami płynów do włosów, twarzy, płynów przeciwpotowych oraz masek ziółowych.

Uzupełnieniem informacji przedstawionej powyżej (Tabela 1) będzie krótkie omówienie wybranych ziół leczniczych, a także ich skład chemiczny, zastosowanie oraz działanie.



Rys. 9. Krwawnik pospolity.

Surowiec: ziele (*Herba Millefolii*) oraz kwiaty (*Flos Millefolii*),

Zawiera: ciało czynne - olejek barwy niebieskiej zawierający chamazulen, ok. 20% alkoholu, kwas octowy, ślady eugenolu; zawiera również garbniki, związki śluzowe i żywiczne, sole mineralne, glikozyd achilleinę mający właściwości zwiększania krzepliwości krwi,

Działanie: bakteriobójcze, hamujące krwawienia, przeciwzapalne, gojące,

Zastosowanie: do okładów i przemywań przy trądziku, łojotoku i stanach ropnych skóry; jako składnik maski ziołowej.



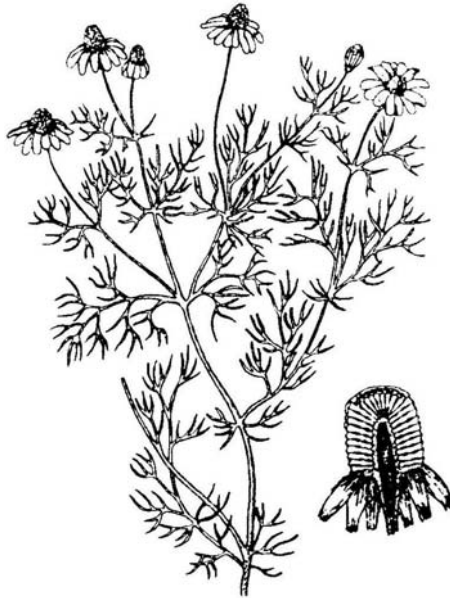
Rys. 10. Mięta pieprzowa.

Surowiec: liście mięty (*Folium Menthae piperitae*),

Zawiera: ok. 2% garbników, saponiny, związki żywiczne i pektynowe, 9-25% mentolu i pinenu, związki terpenowe, neomentol,

Działanie: mentol - silnie pobudza zakończenia nerwów przewodzących bodźce zimne, daje to uczucie chłodu. Lekko podrażnia nerwy czuciowe, przez co działa znieczulająco, antyseptycznie,

Zastosowanie: zewnętrznie- przy kontuzjach, wykwitach skórnych, nerwobólach, zapaleniach dziąseł, składnik masek, naparów do przemywania.



Rys. 11. Rumianek pospolity.

Surowiec: koszyczki rumianku (*anthodium Chamomillae vulgaris*),

Zawiera: azulen, kwasy organiczne, garbniki, sole mineralne (min. potas, mangan), witaminę C, fitosterole, kwas nikotynowy,

Działanie: przeciwzapalne (azulen), zwnęża naczynia włosowate, uśmierza nerwobóle,

Zastosowanie: zewnętrznie - przy stanach zapalnych i ropnych skóry, oczu, gardła, egzemach, oparzeniach, odmrożeniach, łupieżu, łojotoku. Jako składnik masek lub napar, oraz jako roztwór wyciągu (2-5%) z rumianku, pod nazwą azulan.



Rys. 12. Szałwia lekarska.

Surowiec: liście (*Folium Salviae*), ziele (*Herba Salviae*),

Zawiera: garbniki, śluz, żywice, kwasy organiczne, min. szczawioowy, jabłkowy, witaminę PP, związek bakteriostatyczny, kamforę, do 10% soli mineralnych,

Działanie: ściągające, antyseptyczne, szalwia pobudza czynności skóry i krążenia, ma wpływ na układ nerwowy,

Zastosowanie: zewnętrznie- przy odmrożeniach, oparzeniach, łupieżu, wypadaniu włosów, stłuczeniach, do przemywania przy skórze łojotokowej, do kąpieli i okładów.



Rys. 13. Melisa lekarska.

Surowiec: liście i ulistnione pędy

Zawiera: aldehydy (cytral i cytronelal), linalol, geraniol i inne alkohole, związki triterpenowe (kwas ursolowy, oleanowy), fenolokwasy, głównie kawowy oraz garbniki,

Działanie: uspokajające, przeciwskurczowe, przeciwzapalne oraz przeciwbakteryjne,

Zastosowanie: mieszanki ziołowe w stanach ogólnego pobudzenia nerwowego, zaburzeniach rytmu serca, zmianach ciśnienia krwi, w kremach jako składnik kojący i łagodzący.

3.4. Skład chemiczny i parametry fizykochemiczne olejków: melisy, mięty, rumianku i szalwii

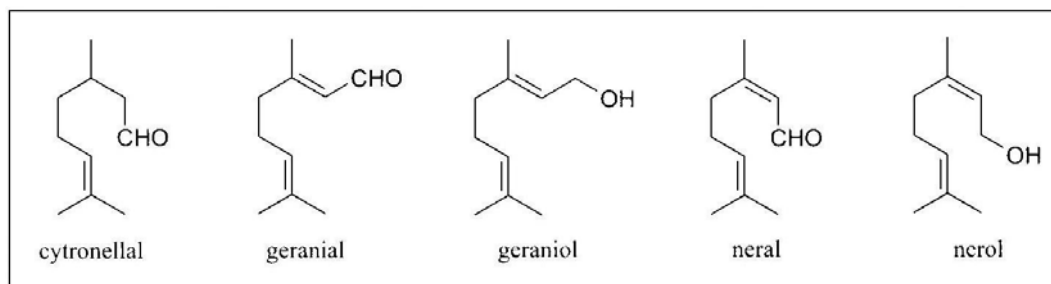
Olejek melisowy (ang. *Melissa oil*)

Najważniejszym składnikiem biologicznie czynnym melisy jest olejek eteryczny występujący w gruczołach olejkowych liści. Zawartość olejku w świeżym ziele wynosi zaledwie 0,01-0,10%, a w ziele wysuszonym 0,1-0,3%.

Tabela 2. Parametry fizykochemiczne olejku melisowego.

Parametr	Hiszpania	Włochy	Rosja	USA
Gęstość d_{20} (g/cm ³)	0,891	0,902	0,896	0,963
Skręcalność α_D^{20}	+2°8'	-7°48'	-30°5'	-10°6'
Współczynnik refrakcji n_D^{20}	1,470	–	1,489	1,499
Liczba kwasowa	2,2	1,2	3,7	9,3
Liczba estrowa	27	43	12	25
Zawartość aldehydów (jako cytral, %)	42	32	–	17

Historia badań nad składem olejku melisowego sięga początku XX stulecia; kiedy zidentyfikowano jego główne składniki: cytronelal o zapachu ziołowym z nutą zieloną, cytrusową, oraz cytral o intensywnym, cytrynowym zapachu z nutą zieloną, gorzką, będący mieszaniną izomerycznych aldehydów geranialu i neralu. W latach 70-tych, wraz z rozwojem nowoczesnych metod analizy wykryto nowe związki – węglowodory seskwiterpenowe i alkohole terpenowe tj. linalol, nerol i geraniol.



Rys. 14. Główne składniki olejku melisowego.

Olejek mięty pieprzowej (*Oleum Menthae piperitae*):

Olejek mięty pieprzowej zaliczany jest do grupy najcenniejszych olejków eterycznych wpisanych od dawna do farmakopei całego świata. Znanych jest kilka rodzajów olejków miętowych różniących się składem chemicznym, pochodzeniem, właściwościami farmakologicznymi. Do najważniejszych zalicza się olejek mięty pieprzowej, mięty polnej i mięty kędzierzawej. Olejki te są otrzymywane przez destylację z parą wodną ziela lub liści.

Skład chemiczny olejków miętowych jest bardzo zróżnicowany. Ze względu na zawartość różnych składników wyróżnia się „rasy chemiczne” (chemotypy) bogate w następujące związki:

- mentol, menton, izomenton,
- geraniol i jego octan,
- linalol i jego octan,
- karwon lub dihydrokarwon,
- piperytenon lub piperyton,
- epitenki piperytenonu,
- mentofuran,
- pulegon lub izopulegon,
- pulegon, menton i izomenton.

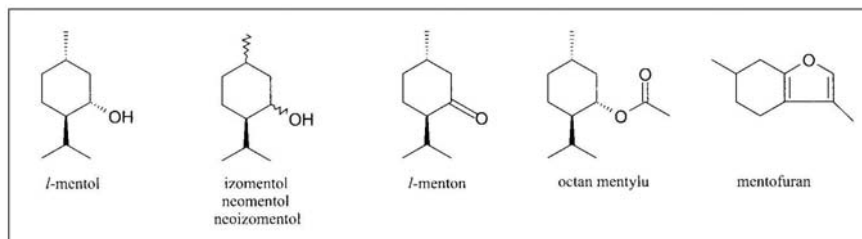
Tabela 3. Parametry fizykochemiczne olejków miętowych.

Parametr	Polska	Bułgaria	Chiny	Brazylia	USA
Gęstość d_{20} (g/cm ³)	0,985-0,910	0,900-0,910	0,895-0,910	0,876-0,898	0,903-0,912
Skręcalność α_D^{20}	-18° do -34°	-16° do -28°	-30° do -38°	-29° do -42°	-17° do -28°
Wsp. refrakcji n_D^{20}	1,458-1,470	1,460-1,466	1,460-1,471	1,457-1,469	1,460-1,464
Zaw. mentolu (%)	>50	>50	80-87	65-89	33-46
Zaw. estrów mentylu (%)	>12	>4	–	–	14-29
Zaw. mentonu (%)	–	30	9-12	–	19-32

Charakterystyka głównych składników olejku miętowego

- l-Mentol – cykliczny, nasycony, monoterpenowy alkohol, w stanie czystym występujący w postaci bezbarwnych kryształków w temperaturze topnienia 43-44°C. Jako jedyny z izomerów mentolu daje chłodząco-znieczulający efekt po naniesieniu na skórę. Charakteryzuje się świeżym, orzeźwiającym, miętowym zapachem.
- l-Menton- cykliczny, monoterpenowy keton, ciecz, charakteryzuje się miętowym, odświeżającym zapachem z ziołowo-przyprawową, słodką nutą.

Publikacje dotyczące składu chemicznego olejków eterycznych mięt uprawnych są bardzo bogate. Dotychczas zidentyfikowano ok. 150 składników. Głównymi są: l-mentol (20-80%), l-menton (15-45%), octan mentylu (1-30%), mentofuran (1-8%), ponadto w mniejszych ilościach występują stereoizomery mentonu i mentolu – izomenton, neomentol, izomentol, neoizomentol oraz ich octany.



Rys. 15. Główne składniki olejku mięty pieprzowej.

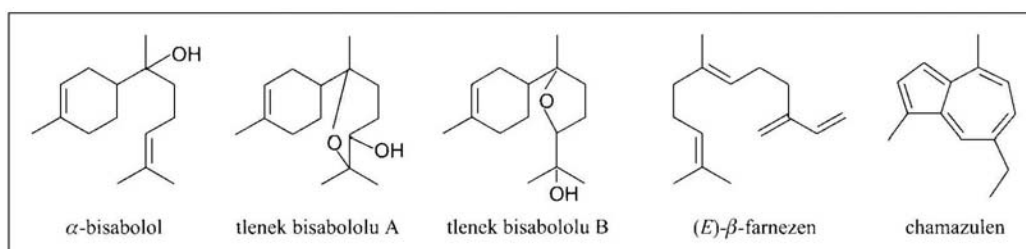
Olejek rumianku pospolitego (ang. *blue chamomile oil*):

Olejek rumiankowy jest ciemnoniebieską, lepłą cieczą o intensywnym, charakterystycznym, gorzkim zapachu i gorzkim smaku. Przy dostępie powietrza zmienia barwę na zieloną, następnie na brązową. W temperaturze poniżej 15°C krystalizuje, a w temperaturze 0°C przyjmuje niekiedy postać stałą.

Tabela 4. Parametry fizykochemiczne olejku rumianku pospolitego.

Parametr	Niemcy	Węgry
Gęstość d_{20} (g/cm ³)	0,933-0,946	0,912
Skręcalność α_D^{20}	–	–
Współczynnik refrakcji n_D^{20}	–	–
Liczba kwasowa	18,7-31,7	35
Liczba estrowa	1,9-12,1	7,0

Pierwszym krokiem na drodze do poznania składu chemicznego olejku rumiankowego było wyizolowanie w 1863 roku przez chemika francuskiego Piesse niebieskiej substancji nazwanej azulenem. W roku 1951 Sorm wykrył w olejku α -bisabolol, wyizolował tlenek α -bisabololu A i tlenek α -bisabololu B oraz nieznaczne ilości krystalicznego tlenku α -bisabololu C [9]. Obecnie w olejku rumiankowym zidentyfikowano ponad 30 składników. Dominującymi są: α -bisabolol (1-60%), tlenek α -bisabololu A (2-60%), tlenek α -bisabololu B (3-50%), chamazulen (2-25%), tlenek α -bisabolonu A (0,4-12%) i inne.



Rys. 16. Główne składniki olejku rumiankowego.

Rumianek jest rośliną wykazującą bardzo dużą zmienność składu chemicznego olejku. Zawartość tlenków bisabololu A i B oraz tlenku bisabolonu związana jest z pochodzeniem surowca. Na tej podstawie rumianek można zaliczyć do kilku chemotypów:

- chemotyp A – w olejku dominuje tlenek α -bisabololu A,
- chemotyp B – w olejku dominuje tlenek α -bisabololu B,
- chemotyp C – olejek zawiera do 50% α -bisabololu,
- chemotyp tlenku bisabolonu A- w olejku dominuje tlenek bisabolonu A,
- chemotyp D - olejek zawiera równe ilości α -bisabololu i jego tlenków,
- chemotyp ubogi w matrycę.

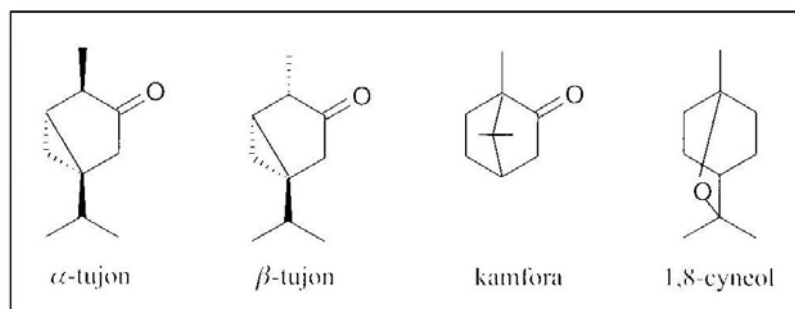
Olejek szalwii lekarskiej (ang. *sage oil*):

Olejek otrzymywany jest z liści lub ziela szalwii lekarskiej. Destylowany olejek szalwiowy otrzymano po raz pierwszy w 1580 roku. W Polsce niewielką ilość olejku szalwiowego produkują okresowo Zakłady Zielarskie Herbapol.

Tabela 5. Parametry fizykochemiczne olejku szalwiowego.

Parametr	Dalmacja	USA	Polska
Gęstość d_{20} (g/cm ³)	0,915-0,927	0,922-0,926	0,906-0,928
Skręcalność α_D^{20}	+4°0' do +28°56'	+4°28' do +4°56'	+2° do +20°
Współczynnik refrakcji n_D^{20}	1,457-1,468	1,463-1,469	1,455-1,475
Zawartość estrów (jako octan bornylu, %)	1,6-4,9	3,3-6	–
Zawartość alkoholi (%)	6,9-16	13	–
Zawartość ketonów (jako tujon, %)	22-61,2	35,4-46,7	–

Ponad 100 lat temu wykryto w olejku szalwiowym α -pinen, cyneol, α - i β -tujon, borneol i kamforę. W latach 60-tych oprócz znanych wcześniej wykryto m.in. salwen, β -pinen, α -tujen, mircen, limonen, linalol, octan linalilu i bornylu, karwon oraz węglowodory seskwiterpenowe: farnezen, humulen i inne.



Rys. 17. Główne składniki olejku szalwii lekarskiej.

3.5. Związki terpenowe jako jedne z podstawowych składników ziół stosowanych w lecznictwie i kosmetyce

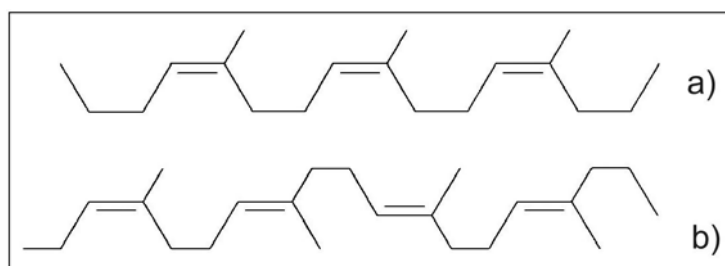
Terpenami nazywamy naturalne węglowodory pochodzenia głównie roślinnego o ogólnym wzorze $(C_5H_8)_n$, będące oligomerami izoprenu (2-metylobuta-1,3-dienu).

W zależności od stopnia polimeryzacji n (n – liczba jednostek izoprenowych), wyróżnia się (Tabela 6, Rys. 10):

- monoterpeny (terpeny), $C_{10}H_{16}$, $n=2$,
- seskwiterpeny, $C_{15}H_{24}$, $n=3$,
- diterpeny, $C_{20}H_{32}$, $n=4$,
- sesterterpeny, $C_{25}H_{40}$, $n=5$,
- triterpeny, $C_{30}H_{48}$, $n=6$,
- tetraterpeny, $C_{40}H_{64}$, $n=8$,
- politerpeny, $n>8$.

Tabela 6. Klasyfikacja terpenów.

Liczba atomów węgla	Liczba jednostek izoprenowych	Klasyfikacja	Grupa związków
10	2	monoterpen	
15	3	seskwiterpen	
20	4	diterpen	kwasy żywiczne
25	5	sesterterpen	
30	6	triterpen	steroidy
40	8	tetraterpen	karotenoidy

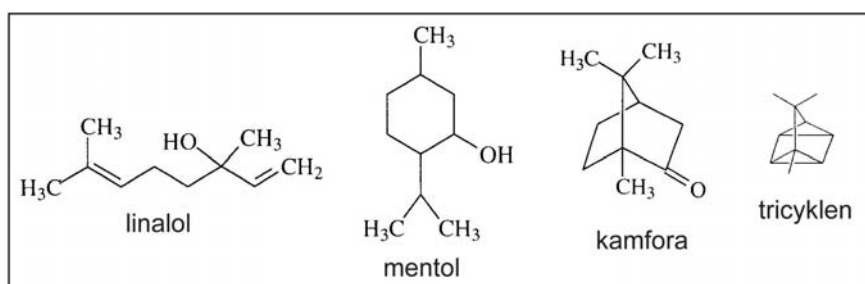


Rys. 18. Przedstawiciele poliizoprenów (politerpenów): a) kauczuk, b) gutaperka.

Pojęciem terpenoidów obejmuje się pochodne terpenów zawierające dodatkowe grupy funkcyjne, np. hydroksylowe, karbonylowe, karboksylowe czy nadtlenkowe.

Monoterpeny - to grupa lotnych związków terpenoidowych, występująca głównie w olejkach lotnych. Pod względem struktury cząsteczek monoterpeny można podzielić na:

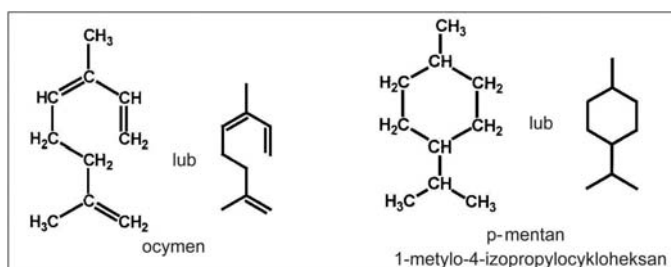
- monoterpeny acykliczne (np. linalol),
- monoterpeny monocykliczne (np. mentol),
- monoterpeny dicykliczne (np. kamfora),
- monoterpeny tricykliczne (np. tricyklen).



Rys. 19. Przedstawiciele monoterpenów.

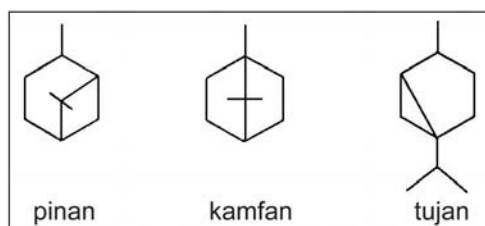
Monoterpeny są związkami ciekłymi lub stałymi o silnym zapachu, są lotne z parą wodną i dlatego wchodzi w skład olejków eterycznych destylowanych z roślin. Oznaczenie zawartości niektórych związków terpenowych w olejkach eterycznych jest jednym z elementów badania ich wartości. Monoterpeny mają różne właściwości farmakologiczne, zazwyczaj zbliżone do właściwości olejków eterycznych, w których monoterpeny występują jako związki dominujące. Najczęstsze zastosowanie w postaci czystych związków w preparatach, w formach galenowych i recepturowych, mają następujące monoterpeny: kamfora, mentol, cyneol. Liczne terpeny mają zastosowanie jako środki aromatyzujące, m.in. limonen, linalol, geraniol.

Terpeny acykliczne - to związki stosunkowo nietrwałe, łatwo polimeryzujące np. ocymen.
Terpeny monocykliczne - to pochodne *p*-mentanu, również łatwo ulegają utlenieniu i polimeryzacji. Ocymen, płynny węglowodór, występuje m.in. w olejkach eterycznych ziela bazylii.



Rys. 20. Przedstawiciele terpenów acyklicznych i monocyklicznych.

Terpeny dicykliczne, których podstawowe struktury cząsteczek są następujące.



Rys. 21. Przedstawiciele terpenów dicyklicznych.

Seskwiterpeny - to grupa związków naturalnych obejmująca liczne węglowodory o wzorze ogólnym $C_{15}H_{24}$, tj. o cząsteczce o połowę większej niż monoterpeny, oraz ich pochodne tlenowe: alkohole, ketony, aldehydy, kwasy oraz laktony. Seskwiterpeny są oleistymi cieczami lub substancjami stałymi. Większość z nich jest trudno lotna lub nielotna. Liczne terpeny mają zastosowanie jako środki aromatyzujące lub kosmetyczne, m.in. limonen, linalol, geraniol, cytral.

Diterpeny - są to związki biogenetycznej grupy izoprenoidowej o zasadniczym wzorze sumarycznym $C_{20}H_{32}$, odpowiadającym połączeniu czterech pięciowęglowych jednostek izoprenu. W ostatnim czasie poznano wiele związków tej grupy, tak że ogółem jest znanych ponad 800 substancji diterpenowych o ustalonej strukturze. Liczne diterpeny spotyka się w żywicach iglastych.

Można powiedzieć, że zarówno monoterpeny jak i monoterpenoidy są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie, najczęściej w olejkach eterycznych. Znanych jest ponad 1700 roślin wytwarzających lotne, zwykle przyjemnie pachnące kompozycje zapachowe, które noszą nazwę olejków eterycznych. Jak już wcześniej wspomniano składnikami olejków są także inne związki chemiczne.

4. Symulacja procesu destylacji olejków eterycznych z zastosowaniem pakietu CHEMCAD

Budowa każdej nowej instalacji technologicznej poprzedzona musi być pracami projektowymi wykonanymi na podstawie stosownych obliczeń procesowych. Obliczenia te, mogą być wykonane w sposób klasyczny tj. za pomocą manualnych obliczeń inżynierskich lub też, przy wykorzystaniu specjalistycznego oprogramowania komputerowego. Jednym z takich programów komputerowych jest program ChemCAD™ firmy Chemstations Inc. (USA). Pakiet programów CHEMCAD firmy Chemstations Inc. należy do nowoczesnych narzędzi stosowanych w Komputerowo Wspomaganej Inżynierii Procesowej (ang. *Computer Aided Chemical Engineering* - CACHÉ) zwanych symulatorami procesów przemysłowych. Poza CHEMCAD-em do popularniejszych pakietów w inżynierii chemicznej należą Aspen, Hysys i ProVision. Niekiedy owe pakiety programowe zwane są w języku polskim (niezbyt fortunnie) symulatorami „flowsheetingowymi”, choć bardziej poprawnie powinno się je nazywać symulatorami procesowymi.

CHEMCAD należy do programów typu CAD (*Computer-Aided Design*) stosowanych szeroko przy projektowaniu. Poza CHEMCAD-em znanych jest szereg innych programów typu CAD jak AutoCAD, DesignCad czy ArchiCad. Poza grupą programów CAD znane są programy typu CAE (*Computer-Aided Engineering*) oraz CAM (*Computer-Aided Manufacturing*). Wszystkie one pozwalają projektantom, inżynierom i technikom projektować, dokumentować i realizować technologie szybciej i dokładniej, często przy jednoczesnym wykorzystaniu wewnętrznej sieci komputerowej przedsiębiorstwa.

CHEMCAD w wersji 5.x jest programem pracującym pod kontrolą systemu operacyjnego Windows firmy Microsoft, co czyni go intuicyjnym i przyjaznym w użytkowaniu a także kompatybilnym z innymi popularnymi aplikacjami pracującymi pod kontrolą tego środowiska, na przykład pakietem Microsoft Office. Profesjonalne pakiety symulacyjne typu CHEMCAD służą do matematycznego modelowania pracy zarówno pojedynczych aparatów jak i symulacji złożonych procesów technologicznych stosowanych w przemyśle chemicznym, petrochemicznym, farmaceutycznym i w ochronie środowiska.

CHEMCAD składa się z 8 modułów (części) zarządzanych jednym programem. Każdy z modułów wymaga osobnej licencji. Obecnie w skład CHEMCAD-a wchodzi następujące moduły:

- CHEMCAD do symulacji układów w stanie równowagi, wyznaczania własności fizycznych, skalowania urządzeń, obliczania kosztorysów i obliczeń inżynierskich.
- CC-BATCH dla symulacji kolumn destylacyjnych pracujących w sposób okresowy.
- CC-ReACS dla symulacji reaktorów pracujących w sposób okresowy.
- CC-DCOLUMN dla dynamicznej symulacji kolumn destylacyjnych.
- CC-THERM dla dokładnej symulacji wymienników ciepła płaszczowych i typu „rura w rurze”.
- CC-PROPS do wyznaczania własności fizycznych i termodynamicznych związków oraz ich mieszanin.
- CC-LANPS do zarządzania produktami chemicznymi w sieci lokalnej.
- CC-POLYMERS do symulacji polimerowych systemów reakcyjnych.

Symulator procesowy CHEMCAD można stosować zarówno w odniesieniu do nieskomplikowanych procesów nieciągłych jak i do złożonych chemicznych procesów technologicznych pracujących w sposób ciągły. Firma Chemstations Inc. szacuje, że pakiet CHEMCAD używany jest w ponad 400 czołowych firmach światowych jako podstawowe oprogramowanie do symulacji procesowej, z czego co najmniej 90% odnawia corocznie prawo do jego użytkowania.

Obliczenia symulacyjne przy pomocy pakietu CHEMCAD można w szczególności prowadzić w celu rozwiązywania problemów związanych z takimi procesami i operacjami jak:

- Destylacja/Ekstrakcja (tryb ciągły i nieciągły)

- Reakcje (tryb ciągły i nieciągły)
- Procesy elektrolityczne
- Obliczenia własności termicznych i fizycznych
- Obliczenia równowag para/ciecz /ciecz
- Skalowanie aparatury
- Wymiana ciepła
- Obliczenia dot. ochrony środowiska
- Analiza ryzyka (bezpieczeństwa)
- Sporządzanie kosztorysów

Algorytm tworzenia symulacji w programie CHEMCAD

Kolejność wykonywania czynności podczas symulacji dowolnego procesu przy użyciu programu CHEMCAD w większości przypadków przedstawia się następująco:

- Rozpoczęcie zadania
- Wybór jednostek miar
- Tworzenie schematu układu
- Wybór substancji chemicznych
- Wybór opcji termodynamicznych
- Wprowadzenie danych strumieni zasilających
- Wprowadzenie parametrów aparatów
- Prowadzenie symulacji
- Przegląd wyników obliczeń
- Opracowanie raportu wyjściowego

Rektyfikacja

W praktyce przemysłowej procesy wyodrębniania składników z mieszaniny wieloskładnikowej prowadzi się metodą destylacji frakcjonowanej (rektyfikacji). Jest to proces destylacji kaskadowej (wielopoziomowej), w którym każdy stopień procesu jest zasilany produktem (destylatem) poprzedniego. Z technologicznego punktu widzenia rektyfikacja jest procesem jednostkowym, w którym mieszanina ciekła jest rozdzielana na frakcje o różnej (zwykle zbliżonej) lotności. Procesy destylacji z mieszanin wieloskładnikowych prowadzi się w kolumnach rektyfikacyjnych. Jednym z najprostszych sposobów rozdzielania mieszaniny wieloskładnikowej jest prowadzenie procesu w urządzeniu rektyfikacyjnym pracującym w sposób okresowy lub ciągły.

Rektyfikacja polega na przeciwnieprądowym zetknięciu się cieczy i par z jednoczesną wymianą masy i ciepła. W trakcie procesu podczas kontaktu unoszących się par ze spływającą cieczą z par wykropleni ulega mieszanina zubożona o składnik lotny z cieczy zaś odparowuje mieszanina wzbogacona o składnik lotny. Jednocześnie wydzielone ciepło kondensacji frakcji wykraplającej się z oparów wykorzystywane jest do odpędzenia frakcji odparowującej z cieczy. W konsekwencji tych procesów przechodzące przez kolumnę opary wzbogacają się w składnik najbardziej lotny, zaś ciecz spływająca w dół kolumny wzbogacana jest w składnik mniej lotny. Pary dochodzące do szczytu kolumny są skraplane. Warunkiem przeprowadzenia rektyfikacji jest zawracana części kondensatu z powrotem do kolumny. Oznacza to, że jedynie część kondensatu odbierana jest jako destylat. Zawracanie części kondensatu – tak zwanego odcieku - odgrywa w rektyfikacji kluczową rolę. Stosunek odcieku do destylatu - tak zwany powrót - w istotny sposób wpływa na parametry procesu. Zwiększenie powrotu z jednej strony zwiększa rozdzielczość kolumny, z drugiej zwiększa koszty procesu i może powodować trudności techniczne, np. zalanie kolumny.

Rektyfikację prowadzi się w kolumnach, które przez swoją konstrukcję spełniają rolę wielu kotłów umieszczonych jeden nad drugim. Kolumna rektyfikacyjna ma kształt stojącego walca. Faza ciekła przepływa przez nią grawitacyjnie z góry na dół, faza gazowa przemieszcza się od dołu do góry wskutek różnicy ciśnień. Wewnątrz, kolumna wyposażona jest bądź w półki o różnej konstrukcji bądź zawiera wypełnienie. Wypełnienie stanowią drobne elementy szklane

bądź metalowe - kulki, sprężynki, pocięte rurki. Konsekwencją różnic konstrukcyjnych w kolumnach półkowych i z wypełnieniem jest to, że w kolumnie półkowej zetknięcie faz odbywa się tylko na półkach, podczas gdy w kolumnie z wypełnieniem kontakt fazy ciekłej i gazowej zachodzi nieprzerwanie na całej długości kolumny. Oprócz kolumny zestaw do rektyfikacji obejmuje wyparkę gdzie następuje odparowanie cieczy oraz kondensator, w którym pary z kolumny ulegają skropleniu.

Kryterium podziału procesów rektyfikacyjnych na okresowe i ciągłe jest organizacja procesu. Rektyfikację okresową prowadzi się w sposób następujący: do kotła kolumny (wyparki) wprowadza się mieszaninę ciekłą, która po ogrzaniu do początkowej temperatury wrzenia zaczyna destylować. Z kondensatora na górze kolumny odbiera się kolejne frakcje o coraz wyższych temperaturach wrzenia. W ciągu całego procesu zarówno temperatura skraplania destylatu w kondensatorze jak i temperatura wrzenia mieszaniny znajdującej się w kotle stopniowo rosną. Następuje zatem stopniowe wydzielanie składników mieszaniny począwszy od najbardziej lotnych. Rektyfikacja okresowa pozwala na rozdzielenie wyjściowej mieszaniny ciekłej zwanej surówką na frakcje różniące się temperaturami kondensacji. Mogą to być czyste związki chemiczne jak również indywidualne fizykochemiczne takie jak azeotropy dwu- i wieloskładnikowe. Rektyfikacja ciągła polega na nieprzerwanym dozowaniu surówki na kolumnę w czasie trwania procesu przy równoczesnym odbiorze destylatu z kondensatora i cieczy wyczerpanej z kotła kolumny. Miejsce na kolumnie, na które doprowadza się surówkę nazywa się półką zasilaną. Część kolumny powyżej półki zasilanej to część wzmacniająca (wzbogacająca lub koncentrująca) gdyż pary zawierają tu więcej składnika lotniejszego niż surowiec. Część kolumny poniżej miejsca zasilania surówką nazywa się odpędzającą lub wyczerpującą ze względu na stopniowy ubytek składnika lotniejszego z obu faz. Wielkością określającą sprawność kolumny rektyfikacyjnej jest ilość półek teoretycznych jakie kolumna posiada. Półka teoretyczna jest to pojęcie abstrakcyjne, oznaczające miejsce w kolumnie, w którym podczas przepływu oparów i odcieku ustali się równowaga ciecz-para.

odbieralnika, który przez trójdrożny kurek i rurkę przepływową łączy się z kolumną destylacyjną tworząc zamknięty obieg wody. Kolumna destylacyjna o średnicy wewnętrznej 14 mm na wysokości 205 mm ponad szlifem zwęża się w rurkę o średnicy wewnętrznej 7 mm, długości 153 mm. Dalszy odcinek rurki długości 40 mm jest zagięty pod kątem 105° i opada pionowo w dół, przenikając do płaszcza chłodnicy, jako rurka kondensacyjna długości 145 mm i średnicy wewnętrznej 10 mm. Chłodnica ma 145 mm wysokości i 48 mm średnicy. W odległości 10 mm od podstawy płaszcza chłodnicy, z boku rurki kondensacyjnej jest wtopiona rurka o średnicy 5 mm, która niemal pod kątem prostym jest zagięta ku górze, przebiega równolegle do rurki kondensacyjnej i uchodzi otwarta na zewnątrz chłodnicy, rozszerzając się w górnej swej części do 15 mm. Rurka kondensacyjna przechodzi poniżej chłodnicy w część kalibrowaną, stanowiącą odbieralnik. Górna, szersza część odbieralnika długości 42 mm i średnicy wewnętrznej 10 mm o objętości użytkowej 2 ml jest opatrzona podziałką co 0,1 ml; dolna, zwężona część odbieralnika długości 142 mm i średnicy wewnętrznej 3 mm, poj. 1 ml jest skalibrowana co 0,01 ml. Rurka odbieralnika zakończona jest trójdrożnym kurkiem, który z jednej strony łączy się z rurką przepływową o średnicy wewnętrznej 3 mm, prowadzącą do kolumny destylacyjnej, a z drugiej strony ma krótką rurkę odpływową. Ujście rurki przepływowej znajduje się na wysokości 242 mm od podstawy aparatu, tj. 15 mm poniżej zwężenia kolumny destylacyjnej. Po zakończeniu oznaczenia resztki olejku usuwa się przepłukując aparat gorącą wodą, następnie etanolem (760 g/l) lub acetonem. Aparat należy umyć mieszaniną chromową.

Bezpośrednie oznaczanie olejku w surowcach (metoda I)

Odważyć masę surowca, w ilości i formie podanej w monografii szczegółowej, natychmiast umieścić w kolbie i zalać podaną objętością wody. Początkowo wlać połowę wody, a po wymieszaniu zawartości kolby spłukać surowiec ze ścianek pozostałą jej częścią. Kolbę połączyć z aparatem, napełnić odbieralnik wodą, włączyć chłodzenie i ogrzewać 3 h, licząc od chwili rozpoczęcia wrzenia zawartości kolby i przedestyłowania pierwszej kropli. Intensywność ogrzewania uregulować tak, aby do odbieralnika sphywało od 3 ml do 4 ml płynu na min. Po zakończeniu destylacji wyłączyć chłodzenie, a olejek sprowadzić na mikroskalę i po 30 min odczytać wynik. Odczytaną objętość olejku przeliczyć na 100 g surowca.

Zawartość procentową olejku (X) obliczano według wzoru:

$$X[\%] = \frac{ax100}{m} \quad (14)$$

gdzie: m – naważka próbki [g],
a – objętość olejku [cm³] (1 kreska mikroskali = 0,01 cm³).

Pośrednie oznaczanie olejku w surowcach przy użyciu ksylenu (metoda II)

Odważyć masę surowca, w ilości i formie podanej w monografii szczegółowej, natychmiast umieścić w kolbie i zalać podaną objętością wody jak w metodzie I. Odmierzyć do kolby 0,30 ml ksylenu. Kolbę połączyć z aparatem, napełnić odbieralnik wodą, włączyć chłodzenie i ogrzewać 3 h, licząc od chwili rozpoczęcia wrzenia zawartości kolby i przedestyłowania pierwszej kropli. Intensywność ogrzewania jak w metodzie I. Po zakończeniu destylacji wyłączyć chłodzenie, a warstwę ksylenowo-olejkową sprowadzić na mikroskalę i po 30 min odczytać wynik. Od odczytanego wyniku należy odjąć poprawkę ksylenową, ok. 0,27 ml (uwzględnienie straty ksylenu podczas destylacji). Poprawka powinna być oznaczana doświadczalnie dla aparatu używanego do analizy. Odczytaną objętość olejku przeliczyć na 100 g surowca.

Zawartość procentową olejku (X) obliczano według wzoru:

$$X[\%] = \frac{(a - p)x100}{m} \quad (15)$$

gdzie: m – naważka próbki [g],
a – objętość olejku [cm³] (1 kreska mikroskali = 0,01 cm³),
p – poprawka ksylenowa – wyznaczona dla aparatu Derynga używanego w badaniach [cm³] (p = 0,27cm³).

Ilości i formy surowców do oznaczania olejków w aparacie Derynga na podstawie danych zawartych w Farmakopei Polskiej.

Krwawnik

Zawartość olejku nie mniejsza niż 0,2 % (V/m – objętości w stosunku do masy), do badania należy użyć 40 g grubo rozdrobnionego surowca i 400 cm³ wody. Destylację przeprowadzić metodą II.

Mięta pieprzowa

Zawartość olejku nie mniejsza niż 1,2% (V/m), do badania należy użyć 20 g nierozdrobnionego surowca i 400 cm³ wody. Destylację przeprowadzić metodą I.

Rumianek

Zawartość olejku nie mniejsza niż 0,4% (V/m), do badania należy użyć 20 g nierozdrobnionego surowca i 400 cm³ wody. Destylację przeprowadzić metodą II.

Szałwia

Zawartość olejku nie mniejsza niż 1,0% (V/m), do badania należy użyć 20 g nierozdrobnionego surowca i 400 cm³ wody. Destylację przeprowadzić metodą I.

Melisa

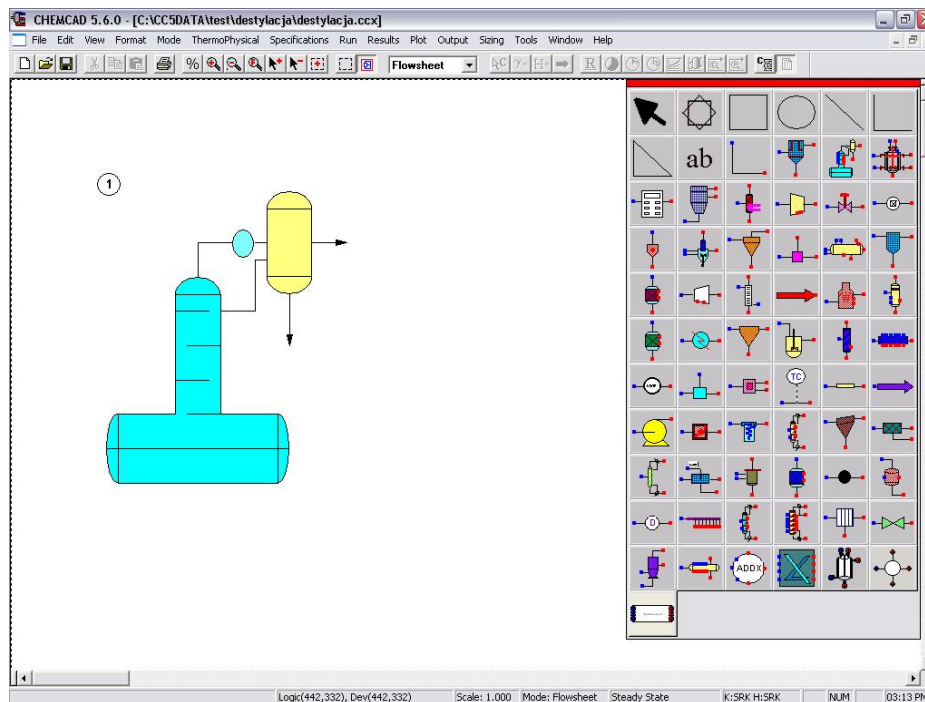
Zawartość olejku nie mniejsza niż 0,05% (V/m), do badania należy użyć 50 g nierozdrobnionego surowca i 500 cm³ wody. Destylację przeprowadzić metodą I.

5.2. Zadanie 2

1. Utworzyć projekt symulacyjny procesu destylacji olejków eterycznych z zastosowaniem modelu destylacji okresowej (*Batch distillation*).
2. Wykonać symulację procesu destylacji cytronellalu dla dwóch różniących się składem ilościowym mieszanin olejków eterycznych (w zakresie od 100 do 1000 kg wsadu).
3. Wykonać symulację procesu w zależności od zmiennej ilości półek teoretycznych w kolumnie destylacyjnej (w zakresie od 3 do 20 – przynajmniej 3 różne wartości).


Wykonanie ćwiczenia

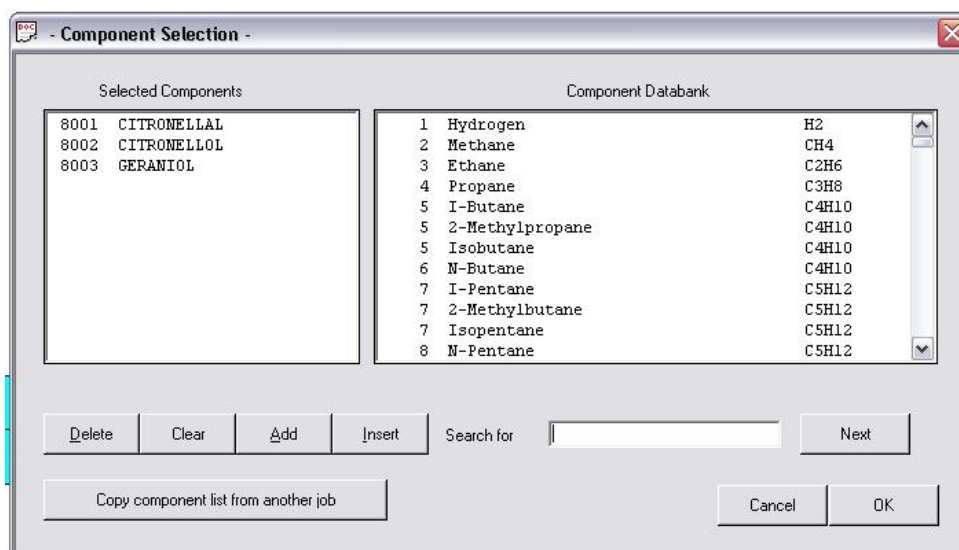
1. Po uruchomieniu komputera pakiet symulacyjny CHEMCAD należy uruchomić korzystając z skrótu znajdującego się na pulpicie (*CHEMCAD*).
2. Po uruchomieniu aplikacji tworzymy nowy projekt korzystając z menu *File*→*New Job*. W oknie *Zapisywanie jako* tworzymy nowy **katalog** z datą w formacie *rrrr-mm-dd*. Wchodzimy do utworzonego katalogu i w polu *Nazwa pliku* wpisujemy *destylacja-IN,IN* (*IN* – oznacza inicjały imiona i nazwiska każdego z wykonujących ćwiczenie).
3. Po zatwierdzeniu użytkownik zostaje przeniesiony do trybu graficznego aplikacji, w którym należy stworzyć schemat instalacji dla badanego procesu technologicznego. Głównym elementem interfejsu w trybie graficznym jest paleta urządzeń, w których przebiegają operacje i procesy jednostkowe, przedstawionych za pomocą uproszczonych symboli graficznych (ikon) identyfikujących obiekt, lecz z pominięciem szczegółów konstrukcji i bez zachowania proporcji do rzeczywistych rozmiarów. Do przeprowadzenia symulacji procesu destylacji olejków eterycznych wykorzystujemy model okresowej kolumny destylacyjnej *Batch column*. Aby wprowadzić ikonę tego urządzenia do schematu technologicznego należy nacisnąć LPM (lewy przycisk myszki) na symbolu *Batch column* a następnie nacisnąć LPM na obszarze rysowania schematu. Na rys. 23 przedstawiono przykładowy wygląd aplikacji po wykonaniu powyższych poleceń.



Rys. 23. Okno aplikacji w trybie tworzenia schematu procesu.

4. Kolejnym krokiem jest zdefiniowanie układu jednostek miar jakim posłużymy się w symulacji. Jednostki miar definiujemy w menu *Format*→*Engineering Units*. Na potrzeby niniejszej symulacji wybieramy układ jednostek *Alt SI* (naciskając LPM przycisk *Alt SI*), a następnie przycisk *OK*.
5. Kolejnym etapem jest przełączenie aplikacji do trybu symulacji poprzez rozwinięcie w pasku przycisków okienka *Flowsheet* i wybranie opcji *Simulation*.
6. Następnym etapem procesu symulacji jest zdefiniowanie substancji chemicznych występujących w procesie poprzez menu *ThermoPhysical*→*Component List* (lub

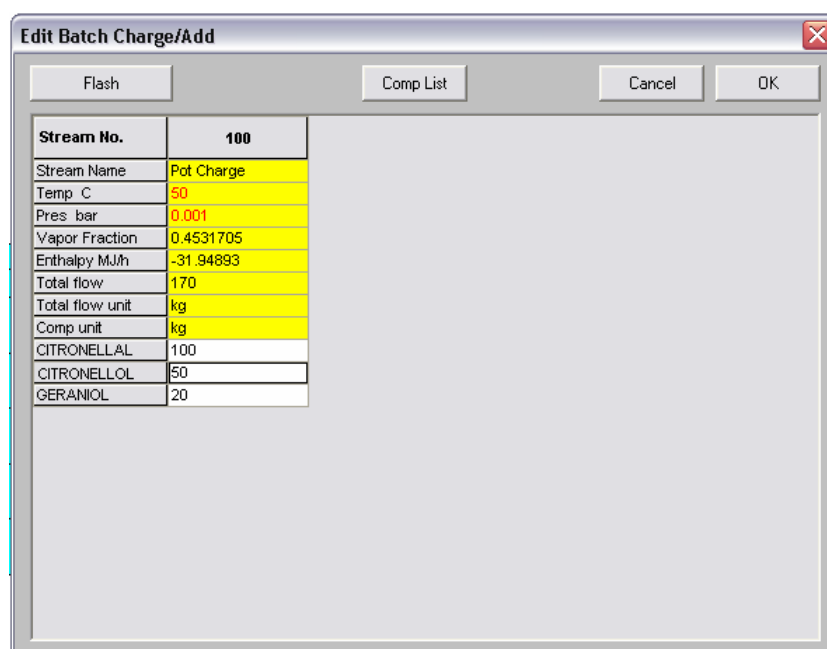
korzystając z przycisku  na pasku przycisków). W oknie wyboru substancji należy przewinąć listę substancji do wyboru (okno *Component databank* z prawej strony) do samego dołu, a następnie zaznaczyć pozycję nr 8001 (CITRONELLAL) i poprzez naciśnięcie przycisku *Add* wprowadzić substancje do okna *Selected components*. W ten sam sposób należy wprowadzić pozycję nr 8002 (CITRONELLOL) i 8003 (GERANIOL). Po wykonaniu tych operacji zatwierdzamy nasz wybór naciskając przycisk *OK*. Okno wyboru substancji przedstawiono na rys. 24.



Rys. 24. Okno wyboru substancji chemicznych.

7. Po zatwierdzeniu okna wyboru substancji następuje automatyczne uruchomienie modułu aplikacji, pozwalającego na określenie opcji termodynamicznych *Thermodynamics Wizard* (poprzez określenie warunków brzegowych temperatury i ciśnienia) oraz doboru modelu do obliczeń termodynamicznych *K Value Options*. Z uwagi na ograniczenia czasowe kolejne trzy okna *Thermodynamics Suggestions* → *CHEMCAD 5* → *K Value Options* zatwierdzamy naciskając przycisk *OK*. Na tym etapie aplikacja biorąc pod uwagę właściwości fizykochemiczne substancji chemicznych jakie wybraliśmy oraz określone przez nas warunki brzegowe temperatury i ciśnienia symulowanego procesu wybiera optymalny model do obliczeń wielkości fizykochemii i termodynamiki układu.
8. Kolejnym etapem przygotowania symulacji jest zdefiniowanie parametrów urządzeń (aparatów) w procesie technologicznym. Niniejsza symulacja opiera się na zastosowaniu tylko jednego urządzenia jakim jest okresowa kolumna rektyfikacyjna (*Batch column*). Aby zdefiniować parametry pracy kolumny rektyfikacyjnej należy dwukrotnie kliknąć LPM na symbolu kolumny.
9. Pierwszym etapem jest określenie właściwości (temperatura, ciśnienie, skład) rektyfikowanej mieszaniny (tzw. wsad – *Pot charge*). Na rys. 25. przedstawiono przykładowe okno programu CHEMCAD do określania parametrów wsadu. W oknie tym definiujemy kolejno poprzez kliknięcie LPM w odpowiednim polu kolumny 100:
 - a. temperaturę mieszaniny – 50 °C (*Temp C*),
 - b. ciśnienie – 0.001 bar (*Pres bar*),
 - c. skład mieszaniny – zgodnie ze wskazówkami prowadzącego – poprzez wpisanie odpowiednich wartości dla każdego związku chemicznego w białym polu obok nazwy substancji.

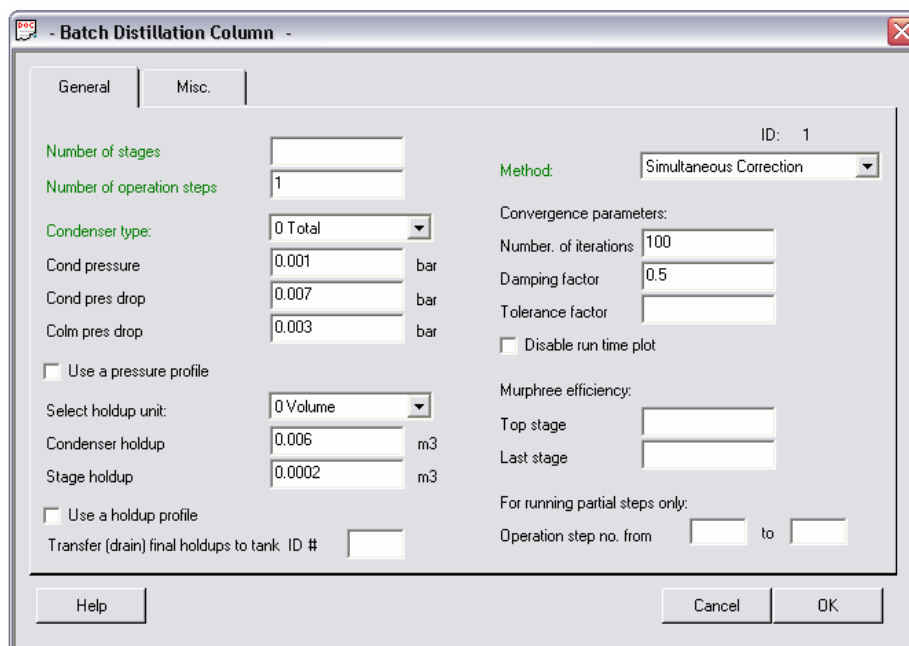
Po wprowadzeniu danych naciskamy LPM przycisk *Flash* co uruchomi procedurę wyliczenia entalpii (*Enthalpy MJ/h*) i ułamka mieszaniny w fazie gazowej (*Vapor fraction*). Zatwierdzamy wprowadzone parametry poprzez naciśnięcie przycisku *OK*.



Stream No.	100
Stream Name	Pot Charge
Temp C	50
Pres bar	0.001
Vapor Fraction	0.4531705
Enthalpy MJ/h	-31.94893
Total flow	170
Total flow unit	kg
Comp unit	kg
CITRONELLAL	100
CITRONELLOL	50
GERANIOL	20

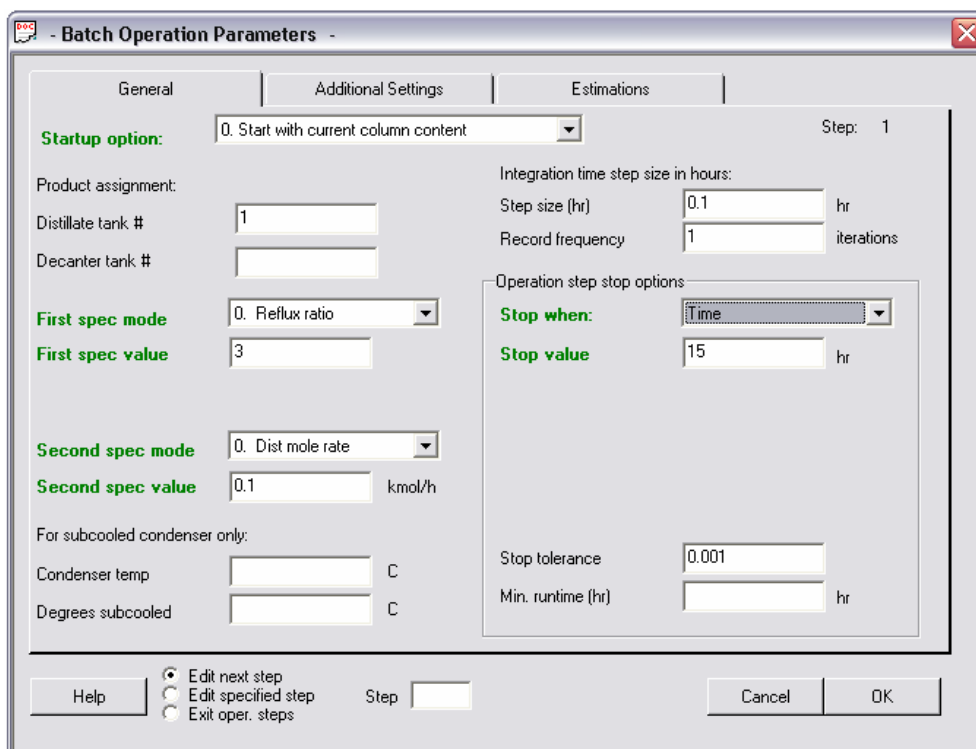
Rys. 25. Okno określania parametrów wsadu.

10. Kolejne okno (*Batch Distillation Column*) pozwala na określenie parametrów kolumny rektyfikacyjnej. Na rys. 26 przedstawiono sposób w jaki należy wypełnić poszczególne pola poza polem *Number of stages* (ilość półek teoretycznych), do którego parametry podaje prowadzący ćwiczenie.



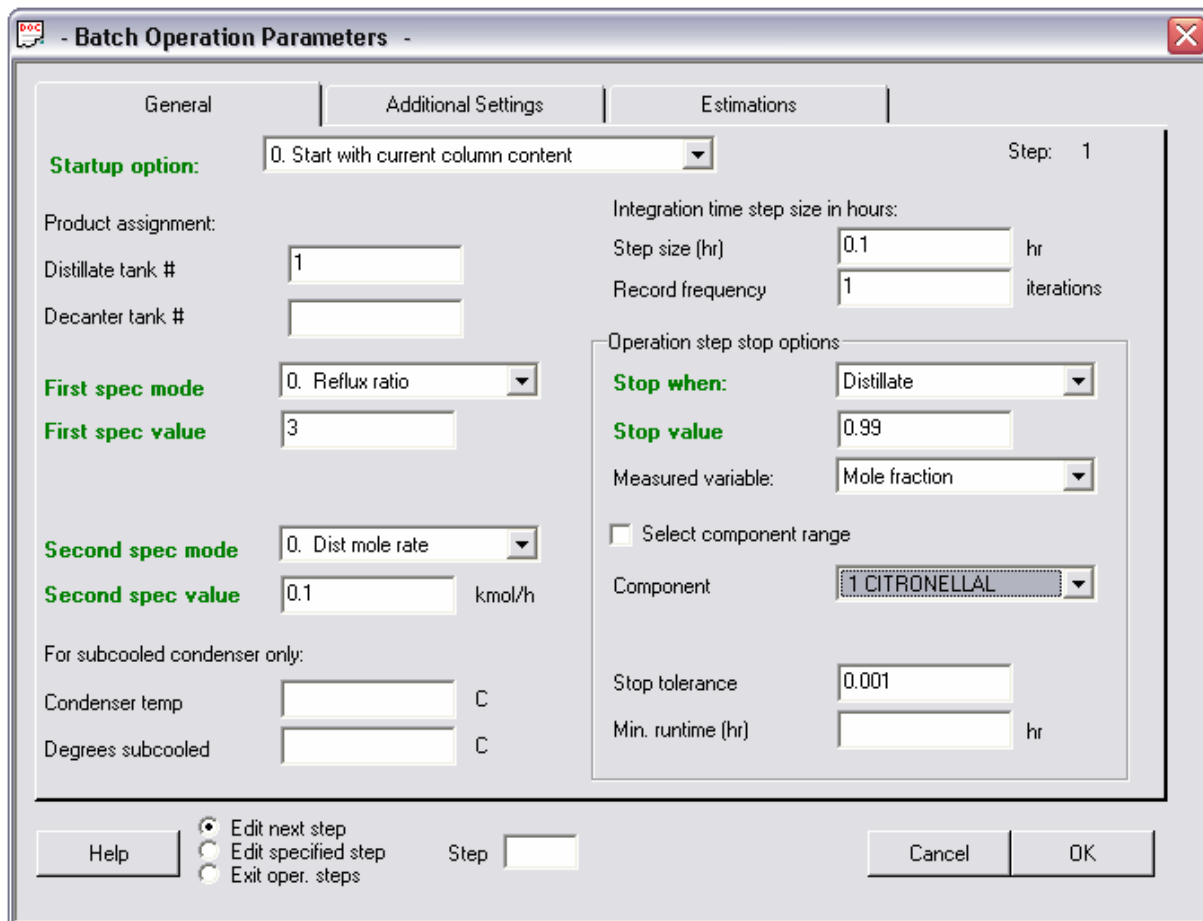
Rys. 26. Parametry kolumny destylacyjnej.

11. W kolejnym oknie określamy parametry prowadzenia procesu rektyfikacji (rys. 27). Ramka *Operation step stop options* pozwala użytkownikowi na określenie oczekiwanych parametrów procesowych, przy których nastąpi zatrzymanie symulacji. Domyślną zmienną jest całkowity czas prowadzenia symulacji danego kroku obliczeniowego (rys. 27).



Rys. 27. Parametry operacji jednostkowej.

W celu zatrzymania procesu, w momencie w którym w destylacie zaczynają pojawiać się inne substancje (cytronelol, geraniol) należy zmodyfikować ramkę *Operation step stop options* w sposób pokazany na rys. 28. Takie ustawienie parametrów operacji pozwala na zatrzymanie obliczeń przy określonym parametrze składu mieszaniny w danym miejscu kolumny destylacyjnej (w tym przypadku – destylat).



Rys. 28. Parametry operacji jednostkowej przy obserwacji zmian składu destylatu.

12. Kolejne okno (*Run Time Information*) pozwala na określenie opcji wykresu jaki będzie rysowany na ekranie w czasie prowadzenia symulacji.
13. Następnym etapem procesu jest wykonanie obliczeń symulacyjnych. Czynność tą można wykonać poprzez polecenie z paska menu *Run*→*Run All* lub korzystając z przycisku **R** na pasku przycisków. W momencie uruchomienia symulacji program wykonując obliczenia generuje na ekranie domyślny wykres wartości ułamków molowych poszczególnych substancji w destylacie w zależności od czasu prowadzenia symulacji.
14. Po zakończeniu obliczeń (zatrzymanie się wykresu lub osiągnięcie czasu końcowego symulacji) należy wygenerować raport, korzystając z menu *Output*→*Report*, szczegółowe wyniki z przeprowadzonej symulacji. W oknie definiowania zakresu informacji jakie zostaną umieszczone w raporcie (*Report menu*) wciskamy przycisk *Batch/Dynamic Results* i w oknie *Batch/Dynamic Options* zaznaczamy pole *Print operation results* i zatwierdzamy *OK*. Następnie wciskamy przycisk *Calculate and Give Results*. Aplikacja wygeneruje raport z symulacji w oknie programu Microsoft Word. Raport zawiera wszystkie dane niezbędne do opracowania wyników z przeprowadzonej symulacji.
15. Następnie dokonujemy zmiany w parametrach procesowych (zgodnie z uwagami prowadzącego) i powtarzamy ponownie symulację i generujemy raport.
16. Wyniki z przeprowadzonych symulacji w różnych warunkach procesowych przedstawić w tabelach zgodnie ze wzorem (Tabela 7 i 8).

Tabela 7. Przedstawienie wyników oraz parametry prowadzenia procesu dla zbiornika akumulacyjnego

Skład mieszaniny wyjściowej [kg]			ilość pólk teoretycznych	czas	Skład mieszaniny po destylacji w zbiorniku akumulacyjnym [kmol]		
cytronellal	cytronellol	geraniol			cytronellal	cytronellol	geraniol

Tabela 8. Przedstawienie wyników oraz parametry prowadzenia procesu dla pozostałości w kolumnie destylacyjnej

Skład mieszaniny wyjściowej [kg]			ilość pólk teoretycznych	czas	Skład mieszaniny po destylacji w kolumnie destylacyjnej [kmol]		
cytronellal	cytronellol	geraniol			cytronellal	cytronellol	geraniol

Na podstawie otrzymanych wyników wykreślić wykres zależności czasu prowadzenia procesu destylacji cytronellalu od liczby pólk teoretycznych oraz wykres zależności składu mieszaniny w zbiorniku akumulacyjnym i kolumnie destylacyjnej w zależności od liczby pólk teoretycznych.

6. Literatura

1. *Technologia chemiczna – ćwiczenia laboratoryjne* (pod red. A. Machockiego), Wydawnictwo UMCS, Lublin, 2002, str. 314-318.
2. W.S. Brud, R. Glinka, *Technologia kosmetyków – wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo MA Oficyna Wydawnicza, Łódź, 2001.
3. R. Glinka, *Receptura kosmetyczna*, Wydawnictwo MA Oficyna Wydawnicza, Łódź, 2003.
4. M. Murkot, *Receptariusz kosmetyczny*, Małopolska Wyższa Szkoła Zawodowa w Krakowie, Kraków, 2004.
5. W. Malinka, *Zarys chemii kosmetycznej*, Volumed sp. z o.o., Wrocław, 1999.
6. A. Marzec, *Chemia kosmetyków – surowce, półprodukty, preparatyka wyrobów*, Wyd. II, Wydawnictwo „Dom Organizatora”, Toruń, 2005.
7. J. Arct, *O kosmetykach praktycznie*, WNT, Warszawa, 1987.
8. K. Detka, *Kosmetyka naturalna*, Wydawnictwo Skarbnica Wiedzy, Warszawa, 2005.
9. J. Góra, A. Lis, *Najcenniejsze olejki eteryczne*, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, 2004.
10. R.T. Morrisom, R.N. Boyd, *Chemia organiczna*, Tom 1, PWN, Warszawa, 1985, str. 335-336.
11. J. McMurry, *Chemia organiczna*, część 5, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2005, str. 1035-1045.
12. U. Wrzeciono, L. Zapruto, *Chemia związków naturalnych – zagadnienia wybrane*, Wydawnictwo Akademii Medycznej w Poznaniu, Poznań, 2001, str. 118-155.
13. *Słownik chemiczny angielsko-polski*, WNT, Warszawa, 2003.
14. *Słownik naukowo-techniczny angielsko-polski*, WNT, Warszawa, 2001.
15. J. Anioł-Kwiatkowska, *Wielojęzyczny słownik florystyczny*, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, 2003.
16. *Farmakopea Polska*, Wyd. VI, Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne, Warszawa, 2002, str. 58-60, 151, 843-844, 872-875, 877-878, 891-892.
17. ChemCAD 5TM CC-Batch 5TM, *Podręcznik użytkownika z samouczkami*, Nor-Par a.s 2000.
18. A.N. Płanowski, W.M. Ramm, S.Z. Kagan, *Inżynieria chemiczna*, WNT, Warszawa, 1974.
19. J. Pikoń, *Aparatura chemiczna*, PWN, Warszawa, 1983.

MILLEFOLII HERBA ZIELE KRWAJNIKA

Yarrow, Achillee millefeuille

Ziele Krwawnika pospolitego, *Achillea millefolium* L., *Compositae* (*Asteraceae*), zebrane w okresie kwitnienia, wysuszone w temp. nie wyższej niż 35°C. Surowiec powinien zawierać nie mniej niż 0,2% (v/m) olejku.

Surowiec powinien odpowiadać wymaganiom monografii *Species* (str. 179^{II}).

Badania wykonać wg monografii „Metody badania surowców pochodzenia roślinnego” (str. 147^I).

Tożsamość

Wygląd zewnętrzny

Lodyga pojedyncza, niekiedy rozgałęziona, bruzdowana, zielona lub żółtozielona, słabo owłosiona, grubości do 3 mm. Liście siedzące, podwójnie pierzastosieczne, o odcinkach wąskolancetowatych, na szczycie zaokrąglonych. Baldachokształtny kwiatostan złożony z licznych koszyczków, średnicy od 3 mm do 4 mm. Listki okrywy, w ilości 25-40 ułożone dachówkowato, szeroko bądź podłużnie lancetowate, długości do 4 mm, barwy zielonej, o brzegu brunatnym, błoniastym. Dno koszyczka wypukłe, wewnątrz puste, średnicy ok. 1 mm, o powierzchni doieczkowanej, pokryte lancetowatymi, błoniastymi plewnikami. Kwiaty brzeżne w ilości 5 do 6 jęczyczkowate, żeńskie, najczęściej białe, niekiedy różowe, o okrągławym, tępo trójdzielonym jęczyczku. Kwiaty środkowe żółte, rurkowate, obu-płciowe, o dzwonkowato rozszerzonej koronie zakończonej pięcioma ząbkami. Pręcików 5; pylniki zrosnięte w rurkę otaczającą szyjkę słupka. Całe ziele mniej lub bardziej owłosione.

Surowiec krojony

Liczne kawałki bruzdowanej, żółtozielonej, słabo owłosionej łodygi oraz drobne, średnicy od 3 mm do 4 mm, koszyczki kwiatowe kształtu jajowatego. Listki okrywy koszyczków zielonawe z brunatnym brzegiem, ułożone dachówkowato. Kwiaty jęczyczkowate białe, niekiedy różowe, kwiaty rurkowate drobne, żółtawe. Mniej liczne są kawałki zielonych, podwójnie pierzastosiecznych liści.

Zapach

Zapach surowca aromatyczny, swoisty. Ważniejsze cechy budowy anatomicznej Lodyga ma budowę typową dla roślin dwuliściennych. Na powierzchni występują biczowate włoski wielokomórkowe; mają one cztery do ośmiu okrągławych komórek trzonu i bardzo długą, ostro zakończoną, biczowato lub hakowato wygiętą komórkę szczytową. Liść ma budowę najczęściej bifacialną. Na powierzchni występują włoski biczowate, podobne do wyrastających na łodydze oraz włoski gruczołowe typu *Compositae*, najczęściej we wgłębieniach. Listek okrywy ma brzeg postrzępiony; brzeżne komórki przekształcone są, szczególnie na szczycie, w długie, niekiedy zagięte, jedno- rzadziej dwukomórkowe włoski. Na stronie zewnętrznej listka okrywy występują długie włoski biczowate i włoski gruczołowe typu *Compositae*, które w dużej ilości znajdują się także na zewnętrznej powierzchni kwiatów jęczyczkowatych i rurkowatych. Szczawian wapnia w postaci drobnych gruzłów występuje w koronie kwiatów jęczyczkowatych i rurkowatych.

Elementy proszku

Surowiec sproszkowany jest żółtawozielony. Znamionymi jego składnikami są: liczne odłamki listków okrywy o postrzępionych brzegach, fragmenty kwiatów jęczyczkowatych i rurkowatych, niekiedy z gruzłami, liczne ziarna pyłku o kolczastej egzynie, fragmenty liści, skórki łodygi, odłamki naczyń spiralnych, pierścieniowatych bądź drabinowatych oraz nieliczne, duże, jamkowane komórki miękiszowe rdzenia. Trudne do odnalezienia są włoski gruczołowe typu *Compositae*. Proszek nie powinien zawierać grubościennych, jamkowanych włókien (zbyt grube łodygi).

Badanie metodą chromatografii cienkowsarstwowej (str. 72^{II})

Faza nieruchoma: żel krzemionkowy G

Faza ruchoma: toluen - octan etylu (93:7)

Do badań użyć olejek z „Oznaczenie zawartości olejku”. Nanieść 10 µl olejku w ksylenie o stężeniu 0,1 ml/ml (roztwór A) i 10 µl ksylenowego roztworu substancji porównawczej cyneolu o stężeniu 2 µl/ml (roztwór B).

Chromatogram wysuszyć w temp. pokojowej i zaznaczyć położenie niebiesko zabarwionej plamy chamazulenu. Następnie chromatogram wywołać roztworem waniliny w kwasie siarkowym (10 g/l) i ogrzewać kilka min w temp. 100°C-105°C.

Obecność na chromatogramie roztworu A plamy chamazulenu (1), plamy (2) odpowiadającej plamie cyneolu (substancja porównawcza - roztwór B) oraz innych plam, potwierdza tożsamość surowca. Brak plamy chamazulenu na chromatogramie roztworu A nie dyskwalifikuje surowca (rasy bezazulenowe).

Czystość

1. Strata masy po suszeniu nie większa niż 12,0% (str. 149^{II}).
2. Popiołu nie więcej niż 17,0% (str. 39^{II}).
3. Ziela o niewłaściwej barwie nie więcej niż 8% (str. 148^I).
4. Ziela przekwitłego nie więcej niż 6% (str. 148^I).
5. Łodyg grubszych niż 3 mm nie więcej niż 0,3% (str. 148^I).
6. Korzeni w surowcu nie dopuszcza się.
7. Zanieczyszczeń organicznych nie więcej niż 1% (str. 148^I).
8. Zanieczyszczeń mineralnych nie więcej niż 0,5% (str. 148^I).
9. Olejek otrzymany z surowca powinien wykazywać

niebieskozielonawe zabarwienie, barwa żółta olejku nie dyskwalifikuje surowca.

Oznaczenie zawartości olejku

Zawartość olejku nie mniejsza niż 0,2% (v/m). Badanie wykonać wg monografii „Oznaczenie zawartości olejku” (str. 151^I); do badania użyć 40,0 g grubo rozdrobnionego (sito 5,6 mm) surowca, 400 ml wody i wykonać oznaczenie metodą II.

Przechowywanie. W zamkniętych opakowaniach, w temp. nie wyższej niż 25°C, chronić od światła, wilgoci i wpływu obcych zapachów.

Działanie i/lub zastosowanie. Rozkurczające,

MENTHAE PIPERITAE FOLIUM

MENTHAE PIPERITAE FOLIUM**LIŚĆ MIĘTY PIEPRZOWEJ**

Peppermint leaf, Menthe poivrée (feuille de)

Liście i ulistnione szczyty pędów Mięty pieprzowej, *Mentha piperita* (L.) Hudson, *Labiatae* (*Lamiaceae*), zebrane z roślin niekwitnących, wysuszone szybko w cieniu, w temp. nie wyższej niż 35°C. Surowiec powinien zawierać nie mniej niż 1,2% (v/m) olejku.

Surowiec powinien odpowiadać wymaganiom monografii *Species* (str. 179^{II}).

Badania wykonać wg monografii „Metody badania surowców pochodzenia roślinnego” (str. 147^I).

TożsamośćWygląd zewnętrzny

Liść ogonkowy, podłużnie jajowaty bądź jajowaty. Nasada blaszki liściowej zaokrąglona, brzeg ostro i nierówno piłkowany, szczyt zaokrąglony. Długość blaszki liściowej do 6 cm, szerokość do 3 cm. Ciemnozielona, niekiedy brunatnawa, fioletowo nabiegła blaszka liściowa jest cienka, pierzasto unerwiona. Wszystkie nerwy na stronie górnej wgłębione, na dolnej wypukłone, mniej lub bardziej czerwono-fioletowo nabiegłe. Szczytowa część czterokanciastej łodygi nie może przekraczać 3 cm długości, 0,2 cm grubości. Jest ona barwy zielonofioletowej, nieznacznie owłosiona.

Surowiec krojony

Kawałki liści cienkich, kruchych, pokurczonych, obustronnie słabo owłosionych o barwie ciemnozielonej, od strony dolnej jaśniejszej, z wypukłymi, często fioletowo nabiegłymi nerwami. Unerwienie pierzaste, brzeg nierównomiernie piłkowany. Występujące niekiedy fragmenty fioletowo nabiegłych łodyg są w zarysie czterokanciaste.

Zapach

Zapach surowca, zwłaszcza po roztarciu, charakterystyczny, mentolowy.

Ważniejsze cechy budowy anatomicznej

Komórki skórki górnej i dolnej są zatokowo-faliste. Aparaty szparkowe występują po obu stronach blaszki liściowej. Zarówno na skórcie górnej, jak i dolnej występują charakterystyczne wioski gruczołowe typu *Labiatae*, najczęściej we wgłębieniach blaszki oraz włoski główkowe o jednokomórkowej główce i jedno- lub wielokomórkowym trzonie. Na nerwach występują bezgłówkowe, cienkościenne włoski wielokomórkowe, złożone z ośmiu do piętnastu komórek, na brzegu blaszki włoski jednokomórkowe. Mięksisz palisadowy jest jednorzędowy, przerwany w nerwie. Łodyga w zarysie czterokanciasta ma budowę wczesną wtórną. Cztery większe skupienia wiązek sitowo-naczyniowych występują w narożach. Pomiędzy nimi na bokach zakładają się małe wiązki. Elementów mechanicznych w korze brak, w drewnie występować mogą włókna w niewielkiej ilości. Włoski na łodydze takie same jak na liściu, lecz w mniejszej ilości.

Elementy proszku

Surowiec sproszkowany jest zielony lub zielonobrunatny. Zmiamiennymi jego składnikami są: fragmenty skórki z aparatami szparkowymi i włoskami gruczołowymi typu

śródliscia, naczynia pierścieniowate, siatkowate oraz jamkowane. Włókien brak lub są nieliczne. Proszek nie powinien zawierać delikatnie kolczastych urediniospor bądź brunatnych, gruszkowatych, dwukomórkowych teliospor rdzy miętowej (*Puccinia Menthae* Pers.).

Badanie metodą chromatografii cienkowarstwowej (str. 72^{II})

Faza nieruchoma: żel krzemionkowy G

Faza ruchoma: toluen - octan etylu (95:5); rozwijać do wysokości 15 cm

Do 0,2 g świeżo sproszkowanego surowca dodać 2 ml dichlorometanu i wytrząsać kilka min, po czym przesączyć. Oddestylować rozpuszczalnik w temp. ok. 40°C, pozostałość rozpuścić w 0,1 ml toluenu (roztwór A). Nanieść po 10 µl roztworu A i toluenowego roztworu substancji porównawczej mentolu o stężeniu 5 mg/ml (roztwór B) oraz toluenowego roztworu tymolu o stężeniu 1 mg/ml (roztwór C - znacznik).

Chromatogram wysuszyć w temp. pokojowej, spryskać roztworem aldehydu anyżowego i ogrzewać 5 min-10 min w temp. 100°C-105°C.

Obecność na chromatogramie roztworu A plamy (3), odpowiadającej plamie mentolu (substancja porównawcza - roztwór B) oraz innych plam, potwierdza tożsamość surowca. Obecność na chromatogramie roztworu A plamy barwy żółtobrunatnej, szaroniebieskiej (karwon, pulegon) o wartości R_f nieco niższej niż R_f plamy tymolu (roztwór C - znacznik) świadczy o zanieczyszczeniu surowca liśćmi gatunku *Mentha aiyensis* L. i/lub *Mentha pulegium* L.

Czystość

1. Strata masy po suszeniu nie większa niż 12,0% (str. 149^{II}).
2. Popiołu nie więcej niż 13,0% (str. 39^{II}).
3. Rozkruszu, przechodzącego przez sito o oczek 3,15 mm (str. 62^{II}), nie więcej niż 3% (str. 148^I).
4. Liści o niewłaściwym zabarwieniu nie więcej niż 5% (str. 148^I).
5. Liści porażonych rdzą, na powierzchni większej niż 1/3 blaszki liściowej, nie więcej niż 2% (str. 148^I).
6. Innych części tej samej rośliny, w tym łodyg nie odpowiadających podanym wymiarom, nie więcej niż 1% (str. 148^I).
7. Zanieczyszczeń organicznych nie więcej niż 0,5% (str. 148^I).
8. Zanieczyszczeń mineralnych nie więcej niż 0,5% (str. 148^I).

Oznaczenie zawartości olejku

Zawartość olejku nie mniejsza niż 1,2% (v/m). Badanie wykonać wg monografii „Oznaczanie zawartości olejku” (str. 151^I); do badania użyć 20,0 g nierozdrobnionego surowca, 400 ml wody i wykonać oznaczenie metodą I.

Przechowywanie. W zamkniętych opakowaniach, w

Działanie i/lub zastosowanie. Rozkurczające, w zaburzeniach trawiennych.

Dawki zwykle stosowane **Jednorazowa** **Dobowa**
Doustnie w naparach 1,0-3,0 3,0-6,0

CHAMOMILLAE ANTHODIUM KOSZYCZEK RUMIANKU

Matricaria flower, Matricaire (fleur de)
Syn.: Rumianek

Koszyczek Rumianku pospolitego, *Chamomilla recutita* (L.) Rauschert (*Matricaria chamomilla* L.), *Compositae* (*Asteraceae*), zebrany w początkowym okresie kwitnienia, wysuszony w cieniu, w temp. nie wyższej niż 35°C. Surowiec powinien zawierać nie mniej niż 0,4% (v/m) olejku; surowcem mogą być również kwiaty rurkowate i języczkowate (bez osadników).

Surowiec powinien odpowiadać wymaganiom monografii *Species* (str. 179^{II}).

Badania wykonać wg monografii „Metody badania surowców pochodzenia roślinnego” (str. 147^I).

Tożsamość

Wygląd zewnętrzny

Koszyczek półkulisty bądź nieco stożkowaty o średnicy do 1,5 cm, opatrzony szypułką długości do 2,5 cm. Dno koszyczka nagie, o powierzchni dołeczkowej, wewnątrz puste, mniej lub więcej wypukłe. Listki okrywy liczne, ułożone dachówkowato w dwóch, trzech okółkach są wydłużone, zielonawe, o brzegach jaśniejszych, błoniastych. Kwiaty brzeżne wyłącznie żeńskie, języczkowate, barwy białej; ilość ich dochodzi do 18. Są one dwu- lub trzykrotnie dłuższe od listków okrywy; języczek zakończony 3 ząbkami ma 4 nerwy. Długość kwiatu języczkowatego dochodzi do 12 mm. Kwiaty środkowe liczne, rurkowate, obupłciowe, barwy żółtej, długości do 3 mm; rurka korony w górnej części dzwonekowato rozszerzona, zakończona jest pięcioma ząbkami. Pręcików 5, nitki wolne przyrosłe nasadami do korony, pylniki zrosnięte w rurkę otaczającą szyjkę słupka zakończoną dwudzielnym znamieniem. Zalążnie kwiatów języczkowatych i rurkowatych lekko wygięte, opatrzone żeberkami. Dopuszcza się surowiec pokruszony, odpowiadający wymaganiom monografii.

Zapach

Zapach surowca swoisty.

Ważniejsze cechy budowy anatomicznej

W śródlściu dna koszyczka występują wiązki sitowano-przewodny ułożone ilościowo oraz schizogenetyczne przewody wydzielnicze, komórki skórki zewnętrznej mają ściany ześluzowaciałe. W śródlściu listków okrywy są włókna, sklereidy i librosklereidy. Komórki obu skórek kwiatu języczkowatego powleczone prążkowanym naskórkiem. Charakterystyczne jest występowanie na powierzchni zalążni drabinkowato ułożonych komórek śluzowych. Zarówno na kwiecie rurkowatym, jak i języczkowatym oraz na listku okrywy występują włoski gruczołowe typu *Compositae*.

Elementy proszku

Surowiec sproszkowany jest żółtozielonawy.

CHAMOMILLAE ANTHODIUM

Badanie metodą chromatografu cienkowarstwowej (str. 12^{II}) Faza nieruchoma: żel krzemionkowy G.

Faza ruchoma: I) I toluen - octan etylu (93:7)

II) heksan (w temp. 4°C-5°C)

Do badań użyć olejek z „Oznaczenie zawartości olejku”. Na dwie płytki chromatograficzne nanieść po 10 µl ksylenowych roztworów: olejku o stężeniu 0,1 ml/ml (roztwór A) i substancji porównawczej chamazulenu lub gwajazulenu o stężeniu 4 mg/10 ml (roztwór B). Jedną płytkę rozwinąć w fazie I, drugą w fazie II.

Chromatogramy wysuszyć w temp. pokojowej; następnie zaznaczyć położenie niebiesko zabarwionej plamy chamazulenu. Płytkę rozwiniętą w fazie II (w przypadku słabo widocznej plamy chamazulenu) wywołać odczynnikami EP. Płytkę rozwiniętą w fazie I wywołać roztworem waniliny w kwasie siarkowym (10 g/l), następnie ogrzewać kilka min w temp. 100°C-105°C.

Obecność na chromatogramach roztworu A plamy (1), odpowiadającej plamie chamazulenu (substancja porównawcza - roztwór B) oraz innych plam, potwierdza tożsamość surowca.

Czystość

1. Strata masy po suszeniu nie większa niż 12,0% (str. 149^{II}).
2. Popiołu nie więcej niż 12,0% (str. 39^{II}).
3. Koszyczków o niewłaściwym zabarwieniu nie więcej niż 5% (str. 148^I).
4. Koszyczków bez kwiatów nie więcej niż 10% (str. 148^I).
5. Innych części tej samej rośliny, w tym szypulek długości powyżej 2,5 cm, nie więcej niż 3% (str. 148^I).
6. Zanieczyszczeń organicznych nie więcej niż 1% (str. 148^I).
7. Zanieczyszczeń mineralnych nie więcej niż 0,5% (str. 148^I).

Oznaczenie zawartości olejku

Zawartość olejku nie mniejsza niż 0,4% (v/m). Badanie wykonać wg monografii „Oznaczenie zawartości olejku” (str. 151^I); do badania użyć 20,0 g nierozdrobnionego surowca lub 10,0 g kwiatów rumianku (głównie rurkowatych), 400 ml wody i wykonać oznaczenie metodą II.

Przechowywanie. W zamkniętych opakowaniach, w temp. nie wyższej niż 25°C, chronić od światła, wilgoci i wpływu obcych zapachów.

Działanie i/lub zastosowanie. Przeciwurczowe, łagodnie przeciwzapalne, zewnętrznie - ułatwiające

Znamiennymi jego składnikami są: liczne fragmenty kwiatów rurkowatych, ziarna pyłku o kolczastej egzynie, fragmenty kwiatów jęczminkowatych, listków okrywcy z widocznymi librosklereidami, włoski gruczołowe typu *Compositae*, fragmenty załązni i korony z gruzełkami szczawianu wapnia.

Farmakopea Polska wyd. VI (2002)

gojenie.

Dawki zwykle stosowane	Jednorazowa	Dobowa
Doustnie w naparach	3,0	9,0
Zewnętrznie - napary	3% - 10%	

843, 844

SALVIAE FOLIUM

SALVIAE FOLIUM LIŚĆ SZALWII

Sage leaf (salvia officinalis), Sauge officinale (feuille de)

Liście i ulistnione szczyty pędów Szalwii lekarskiej, *Salvia officinalis* L., *Labiatae (Lamiaceae)*, zebrane z roślin nie kwitnących, wysuszone szybko w cieniu, w temp. nie wyższej niż 35°C. Surowiec powinien zawierać nie mniej niż 1,0% (v/m) olejku.

Surowiec powinien odpowiadać wymaganiom monografii *Species* (str. 179^{II}).

Badania wykonać wg monografii „Metody badania surowców pochodzenia roślinnego” (str. 147^I).

Tożsamość

Wygląd zewnętrzny

Liść ogonkowy, wąskoeliptyczny lub lancetowaty. Szczyt blaszki liściowej zaokrąglony lub tępy, brzeg drobnokarbowany, nasada zaokrąglona lub klinowatozwięziona, może być uszata. Długość blaszki liściowej do 8 cm, szerokość do 3 cm. Blaszka liściowa szarzielona bądź srebrzystoszara, owłosiona, pierza-sto unerwiona; nerwy boczne tworzą wyraźnie widoczną na stronie dolnej siateczkę, w której oczkach powstają uwypuklenia górnej powierzchni. Szczytowa część czterokanciastej łodygi nie może przekraczać 5 cm długości i 0,3 cm grubości; kutnerowato owłosiona, zielonoszara.

Surowiec krojony

Kawałki liści obustronnie gęsto owłosione, o barwie srebrzystoszarej lub szarzielonej. Charakterystyczne unerwienie tworzy drobną siateczkę uwypukloną na powierzchni dolnej. Powierzchnia liścia po obydwóch stronach nierówna, wżórkowato-dołkowana. W surowcu zdarzają się szaro owłosione kawałki ogonków i czterokanciastych łodyg.

Zapach

Zapach surowca, zwłaszcza po rozruci, silny, aromatyczny.

Ważniejsze cechy budowy anatomicznej

Komórki skórki górnej liścia prosto- i grubościennie, dolnej falisto- i cienkościennie. Aparaty szparkowe występują w skórcie górnej i dolnej. Po obu stronach blaszki liściowej występują włoski gruczołowe typu *Labiatae*, włoski główkowe i bezgłówkowe. Włoski gruczołowe typu *Labiatae* nie są wgłębione w skórke. Włoski główkowe mają trzon zbudowany z jednej do czterech komórek i jednokomórkową małą główkę. Włoski bezgłówkowe złożone z dwóch do pięciu komórek, w dolnej części o ścianach bardziej zgrubiałych, mają komórkę szczytową silnie wydłużoną, ostro zakończoną. Mięksiz palisadowy dwu- lub trzyczłonowy, przzerwany w nerwie. Łodyga o zmiennym zarzysie ma budowę wtórną lub wczesną wtórną. Wiązki

Elementy proszku

Surowiec sproszkowany jest szarzielony. Znamiennymi jego składnikami są: fragmenty skórki z aparatami szparkowymi i włoskami gruczołowymi typu *Labiatae*, liczne wielokomórkowe włoski bezgłówkowe, włoski główkowe, fragmenty powyginanej blaszki liściowej z nerwami, w których występują wąskie, spiralne i pierścieniowate naczynia, nieliczne włókna oraz zwarciwa.

Badanie metodą chromatografii cienkowarstwowej (str. 72^{II})

Faza nieruchoma: żel krzemionkowy G

Faza ruchoma: dichlorometan - octan etylu - aceton (95:3:2); rozwijać do wysokości 15 cm.

Wytrząsać 2 min-3 min 0,3 g świeżo sproszkowanego surowca z 5 ml dichlorometanu, po czym przesączyć przez 2 g bezwodnego siarczanu sodu; przesączyć stanowiącym roztwór A. Nanieść 30 µl roztworu A i po 10 µl roztworów substancji porównawczych w toluenie: cyneolu o stężeniu 1 µl/ml (roztwór B) i borneolu o stężeniu 0,3 mg/ml (roztwór C).

Chromatogram wysuszyć w temp. pokojowej, wywołać roztworem aldehydu anyżowego i ogrzewać 5 min-10 min w temp. 100°C-105°C.

Obecność na chromatogramie roztworu A plam (2, 3), odpowiadających plamom cyneolu i borneolu (substancje porównawcze - roztwory B i C) oraz innych plam, potwierdza tożsamość surowca.

Czystość

1. Strata masy po suszeniu nie większa niż 12,0% (str. 149^{II}).
2. Popiołu nie więcej niż 13,0% (str. 39^{II}).
3. Rozkruszu, przechodzącego przez sito o wielkości oczek 3,15 mm (str. 62^{II}), nie więcej niż 3% (str. 148^I).
4. Liści o niewłaściwym zabarwieniu nie więcej niż 8% (str. 148^I).
5. Innych części tej samej rośliny, a także łodyg nie odpowiadających podanym wymiarom, nie więcej niż 5% (str. 148^I).
6. Zanieczyszczeń organicznych nie więcej niż 0,5% (str. 148^I).
7. Zanieczyszczeń mineralnych nie więcej niż 1% (str. 148^I).

Oznaczenie zawartości olejku

Zawartość olejku nie mniejsza niż 1,0% (v/m). Badanie wykonać wg monografii „Oznaczenie zawartości olejku” (str. 151^I); do badania użyć 20,0 g nierozdrobnionego surowca, 400 ml wody i wykonać oznaczenie metodą I.

sitowo-naczyniowe tworzą pierścień bądź cztery większe skupienia wiązek parami do siebie zbliżone, przedzielone licznymi małymi wiązkami. Włókna w korze tworzą przerywany pierścień w starszej łodydze bądź w niewielkich skupieniach towarzyszą wiązkom sitowym w łodygach młodszych.

Przechowywanie. W zamkniętych opakowaniach, w temp. nie wyższej niż 25°C, chronić od światła, wilgoci i wpływu obcych zapachów.

Działanie i/lub zastosowanie. Ściągające, odkażające; do płukania jamy ustnej i gardła.

Dawki zwykle stosowane Zewnętrznie w naparach- 2,5%-3,0%

Farmakopea Polska wyd. VI (2002)

891, 892

MELISSAE FOLIUM

MELISSAE FOLIUM

LIŚĆ MELISY

Melissa leaf, Mélisse (feuille de)

Liście i ulistnione szczyty pędów Melisy lekarskiej, *Melissa officinalis* L., *Labiatae (Lamiaceae)* zebrane z roślin niekwitających, wysuszone szybko w cieniu, w temp. nie wyższej niż 35°C. Surowiec powinien zawierać nie mniej niż 0,05% (v/m) olejku.

Surowiec powinien odpowiadać wymaganiom monografii *Species* (str. 179^{II}).

Badania wykonać wg monografii „Metody badania surowców pochodzenia roślinnego” (str. 147^I).

Tożsamość

Wygląd zewnętrzny

Liść niemal sercowaty, jajowaty lub odwrotnie jajowaty. Nasada liścia zaokrąglona, brzeg grubo-okrągło-ząbkowany, szczyt tępy, niekiedy zaostrzony. Długość blaszki liściowej do 5 cm, szerokość do 4 cm. Długość ogonka do 4 cm. Blaszka barwy zielonej na górnej stronie ciemniejsza, bardzo cienka, słabo owłosiona, pierzasto unerwiona, o silnie wystających nerwach na stronie dolnej. Szczytowa część czterokanciastej łodygi nie może przekraczać 5 cm długości i 1,5 mm grubości.

Surowiec krojony

Kawałki liści cienkich, kruchych, dość silnie pokurczonych, ciemniejszych na górnej stronie, z widocznymi białawymi, szczecinowatymi włoskami. Strona dolna jaśniejsza, prawie naga. Silnie wystające unerwienie tworzy siateczkę.

Zapach

Zapach surowca cytrynowy, zwłaszcza po rozruci.

Ważniejsze cechy budowy anatomicznej

Komórki skórki górnej i dolnej zatokowo-faliste. Aparaty szparkowe tylko na dolnej powierzchni liścia. Charakterystyczne włoski gruczołowe typu *Labiatae* występują we wgłębieniach przeważnie na dolnej skórcie. Na obu skórkach, częściej jednak na górnej, występują krótkie, jedno- lub dwu-komórkowe, stożkowate włoski, o ostrym szczytce. Na nerwach występują grubocienne, trzy-sześciokomórkowe włoski. Włoski główkowe mają jedno- lub dwukomórkową główkę i jedno- lub więcej komórkowy trzon. Mięsz palisadowy jednorzędowy przerywa się w nerwie.

Elementy proszku

Surowiec sproszkowany jest zielonoszary. Znamionymi jego składnikami są: fragmenty skórki z aparatami szparkowymi i włoskami gruczołowymi typu *Labiatae*, dość liczne włoski stożkowate, włoski kilkukomórkowe bezgłówkowe i włoski główkowe,

Do badania użyć olejek z „Oznaczenie zawartości olejku”. Nanieść 20 µl roztworu olejku w ksylenie o stężeniu 0,1 ml/ml (roztwór A) i 10 µl ksylenowego roztworu substancji porównawczej cytralu o stężeniu 20 µl/ml (roztwór B). Chromatogram wysuszyć w temp. pokojowej, spryskać roztworem waniliny w kwasie siarkowym (10 g/l) i ogrzewać kilka min w temp. 100°C-105°C.

Obecność na chromatogramie roztworu A plamy (2), odpowiadającej plamie cytralu (substancja porównawcza - roztwór B) oraz innych plam, potwierdza tożsamość surowca.

Czystość

1. Strata masy po suszeniu nie większa niż 12,0% (str. 149^{II}).
2. Popiołu nie więcej niż 12,0% (str. 39^{II}).
3. Rozkruszu, przechodzącego przez sito 3,15 mm (str. 62^{II}), nie więcej niż 4% (str. 148^I).
4. Liści o niewłaściwym zabarwieniu nie więcej niż 12% (str. 148^I).
5. Innych części tej samej rośliny, a także łodyg grubszych niż 1,5 mm, nie więcej niż 3% (str. 148^I).
6. Zanieczyszczeń organicznych nie więcej niż 0,5% (str. 148^I).
7. Zanieczyszczeń mineralnych nie więcej niż 1% (str. 148^I).

Oznaczenie zawartości olejku

Zawartość olejku nie mniejsza niż 0,05% (v/m). Badanie wykonać wg monografii „Oznaczenie zawartości olejku” (str. 151^I); do badania użyć 50,0 g nierozdrobnionego surowca, 500 ml wody i wykonać oznaczenie metodą I.

Przechowywanie. W zamkniętych opakowaniach, w temp. nie wyższej niż 25°C, chronić od światła, wilgoci i wpływu obcych zapachów.

Działanie i/lub zastosowanie. Uspekajające.

Dawki zwykle stosowane	Jednorazowa	Dobowa
Doustnie w naparach	1,5-4,5	6,0-18,0

fragmenty śródliscia.

Badanie metodą chromatografii cienkowarstwowej (str.
72^{II})

Faza nieruchoma: żel krzemionkowy G

Faza ruchoma: chloroform

Farmakopea Polska wyd. VI (2002)

872, 873