

## OBSAH ASKARIDOLU V *CHENOPodium AMBROSIOIDES* L. VYSKYTUJÚC OM SA NA SLOVENSKU

G. DUŠINSKÝ, M. TYLOVÁ

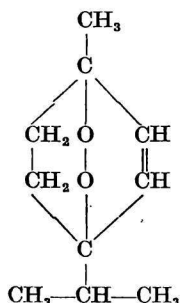
Štátny ústav pre kontrolu liečiv v Bratislave

### Úvod

Askaridol je zložkou éterických olejov niektorých rastlín z čelade mrlíkovitých (*Chenopodiaceae*) účinnou proti črevným parazitom. Hlavným zdrojom je *Chenopodium ambrosioides* L., var. *anthelminticum* GRAY, ktorá rastie v Severnej Amerike. Jej príbuzná rastlina *Chenopodium ambrosioides* L. (mrlík voňavý), pôvodom z Južnej Ameriky, bola prenesená do Európy, kde na niektorých miestach splanela a niekde sa aj pestovala pod triviálnym názvom „mexický“ alebo „jezuitský“ čaj. Jej výskyt sme zistili u nás vo voľnej prírode v okolí Bratislavy. Je to jednoročná bylina vysoká 40—60 cm, intenzívnej charakteristickej vône. O obsahu askaridolu v éterickom oleji tejto rastliny sú v literatúre protichodné údaje [1, 2].

V našej republike sa kultiváciu mrlíka voňavého zaoberali V. Košová a spolupracovníci [3], ktorí stanovili aj obsah askaridolu v tejto rastline, ako aj v iných príbuzných druhoch, napríklad v mrlíku strapcovitom *Chenopodium botrys* L. a v mrlíku zápachajúcom *Chenopodium foetidum* SCHRAD. K výsledkom tejto práce sa vrátíme v diskusii.

Askaridol je peroxydom z terpénového radu:



V éterickom oleji z rastliny americkej odrody býva jeho obsah až 60—75 %. Askaridol bol pripravený aj synteticky [4, 5].

Na chemické stanovenie askaridolu v éterických olejoch jestvuje rad metód. Najčastejšie sa používa jodometrická titrácia [6]. Táto však poskytuje podľa nových údajov [7, 8] vyššie výsledky, než sú teoretické. Takisto nevhodné sú iné klasické spôsoby stanovenia, ako je extrakčná metóda pomocou 60 %-nej

kyseliny octovej [9], titanometrická titrácia [10] a retitrácia kyseliny askorbovej dichlórfenolindofenolom [11].

Polarografické stanovenie askaridolu, ktoré prvýkrát opísal B. Bitter [12], zdalo sa vhodným a jednoduchým a okrem u nás používalo sa na stanovenie askaridolu aj v zahraničí, a to v Anglicku [13] a v Japonsku [14, 15]. Polarografické stanovenie je špecifické a zakladá sa na redukcii peroxydovej skupiny v molekule askaridolu.

Meranie absorpcie v infračervenej časti spektra má obzvlášť význam pre kvalitatívne zistenie askaridolu [16, 17]. Môže sa však použiť aj na jeho kvantitatívne stanovenie [18, 19]. V údajoch jednotlivých autorov o infračervenom spektre askaridolu sú niektoré nezrovnalosti.

Askaridol nevykazuje v ultrafialovej časti spektra od 210 m $\mu$  do 400 m $\mu$  nijakú absorpciu a je opticky inaktívny.

Účelom našej práce bolo po overení spoľahlivého spôsobu stanovenia askaridolu zistiť, či a koľko ho obsahuje mrlík voňavý domáceho pôvodu.

## Experimentálna časť

### *Použité aparatúry*

Na destiláciu éterických olejov z rastliny sa používala aparatúra podľa Derynga [20].

Pri polarografických prácach sa používal polarograf LP 55 A. Polarografické zariadenie bolo bežné.

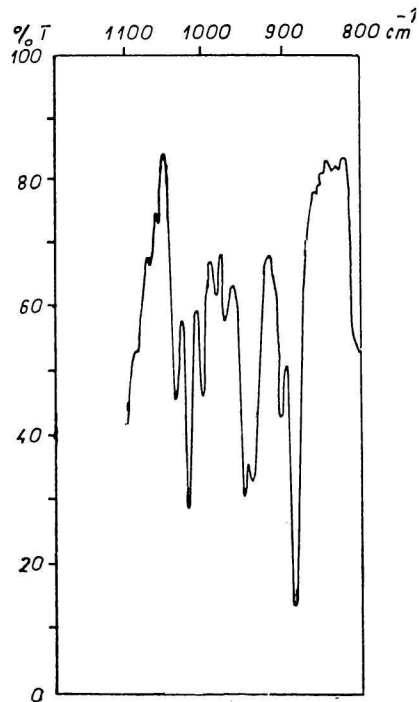
Infračervené absorpčné spektrá sa merali na dvojlúčovom registračnom spektrofotometri UR 10 Zeiss. Používali sa kyvety z NaCl o hrúbke 0,16 mm. V oblasti 700 až 1800 cm<sup>-1</sup> sa pracovalo s hranolom z NaCl, v oblasti 1800—3500 cm<sup>-1</sup> s hranolom z LiF.

Všetky použité chemikálie boli čistoty p. a.

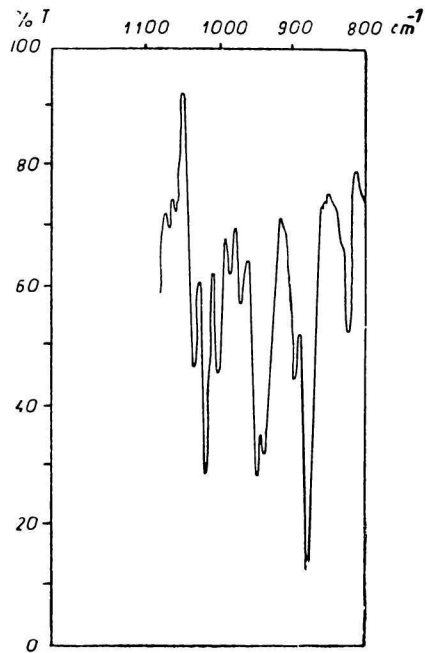
### *Príprava štandardu askaridolu*

Chenopódiový olej „Oleum chenopodii USP, Retort Pharm. Co. Long Island“ sme dvakrát podrobili vákovej frakčnej destilácii pri tlaku 7 mm Hg, pričom sa zachytávala frakcia medzi 90—93 °C, ktorá obsahuje askaridol. Frakciu sme podrobili čisteniu adsorpčnou chromatografiou. Pred zistením podmienok adsorpčnej chromatografie sme orientačne urobili oddelenie askaridolu chromatografiou na tenkej vrstve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Používali sme alkalický Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podľa Brockmanna o aktivite III, Lachema, n. p. Ako vyvíjacia sústava sa osvedčil benzén s 5 % etylacetátom. Hodnota  $R_F$  askaridolu bola 0,78. Askaridol pod ultrafialovým svetlom svieti hnedožlto. Dokazoval sa aj jodidovým testom na peroxydy podľa E. Stahla [21].

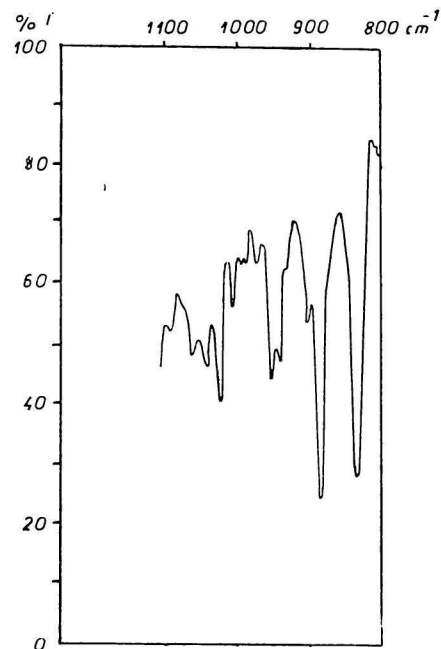
Adsorpčná kolóna sa naplnila kysličníkom hlinitým ako adsorbentom a premývala sa benzénom obsahujúcim 5 % etylacetát. Potom sa naniesol 1 g uvedenej frakcie askaridolu v roztoku mobilnej fázy na vrch kolóny. Eluovanie uvedenou sústavou sa sledovalo pod ultrafialovým svetlom. Oddelili sa tri zóny. Prvá fluoreskovala bledožlto, druhá modrožlto a tretia hnedožlto. Poslednú, t. j. najnižšiu, obsahujúcu čistý askaridol, sme eluovali až do zániku fluorescencie. Po odparení eluovala a vysušení v exsíkátore



Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrum štandardu askaridolu. 12,5 % askaridol v  $\text{CHCl}_3$ . Kyvety NaCl 0,16 mm.



Obr. 2. Infračervené absorpčné spektrum éterického oleja *Oleum chenopodii USP*. 12,5 % éterického oleja v  $\text{CHCl}_3$ . Kyvety NaCl 0,16 mm.



Obr. 3. Infračervené absorpčné spektrum éterického oleja získaného z *Chenopodium ambrosioides L.* z okolia Bratislavy. 12,5 % éterického oleja v  $\text{CHCl}_3$ . Kyvety 0,16 mm NaCl.



Tabuľka 1

Absorpčné pásy infračerveného spektra askaridolu (od 800—1800  $\text{cm}^{-1}$ ) v  $\text{CHCl}_3$ 

$\text{cm}^{-1}$	$\mu$	Intenzita
882	11,34	silný
899	11,12	stredný
940	10,64	stredný
950	11,53	stredný
970	10,32	slabý
985	10,15	slabý
1003	9,99	slabý
1020	9,80	stredný
1048	9,54	stredný
1118	8,95	silný
1145	8,73	stredný
1250	8,00	silný
1308	7,65	slabý
1318	7,57	slabý
1385	7,22	silný
1460	6,82	silný
1478	6,75	silný

## Výsledky a diskusia

### Obsah askaridolu

Tab. 2 podáva výsledky stanovení obsahu askaridolu metódou jodometrie, polarografie a infračervenej spektrofotometrie.

### Diskusia

Ako vyplýva z tab. 2, výsledky polarografického stanovenia sú v dobrom súlade so stanovením metódou infračervenej spektrofotometrie. Jodometrická metóda poskytuje vo všetkých prípadoch vyššie výsledky. Infračervená spektrofotometria a polarografia podávajú súčasne aj kvalitatívny dôkaz askaridolu. Infračervenou spektrofotometriou zisťujeme okrem toho prítomnosť iných látok v éterickom oleji. Pás pri 825  $\text{cm}^{-1}$  pravdepodobne prislúcha cymolu, prítomnému v značnom množstve v éterických olejoch z *Chenopodium ambrosioides* L. Frakčnou destiláciou za vákua aj bez adsorpčnej chromatografie získame spektrá bez pásu cymolu.

Tabuľka 2

Výsledky stanovenia askaridolu vo vzorkách

Éterický olej	Obsah askaridolu v %		
	jodometria	polarografia	infračervená spektrografia
získaný z <i>Chenopodium ambrosioides</i> L. z okolia Bratislavy	53,2	39,6	45,3
	52,0	42,1	42,5
získaný z <i>Chenopodium ambrosioides</i> L. Liečivé rastliny, n. p., Malacky	53,0	38,6	40,9
	53,5	36,4	41,0
Oleum chenopodii anthelmintici USP	73,9	62,5	66,3
	74,6	62,3	65,0
Oleum chenopodii anthelmintici zo skladu liečiv v Bratislave	58,8	47,8	49,0
	61,5	48,6	50,5
získaný z <i>Chenopodium botrys</i> L. z okolia Bratislavy	0,75	∅	∅

Už Maruyama zistil, že jodometricky možno obsah askaridolu zistiť aj v takých éterických olejoch, ktoré askaridol vôbec neobsahovali. Napríklad v destilačnej frakcii, neobsahujúcej nijaký askaridol, jodometricky zistil 17 % askaridolu. V tomto zmysle možno pochybovať o výsledkoch práce [3], ktorá sa zaoberala stanovením askaridolu v rozličných druhoch mrlíka výlučne jodometricky. Touto metódou sa zistilo, že v éterickom oleji z mrlíka zápachajúceho (*Chenopodium foetidum* SCHRAD.) je 34 % askaridolu a z mrlíka strapcovitého (*Chenopodium botrys* L.) 17,5 %.

V mrlíku strapcovitom (*Chenopodium botrys* L.), ktorý sme zbierali v okolí Bratislavy, bolo podľa jodometrie 0,75 % askaridolu, avšak podľa analýzy infračervenou spektrofotometriou, ako aj polarografiou askaridol nebol prítomný.

### Súhrn

Rastlina mrlík voňavý (*Chenopodium ambrosioides* L.) vyskytujúca sa v okolí Bratislavy obsahuje 2 % éterického oleja s obsahom 40 % askaridolu. Mrlík strapcovitý (*Chenopodium botrys* L.) obsahuje éterický olej bez askaridolu. Súbežné stanovenie askaridolu polarograficky a infračervenou spektrofotometriou poskytuje najspolahlivejšie výsledky. Jodometrická titrácia dáva vyššie výsledky a je pre askaridol nešpecifická.

Pri stanovení infračervenej spektrofotometriou sa navrhuje pás pri  $882\text{ cm}^{-1}$ , ktorý prislúcha peroxydovej väzbe na kvantitatívne určenie askaridolu.

Pri príprave štandardu askaridolu sa uvádza jeho čistenie pomocou adsorpčnej chromatografie a jeho chovanie pri chromatografii tenkou vrstvou.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКАРИДОЛА В *CHENOPODIUM AMBROSIOIDES*  
L. ВСТРЕЧАЮЩИМСЯ В СЛОВАКИИ

Г. ДУШИНСКИ, М. ТИЛЛОВА

Государственный институт контроля медикаментов в Братиславе

Растение *Chenopodium ambrosioides* L. встречающееся в окрестностях Братиславы, содержит 2 % эфирного масла с 40 % содержанием аскаридола. *Chenopodium botrys* L. содержит эфирное масло но без аскаридола. Параллельное определение полярографией и инфракрасной спектрофотометрией дало самые надежные результаты. Йодометрическая титрация дает повышенные результаты и для аскаридола не является специфической.

При определении инфракрасной спектрофотометрией предлагается пасмо  $882\text{см}^{-1}$  которое соответствует пероксидной связи для количественного определения аскаридола.

При приготовлении стандарта аскаридола приводятся способы его очистки при помощи адсорбционной хроматографии и его поведение при хроматографии в тонком слое.

Поступило в редакцию 20. 11. 1961 г.

GEHALT AN ASKARIDOL IM WOHLRIECHENDEN GÄNSEFUSS  
*CHENOPODIUM AMBROSIOIDES* L., IN DER SLOWAKEI  
VORKOMMEND

G. DUŠINSKÝ, M. TYLLOVÁ

Staatliches Institut für Heilmittelkontrolle in Bratislava

Die in der Umgebung von Bratislava auftretende Pflanze *Chenopodium ambrosioides* L. enthält 2 % eines ätherischen Öls mit einem Gehalt von 40 % Askaridol. *Chenopodium botrys* L. — der flaumige Gänsefuß — enthält ein ätherisches Öl ohne Askaridol. Die gleichlaufende Bestimmung durch Polarographie und Infrarotspektrophotometrie gewährt die verlässlichsten Resultate. Die jodometrische Titration ergibt die höchsten Ergebnisse und ist für Askaridol unspezifisch.

Bei der Bestimmung mittels der Infrarotspektrophotometrie wird das Band bei  $882\text{ cm}^{-1}$  vorgeschlagen, welches der Peroxydbindung für die quantitative Bestimmung des Askaridols zugehörig ist.

Bei der Herstellung des Standard-Askaridols wird dessen Reinigung mit Hilfe der Adsorptionschromatographie, und dessen Verhalten bei der Dünnschicht-Chromatographie angegeben.

In die Redaktion eingelangt den 20. 11. 1961

## LITERATÚRA

1. Berger F., *Handbuch der Drogenkunde IV*, Wien 1954, 193. — 2. Gildemeister E., Hoffman F., *Die ätherischen Öle IV*, Berlin 1954, 605. — 3. Košová, V. a spolupracovníci, *Pharmazie* 13, 631 (1958). — 4. Schenck O., *Südd. Apoth. Ztg.* 86, 1 (1948). — 5. Halpern A., *JAPA Sci. Ed.* 40, 68 (1951). — 6. Cocking P. T., Hymas F. C., *Analyst* 55, 180 (1930). — 7. Beckett A. H., Jolliffe G. O., *J. Pharmacol.* 4, 738 (1952). —

8. Böhme H., Emster K., Arch. Pharm. 284/56, 171 (1951). — 9. Nelson E. K., JAPA 11, 836 (1921). — 10. Paget E., Analyst 51, 170 (1926).  
11. Halpern A., JAPA Sci. Ed. 37, 161 (1948). — 12. Bitter B., Collection 15, 677 (1950). — 13. Beckett A. H., Dombrow M., J. Pharm. Pharmacol. 4, 738 (1952). — 14. Maruyama M., J. Chem. Soc. Japan 55, 617 (1952). — 15. Maruyama M., J. Chem. Soc. Japan 54, 745 (1951). — 16. Szmart E., Halpern A., J. Am. Chem. Soc. 71, 1133 (1949). — 17. Maruyama M., J. Pharm. Japan 72, 927 (1952). — 18. Maruyama M., Pharmazie 8, 595 (1953). — 19. Beckett A. H. a spolupracovníci, J. Pharm. Pharmacol. 7, 55 (1955). — 20. Pharmacopoea Polonica III, 1954, 742. — 21. Stahl E., Arch. Pharm. 293, 536 (1960). — 22. Pharmacopoea Hungarica V, 2. zv., 1954, 568. — 23. Leadbeater R., Compt. rend. 230, 829 (1950).

Do redakcie došlo 20. 11. 1961

*Adresa autorov:*

*Inž. Gabriel Dušínský, dr. Ph.Mr. Margita Tyllová, Bratislava, Kvetná 11, Štátny ústav pre kontrolu liečív.*