

# ETARSKA ULJA



**Biohemija  
Ljekovitih biljaka**

**Mijat Božović**

# Šta su etarska ulja?



**Mirisne, isparljive smješe raznih jedinjenja; tečni produkti biljnog tkiva.**

- **Isparljivost** čini da se razlikuju od masnih ulja;
- Biljke koje ih sadrže zovu se **aromatične biljke**; ako se neki djelovi ovih biljaka koriste zbog terapijskih efekata etarskih ulja ili pojedinih sastojaka ulja – zovu se **aromatične droge**;
- Veliki broj ovakvih biljaka se gaji: koriste se kao začini zbog arome (ukusa i mirisa);
- Najjednostavniji i najstariji način izolovanje ulja iz biljne sirovine je **destilacija vodenom parom**;
- **Rektifikovana ulja.**



# Rasprostranjenje i lokalizacija

- Široko rasprostranjena u biljkama (uglavnom vaskularnim), ograničeno u gljivama, životinjama i mikroorganizmima;
- Porodice posebno bogate uljima: Lamiaceae, Apiaceae, Asteraceae, Pinaceae, Lauraceae, Rutaceae, Myrtaceae, Zingiberaceae;
- Mogu se naći u svim organima/djelovima biljke;
- Etarska ulja kao **proizvodi heliosinteze**;
- Najčešće manje od **1%** u biljci (rijetko velike količine);
- Nastaju aktivnošću **endogenih i egzogenih** sekretornih struktura: **idioblasti** (pr. Piperaceae i Zingiberaceae), **šizogeni** (pr. Apiaceae) i **lizogeni kanali/šupljine** (pr. Rutaceae), **žlijezde i žljezdane** (peltatne i kapitatne) **dlake** (pr. Asteraceae i Lamiaceae).



# Biološka uloga etarskih ulja

- **Atraktantno** djelovanje na insekte i životinje (u cilju oprašivanja i raznošenja/rasijavanje plodova/sjemena);
- **Odbrambeni** mehanizam (**antifidno** i **fitoaleksinsko** djelovanje) biljke: zaštita od herbivora, insekata i/ili mikroorganizama;
- **Autopatske** i **alelopatske** interakcije;
- **Regulacija sadržaja vode**: u smislu zaštite od prekomjerne transpiracije (formiranje mikroklike).



Etarska ulja



# Fizičke osobine etarskih ulja

- **Tečnosti** na sobnoj temperaturi (rjeđe viskozne ili polučvrste konzistencije), **lako pokretljive**, bezbojne/slabo obojene, bistre, specifičnog, **prijatnog** ili **neprijatnog mirisa**;
- **Lipofilna**: rastvaraju se u nepolarnim organskim rastvaračima, etanolu, mastima i masnim uljima, **ne rastvaraju se u vodi**;
- **Relativna gustina** manja ili veća od 1 (uglavnom manja);
- **Parametri kvaliteta**: indeks refrakcije i ugao skretanja ravni polarizovane svjetlosti (optički aktivna terpenska jedinjenja);
- **Specifična osobina**: rastvorljivost u EtOH određenog razblaženja;
- Nemaju tačno definisanu **temperaturu ključanja**: od 150 do 350°C.



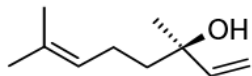
# Hemijski sastav etarskih ulja

- Kompleksne smješe polarnih i nepolarnih jedinjenja: i do 200 različitih jedinjenja (često ona u tragovima definišu cjelokupan miris);
- Dvije glavne klase jedinjenja: **terpenoidi** i **fenilpropanoidi**;
- U okviru terpenske frakcije: isparljivi **mono-** i **seskviterpeni**, uglavnom ugljovodonici i njihovi oksidovani oblici;
- Aromatični, fenilpropanski sastojci zastupljeni u manjim količinama, rijetko kao dominantni sastojci (pr. ulje anisa ili karanfilića);
- Rjetko **C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>** jedinjenja poput vanilina i derivata antranilne kiseline;
- Dodatno se mogu naći: alifatični ugljovodonici, kiseline, alkoholi, aldehidi, estri ili laktoni, veoma rijetko S- ili N-jedinjenja i kumarini.

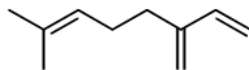


# Monoterpenski sastojci

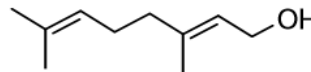
- Aciklični (linearni), monociklični i biciklični;
- **Alifatične** i **aromatične** (monoterpenski fenoli) strukture;
- Na osnovu uvedenih funkcionalnih grupa: ugljovodonici, alkoholi, ketoni, aldehidi, kiseline, estri, fenoli, etri, oksidi, peroksidi, epoksidi.



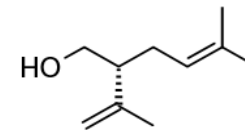
linalol



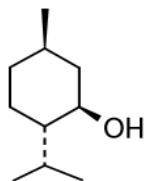
mircen



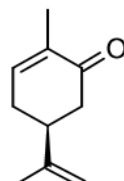
geraniol



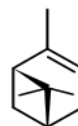
lavandulol



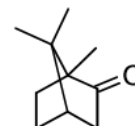
mentol



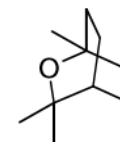
karvon



$\alpha$ -pinen



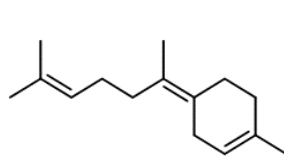
kamfor



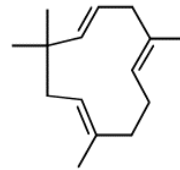
eukaliptol

# Seskviterpenski sastojci

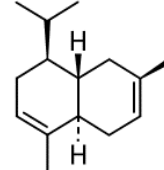
- Aciklični i ciklični (veća je mogućnost ciklizacije);
- Javljaju se kao ugljovodonici, alkoholi, ketoni, aldehidi, oksidi i estri.



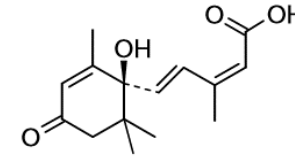
**bisabolen**



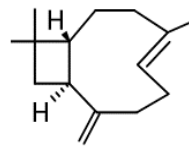
**humulen**



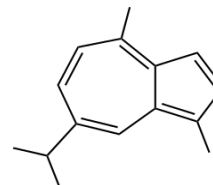
**$\alpha$ -kadinen**



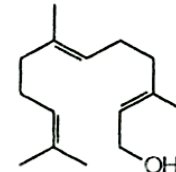
**apscisinska kiselina**



**kariofilen**



**gvajazulen**

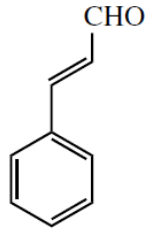


**farnezol**

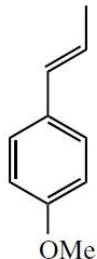


# Fenilpropanski sastojci

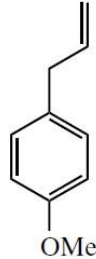
- **C<sub>3</sub> bočni lanac** vezan za **fenolni prsten**;
- Najčešće **alil-** (npr. eugenol, miristicin, estragol) ili **propenilfenoli** (npr. anetol) i **aldehidi** (npr. cinamaldehyd);
- Nastaju **putem šikiminske kiseline** preko glavnog prekursora **ci-metne** i **p-hidroksicimetne kiseline** (koje nastaju od aromatičnih aminokiselina fenilalanina odnosno tirozina).



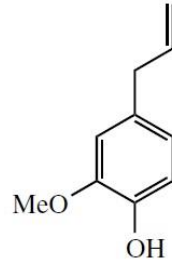
cinamaldehyd



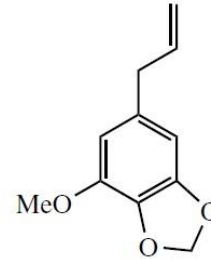
anetol



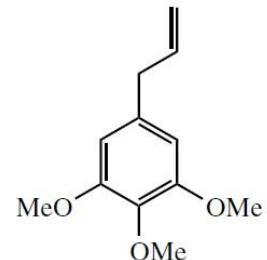
estragol



eugenol



miristicin



elemicin

# Varijabilnost sadržaja i sastava

- Produkcija etarskih ulja je **genetski determinisana**;
- Genetska kontrola podložna uticaju endogenih i/ili egzogenih faktora;
- Pojam **hemijskih rasa** (hemotipova);
- Faktori koji utiču na sastav ulja:
  - **genotip,**
  - **fenofaza ontogenetskog razvića,**
  - **ekološki** (sredinski) **faktori,**
  - **način obrade sirovine, i**
  - **način izolovanja etarskog ulja.**

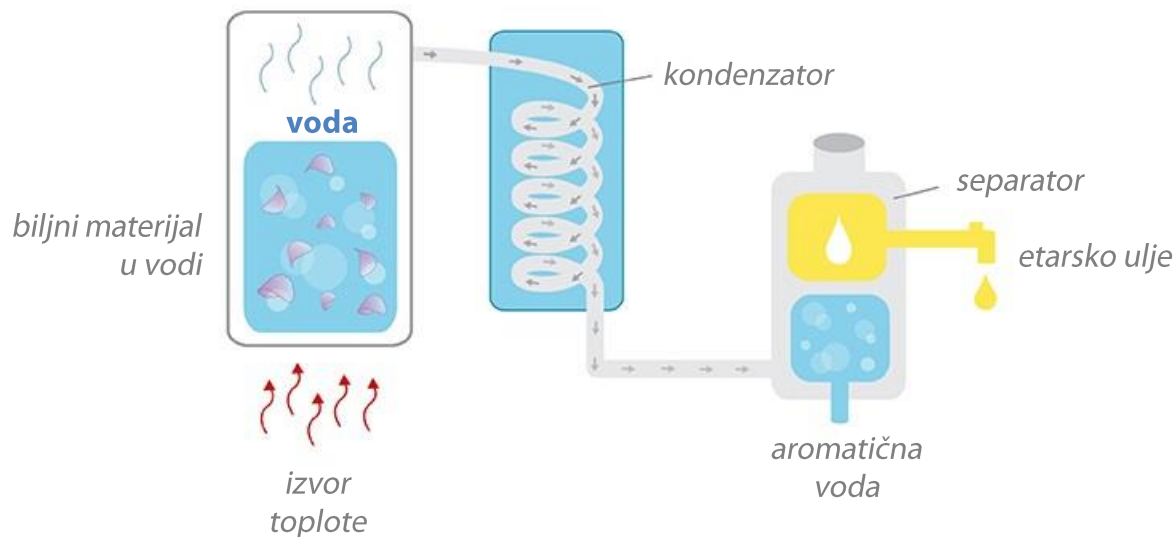


# Metode izolovanja etarskih ulja

- **Destilacija:** vodom (hidrodestilacija) ili vodenom parom (*steam distillation*);
- **Turbo-destilacija** (droga je *in toto*);
- **Hidrodifuzija** (za industrijsko dobijanje);
- Mehaničko **cijeđenje** (presovanje) sirovog materijala (uglavnom za etarska ulja *Citrus* vrsta);
- Ekstrakcija nepolarnim organskim rastvaračima;
- **Anfleraž:** topli ili hladni;
- Ekstrakcija **superkritičnim fluidima** (najčešće CO<sub>2</sub>).



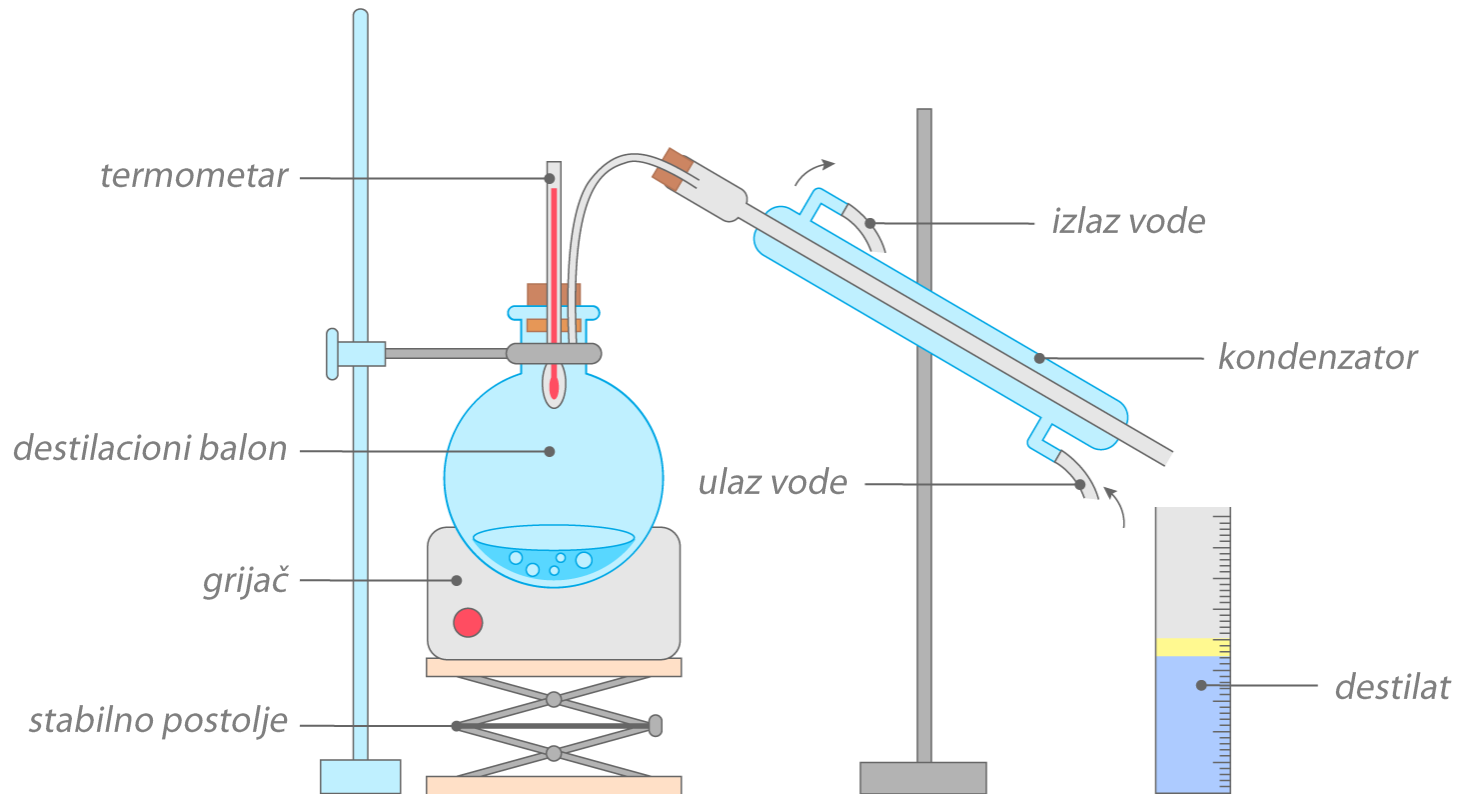
# Destilacija vodom (hidrodestilacija)



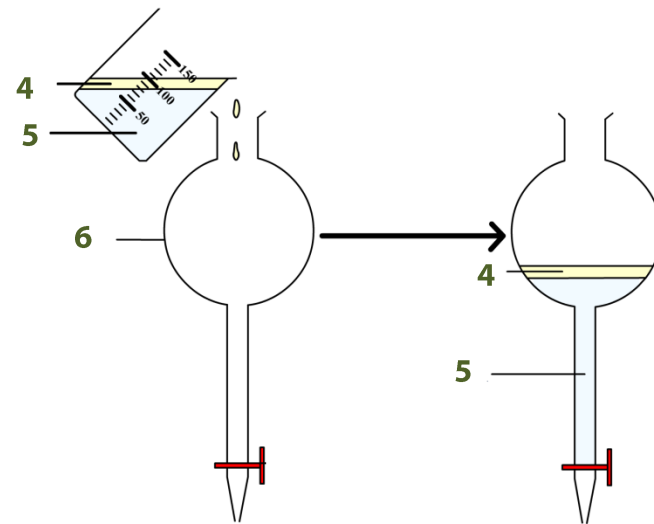
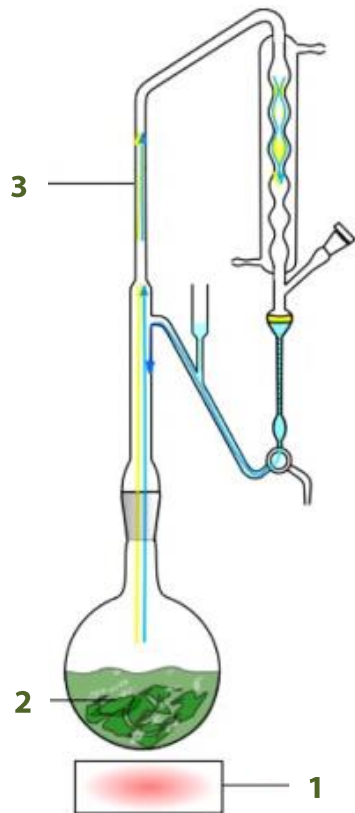
## Hidrodestilacija:

Najjednostavniji način izolovanja etarskog ulja iz biljne sirovine; propisno usitnjen materijal se kuva u vodi, a mješavina para (vodene i etarskog ulja) se kondenzuje u kondenzatoru (hladnjaku) a onda razdvaja u separatoru; dobija se etarsko ulje i voda (aromatična/floralna voda, hidrosol/hidrolat).

# Aparatura za hidrodestilaciju



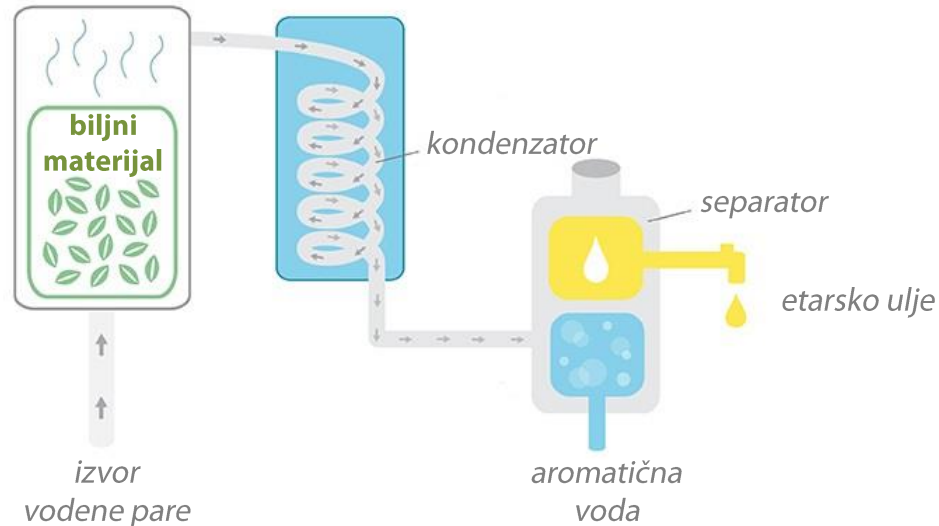
# Clevenger aparat za destilaciju



## Izolovanje etarskog ulja procesom hidrodestilacije aparatom tipa *Clevenger*,

- 1 – izvor toplote,
- 2 – biljni materijal pomiješan sa vodom,
- 3 – para koja nosi vodu (—) i ulje (—),
- 4 – etarsko ulje,
- 5 – voda,
- 6 – lijevak za odvajanje.

# Destilacija vodenom parom



## Destilacija vodenom parom:

Često se izjednačava sa hidrodestilacijom; materijal se stavlja u kazan kroz koji prolazi struja vodene pare koja sa sobom odnosi etarsko ulje koje se oslobađa iz biljnog tkiva; nakon prolaska kroz kondenzator i odvajanja u separatoru, dobijaju se dvije faze – etarsko ulje i aromatična voda.

# Aparatura za destilaciju parom

## Izolovanje etarskog ulja procesom destilacije vodenom parom,

1 – izvor toplote,

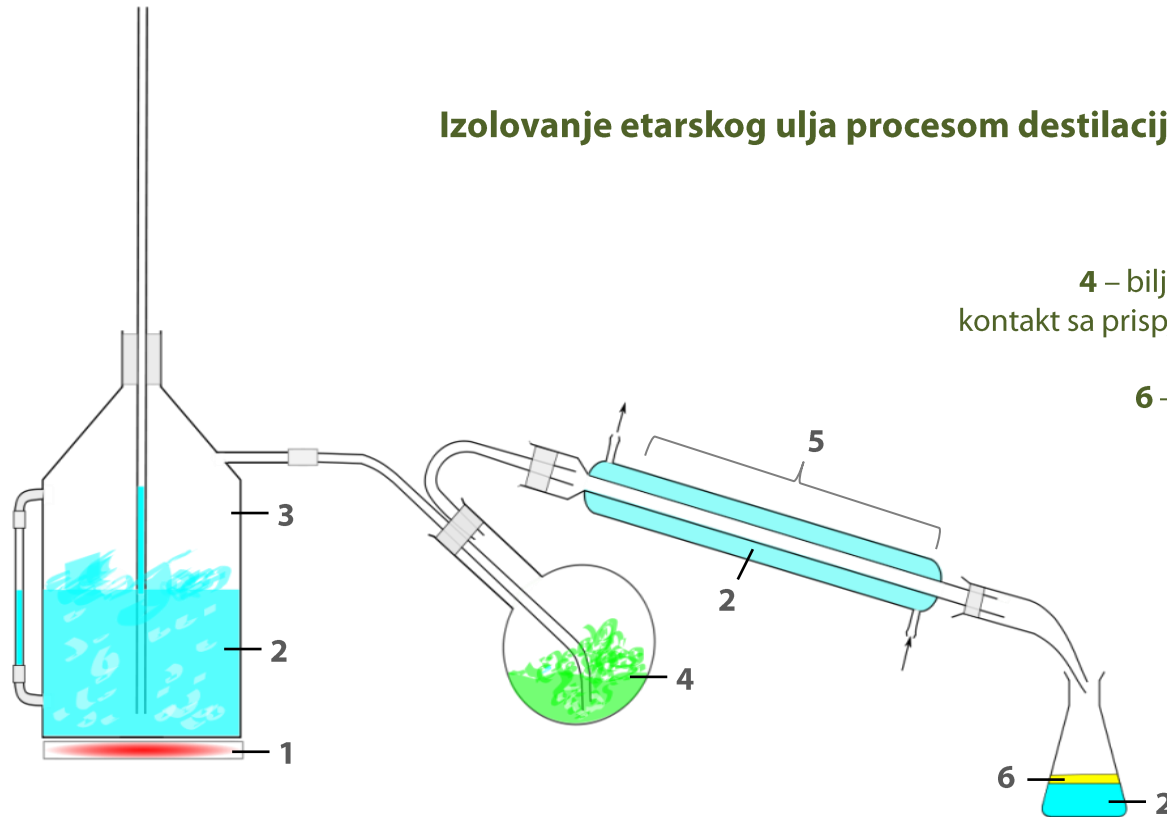
2 – voda,

3 – vodena para,

4 – biljni materijal koji dolazi u kontakt sa prispjelom vodenom parom,

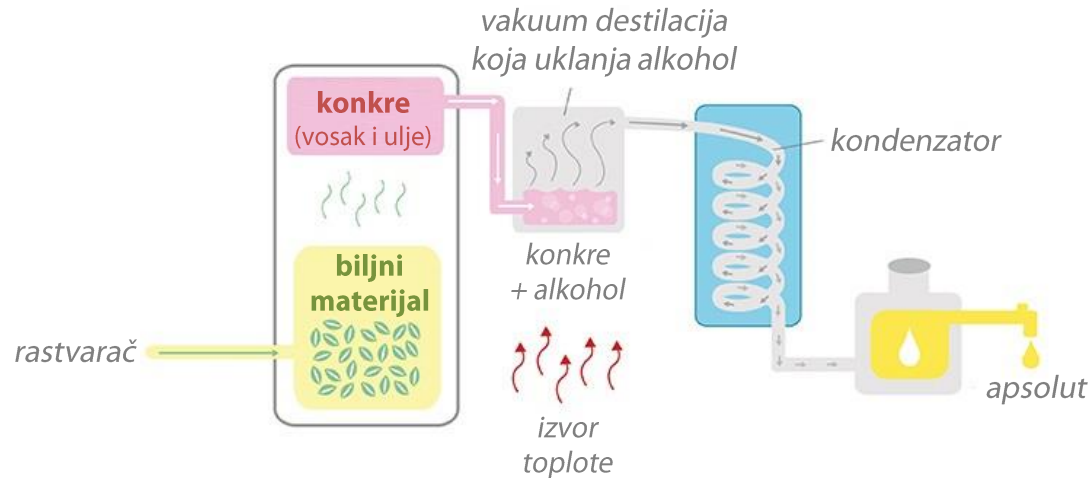
5 – kondenzator,

6 – faza sa etarskim uljem.





# Ekstrakcija rastvaračima



## Ekstrakcija rastvaračima:

Uglavom za potrebe parfimerijske i kozmetičke industrije; sirov ili suv biljni materijal se iscrpljuje nepolarnim organskim rastvaračima i dobija se **konkre** odnosno **rezinoid**; rastvarač se zatim predestiliše; **apsolut** se dobija alkoholnom ekstrakcijom konkrea ili rezinoida na sobnoj temperaturi: hlađenjem se iz njega izdvajaju voskovi a etanol otpari destilacijom.

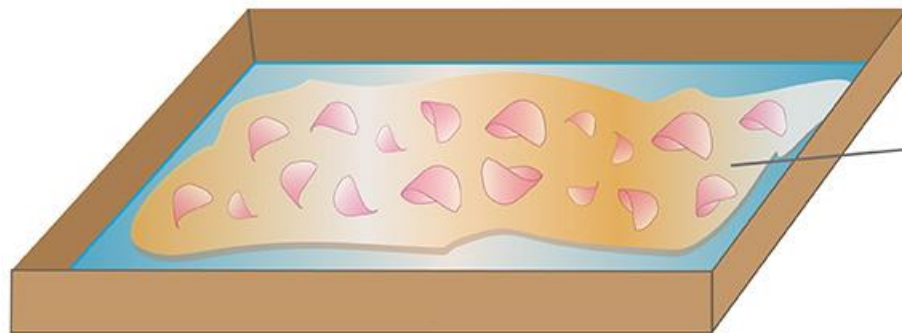
# Ekstrakcija presovanjem



## **Ekstrakcija presovanjem:**

Uglavom za primjenjuje kod sirovine meke konzistencije koja sadrži veliku količinu ulja (najpoznatiji je proces cijedenja etarskog ulja kore agruma).

# Anfleraž ekstrakcija



*masna podloga  
prekrivena cvjetovima*

## Topli i hladni anfleraž:

Koristi se za dobijanje veoma finih ulja cvjetova koja se koriste u parfimeriji; neutralne masne podloge se razlivaju na staklene površine i, kada očvrstu, prekrivaju cvjetovima; difuzijom ulje prelazi u podlogu (hladni anfleraž); topli anfleraž predstavlja digestiju cvjetova u zagrijanoj podlozi; na ovaj način se dobijau tzv. **pomade** iz kojih se direktnom ekstrakcijom etanolom dobija apsolut.

# Proizvodnja etarskih ulja

- Izdvojena smješa od **dvije faze**: voda i etarsko ulje;
- **Odvajanje** od vode ili rastvarača i sušenje preko anh.  $\text{NaSO}_4$ ;
- **Pakovanje**: staklene ili aluminijske posude (ili od nekog drugog inertnog materijala) koje se dobro zatvaraju;
- **Čuvanje** na hladnom i tamnom mjestu, nekad uz dodatak konzervansa;
- Neka ulja se podvrgavaju **neutralizaciji, obezbojavanju, rektifikaciji**; moguće i **frakciono destilisanje** (obogaćivanje određenim sastojcima);
- **Stearopteni** (sastojci koji se izdvajaju hlađenjem, npr. mentol i kamfor) i **eleopten** (tečni ostatak).



# Kvalitet droga i etarskih ulja

- **Kvalitet aromatične droge:** definisan sadržajem etarskog ulja;
- Kontinuirana hidrodestilacija po *Clevenger*-u različitog trajanja za:
  - ulja čija je relativna gustina manja od 1,
  - ulja čija je relativna gustina veća od 1,
  - ulja čiji sastojci očvrstu na višoj temperaturi;
- **Kvalitet** etarskog ulja: definisan organoleptičkim osobinama i vrijednostima nekih fizičkih parametara (hemijski se ograničeno koriste);
- **Gasna hromatografija** za **hemijsku analizu etarskih ulja;**
- Kombinacija sa **masenim detektorom:** identifikacija sastojaka;
- Kombinacija sa **plamenojonizujućim detektorom:** kvantifikacija sastojaka.



# Djelovanje etarskih ulja i droga

**Djelovanje aromatičnih droga samo dijelom je zasnovano na aktivnosti etarskih ulja; sa druge strane, aktivnost ulja je mješavina aktivnosti njegovih sastojaka (ukupna aktivnost ulja).**

- **Antimikrobno djelovanje** ulja i aromatičnih droga;
- **Spazmolitička aktivnost** ulja;
- **Iritirajuće dejstvo** na kožu/sluzokožu: rubefacijentno, ekspektorantno i diuretično djelovanje;
- **Lokalno-anestetičko dejstvo** nekih ulja i sastojaka ulja;
- **Antioksidativna aktivnost** ulja i ekstrakata aromatičnih droga;
- Rijetko ispoljavaju hroničnu toksičnost (veća opasnost od akutne i *per os* primjene velikih doza), malo je podataka o mutagenim, teratogenim i kancerogenim djelovanjima.



# Primjena etarskih ulja i droga

- Kao infuz ili tinktura pojedinačnih ili mješovitih aromatičnih droga: samo dijelom sastojci ulja, mnogi drugi sastojci droge;
- Kao **dezinficijensi i antiseptici**, kao **spazmolitici** (za opuštanje spazma glatke muskulature digestivnih organa, kao blagi sedativi, relaksirajuća sredstva i sredstva za otklanjanje nesаницe);
- U terapiji oboljenja sa **bolovima u perifernim mišićnim tkivima**;
- Ulja se ugrađuju u razne dermatološke preparate, služe i za aromatizaciju farmaceutskih oblika za *per os* primjenu;
- U **prehrambenoj, kozmetičkoj i parfimerijskoj industriji**;
- Primjena inhalacijom i **aromoterapija**.



# Pitanja?



- Šta su etarska ulja?
- Kakav je hemijski sastav etarskih ulja?
- Koji su značajni monoterpenski sastojci?
- Koji su značajni seskviterpenski sastojci?
- Koji su značajni fenilpropanski sastojci?
- Kojim ekstraktivnim metodama se izoluju etarska ulja?
- Od čega zavisi sastav i sadržaj ulja u biljci?
- Koja su djelovanja etarskih ulja i droga?
- Koje su terapijske primjene etarskih ulja i droga?

