

ETARSKA ULJA



Farmakognozija I
Mijat Božović

Šta su etarska ulja?



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

- Njihova **isparljivost** čini da se razlikuju od masnih ulja;
- Biljke koje ih sadrže zovu se **aromatične biljke**, a ako se neki djelovi ovakvih 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**.



Rasprostranjenost etarskih ulja

- Široko rasprostranjena u biljkama (uglavnom vaskularnim);
- Naročito bogate uljima su vrste Pinaceae, Zingiberaceae, Lauraceae, Rutaceae, Apiaceae, Myrtaceae, Lamiaceae i Asteraceae porodica;
- Mogu se naći u svim organima/djelovima biljke: *cvijetu i cvasti-ma, listu, korijenu, rizomu, kori ili drvetu, plodu (dijelu ploda) i sjemenu*;
- Etarska ulja kao **proizvodi heliosinteze**;
- Najčešće manje od **1%** u biljci; rijetko velike količine;
- Ograničeno: u gljivama, životinjama i mikroorganizmima.



Lokalizacija u biljnim tkivima

- Etarska ulja nastaju aktivnošću **endogenih i egzogenih sekretornih struktura**:
 - pojedinačne ćelije u parenhimu, često mnogo veće od ostalih (**idioblasti**) – pr. Lauraceae i Zingiberaceae vrste;
 - **šizogene sekretorne šupljine** – pr. Myrtaceae vrste,
 - **sekretorni kanali** – pr. Apiaceae vrste,
 - **žlijezde i žljezdane dlake** (*peltatne* i *kapitatne*) na površini zeljastih djelova – pr. Asteraceae i Lamiaceae vrste.



Biološka uloga etarskih ulja

- **Atraktantno** djelovanje na insekte i životinje: *u cilju oprašivanja i raznošenja/rasijavanje plodova/sjemenata*;
- **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 mikroklima)*.



Fizičke osobine etarskih ulja

- Na sobnoj temperaturi: **tečnosti**, rjeđe viskozne ili polučvrste konzistencije;
- **Lako pokretljive**, bezbojne/slabo obojene, bistre, specifičnog, **prijatnog ili neprijatnog mirisa**;
- **Lipofilna**: rastvaraju se u 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, ugao skretanja ravni polarizovane svjetlosti, rastvorljivost u etanolu*;
- Nemaju tačno definisanu **temperaturu ključanja**: od 150 do 350°C.



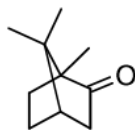
Hemijski sastav etarskih ulja

- Složene smješe dvije klase jedinjenja: **terpena** i **fenilpropanskih derivata**;
- U okviru terpenske frakcije: isparljivi **mono-** i **seskviterpeni**;
- Aromatični, fenilpropanski sastojci zastupljeni su u manjim količinama: najčešće su to **aril-** ili **propenilfenoli** (*eugenol*, *anetol*) i **aldehidi** (*cinamaldehyd*);
- Različita **alifatična jedinjenja** manje molekulske mase: zasićeni i nezasićeni ugljovodonici, alkoholi, aldehidi, estri, laktoni itd.



Monoterpenski sestojci

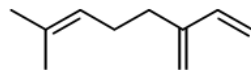
- Aciklični (linearni), monociklični i biciklični;
- Alifatične i aromatične strukture;
- Na osnovu uvedenih funkcionalnih grupa: ugljovodonici, alkoholi, ketoni, aldehidi, kisjeline, estri, fenoli, etri, oksidi, peroksidi, epoksidi.



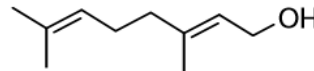
kamfor



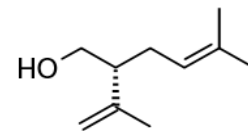
eukaliptol



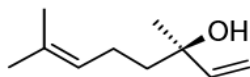
mircen



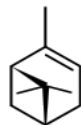
geraniol



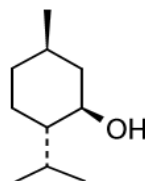
lavandulol



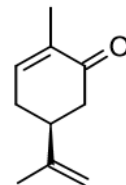
linalol



α -pinen



mentol



karvon

Neki monoterpenski sestojci etarskih ulja: linearni (mircen, geraniol, lavandulol, linalol), monociklični (mentol, karvon) i biciklični (kamfor, α -pinen, eukaliptol) oblici.

Linalol



biološki
izvor

Coriandri aetheroleum

Coriandrum sativum, Apiaceae

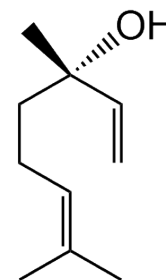


- Glavni sastojak (do 70%) etarskog ulja dobijenog destilacijom vodenom parom iz zdrobljenih, zrelih, suvih plodova korijandra.



djelovanje

- Antimikrobno i spazmolitičko.



Karvon



biološki
izvor

Carvi aetheroleum

Carum carvi, Apiaceae

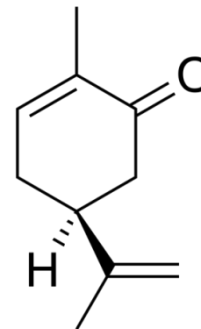


- Glavni sastojak (do 80%) etarskog ulja dobijenog destilacijom vodenom parom iz zdrobljenih, zrelih, suvih plodova kima.



djelovanje

- Antimikrobno i spazmolitičko.



Etarska ulja

Mentol



biološki
izvor

Menthae piperitae aetheroleum

Mentha x piperita, Lamiaceae



- Glavni sastojak (do 50%) etarskog ulja dobijenog destilacijom vodenom parom iz prosušene herbe i/ili listova pitome nane.

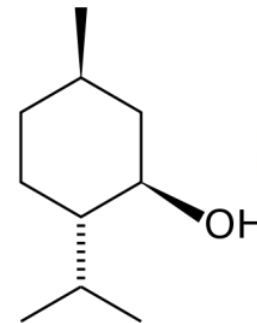


- Holagog i antiseptik.

djelovanje

U farmaciji, kozmetici i prehrambenoj industriji koriste se ljevogiri, (-)-mentol ali i manje kvalitetan racemični oblik (±)-mentol; prirodni (-)-mentol je u obliku bezbojnih, igličastih/prizmatičnih kristala specifičnog mirisa i ukusa i izdvaja se iz etarskog ulja hlađenjem.

Mijat Božović



Limonen



biološki
izvor

Različite *Citrus* vrste

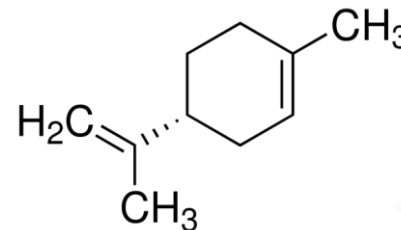
C. limon, *C. aurantium*, *C. sinensis*, *C. paradisi*, *C. deliciosa*, Rutaceae

- Glavni sastojak (i do preko 90%) etarskih ulja dobijenih od agruma (flaveda ili cijelih plodova); dobija se hidrauličnim cijedenjem iz svježeg materijala.



djelovanje

- **Aromatik i korigens ukusa/mirisa;**
- **Antiinflamatorna i antikancerogena svojstva.**



Etarska ulja

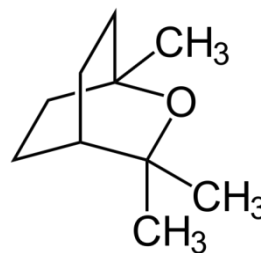
Eukaliptol

 *Eucalypti aetheroleum*
biološki
izvor *Eucalyptus globulus*, Myrtaceae



- Glavni sastojak (do 80%) etarskog ulja dobijenog destilacijom vodenom parom iz svježih listova eukaliptusa.

-  - **Ekspektorantno;**
djelovanje - **Lipofilan:** dobro se resorbuje kroz kožu i poboljšava resorpciju drugih lijekova.



Pinen



biološki
izvor

Juniperi aetheroleum

Juniperus communis, Cupressaceae



- Kao dva strukturna izomera (α - i β -pinen) glavni sastojci (do 80%) etarskog ulja dobijenog destilacijom vodenom sirovih, zdrobljenih šišarica kleke.

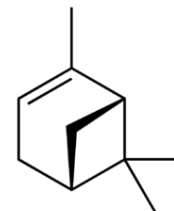


djelovanje

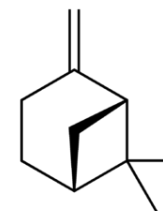
- Rubefacijentno i iritantno;
- Insekticidno (repelentno).

Pineni (naročito α -pinen) su glavni sastojci oleorezina četinarica (*Terebinthina communis*, terpentini); Terpentini se dobijaju od različitih vrsta rodova *Pinus*, *Abies*, *Larix* i *Picea* a sami pineni su sastojci frakcije etarskog ulja (*Terebinthinae aetheroleum crudum*).

Etarska ulja



α -pinen



β -pinen



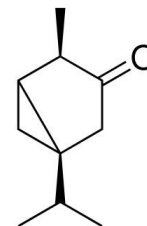
Tujon

 *Salviae aetheroleum*
biološki
izvor *Salvia officinalis*, Lamiaceae

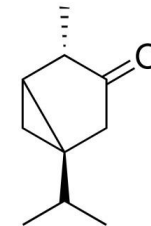


- Kao dva diastereoizomera (α - i β -tujon) glavni sastojci (do 60%) etarskog ulja koje dobijenog destilacijom vodenom parom iz osušenih, zeljastih djelovala biljke pelima/žalfije.

 - Antimikrobno i spazmolitičko;
djelovanje - **Neurotoksično.**



α -tujon



β -tujon



Kamfor



biološki
izvor

Camphorae aetheroleum

Cinnamomum camphora, Lauraceae



- Glavni sastojak (oko 50%) etarskog ulja dobijenog destilacijom vodenom parom kore drveta kamforovca.

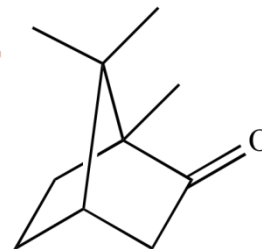


djelovanje

- **Iritans** (primjena u kozmetici);
- **Blag anestetik, antiseptik i insektifug.**

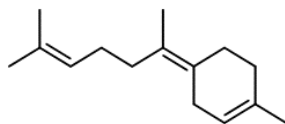
Javlja se u obliku bezbojnih ili bijelih kristala odnosno krutih komada ili bijelog kristalnog praška, masnog opipa, intenzivnog (svojstvenog) mirisa, nagorkog ukusa koji na jeziku peče a zatim hladi; izdvaja se iz etarskog ulja hlađenjem (kao stearopten).

Etarska ulja

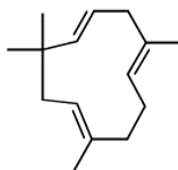


Seskviterpenski sastojci

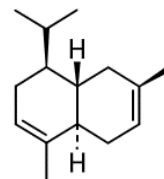
- Aciklični i ciklični (veća je mogućnost ciklizacije);
- Kao ugljovodonici, alkoholi, ketoni, aldehidi, oksidi i estri.



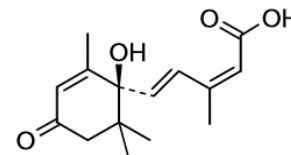
bisabolen



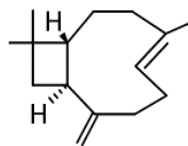
humulen



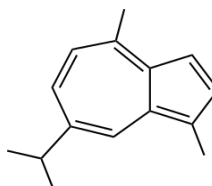
α -kadinen



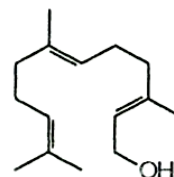
apscisinska kisjelina



kariofilen



gvajazulen



farnezol

Neki seskviterpenski sastojci etarskih ulja: linearni (farnezol), monociklični (bisabolen, humulen, apscisinska kisjelina) i biciklični (kariofilen, α -kadinen, gvajazulen) oblici.

Bisabolol

 *Chamomillae aetheroleum*
biološki
izvor *Matricaria chamomilla*, Asteraceae



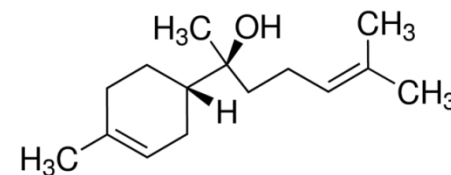
- Glavni sastojak (40-50%) etarskog ulja dobijenog destilacijom vodenom parom sirove herbe kamilice.



- **Antiinflamatorno, antimikrobno, spazmolitičko i antiulcerozno.**
djelovanje

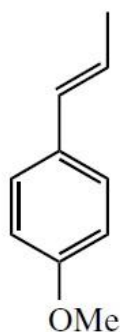
U biljci se javlja kao ljevogiri oblik (-)- α -bisabolol (*levomenol*), dok je desnogiri mnogo rjeđi u prirodi u mnogo manje aktivan; Sintetički dobijen bisabolol je racemična smjesa oba izomera; Ovaj seskviterpenski alkohol je ulju kamilice praćen oksidovanim oblicima: bisabolol oksidima A, B i C i bisabolon oksidima.

Etarska ulja

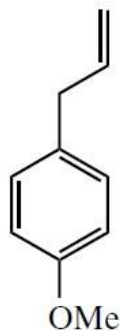


Fenilpropanski sastojci

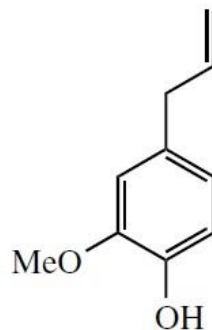
- 3C bočni lanac vezan za fenolni prsten;
- Nastaju putem šikiminske kisjeline preko glavnog prekursora cimetne i *p*-hidroksicimetne kisjeline (koje nastaju od aromatičnih aminokisjelina fenilalanina odnosno tirozina).



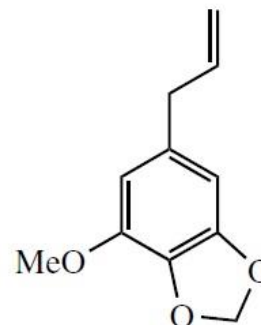
anetol



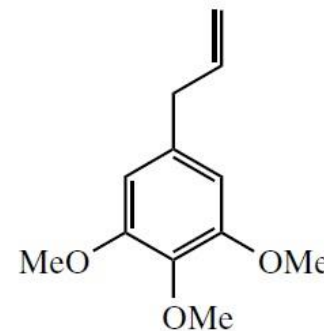
estragol
(metilhavikol)



eugenol



miristicin



elemicin

Cinamaldehid



biološki
izvor

Cinnamomi aetheroleum

Cinnamomum verum (syn. *C. ceylanicum*), Lauraceae

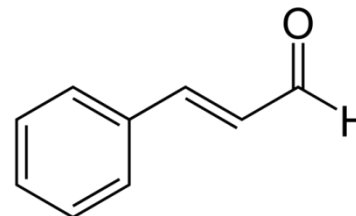


- Glavni sastojak (do 80%) etarskog ulja dobijenog destilacijom vodenom parom iz kore cejlonskog cimeta.



djelovanje

- Aromatik i korigens ukusa/mirisa.



Etarska ulja

Eugenol



biološki
izvor

Caryophylli aetheroleum

Syzygium aromaticum, Myrtaceae

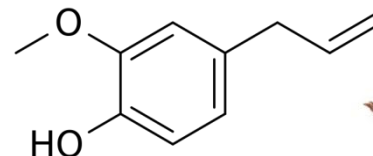


- Sa *aceteugenolom* (u odnosu 7:1) glavni sastojak (i do 95%) etarskog ulja dobijenog destilacijom vodenom parom sirovih, zdrobljenih pupoljaka.



djelovanje

- Antimikrobno.



Trans-anetol



biološki
izvor

Anisi aetheroleum

Pimpinella anisum, Apiaceae



- Glavni sastojak etarskog ulja anisa (do 90%) dobijenih destilacijom vodenom parom zdrobljenih, zrelih plodova.

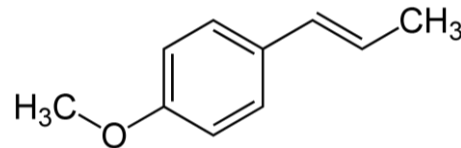


- Ekspektorantno.

djelovanje

Etarska ulja ploda zvjezdastog anisa (*Illicium verum*, Magnoliaceae) i ploda morača (*Foeniculum vulgare*, Apiaceae) takođe su bogati izvori *trans*-anetola.

Etarska ulja



Varijabilnost sadržaja i sastava

- Produkcija etarskih ulja je **genetski determinisana**;
- Genetska kontrola podložna uticaju *endogenih/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.**

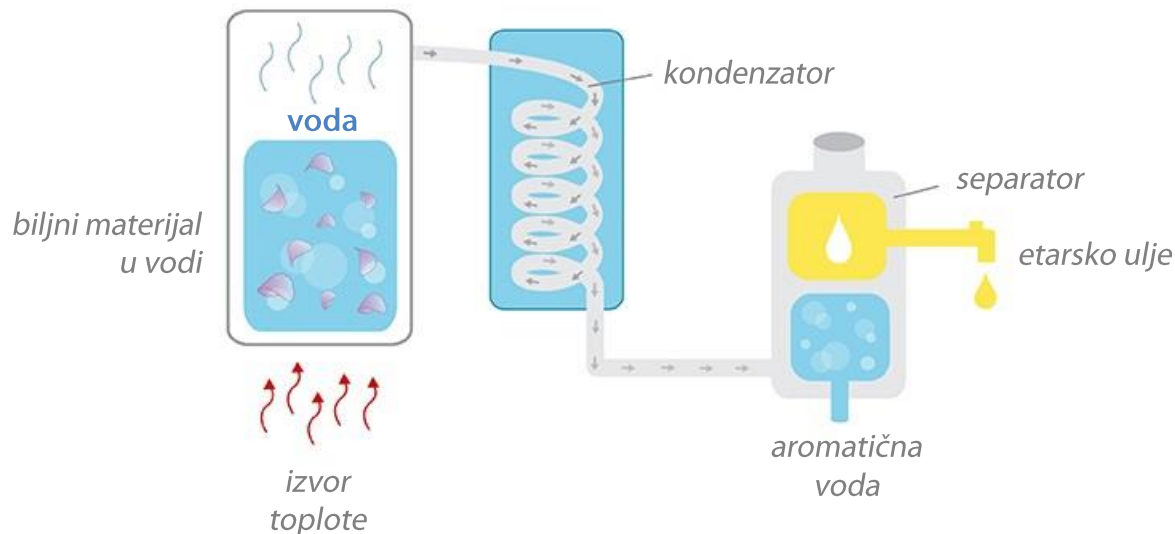


Metode izolovanja etarskih ulja

- **Destilacija:** vodom (hidrodestilacija) ili vodenom parom (*steam distillation*);
- **Turbo-destilacija** (droga je *in toto*);
- **Hidrodifuzija** (za industrijsko dobijanje);
- **Mehaničko cijedenje** (presovanje) sirovog materijala (uglavnom za etarska ulja *Citrus* vrsta);
- **Ekstrakcija** nepolarnim organskim rastvaračima;
- **Anfleraž:** topli ili hladni;
- **Ekstrakcija superkritičnim fluidima** (najčešće CO₂).



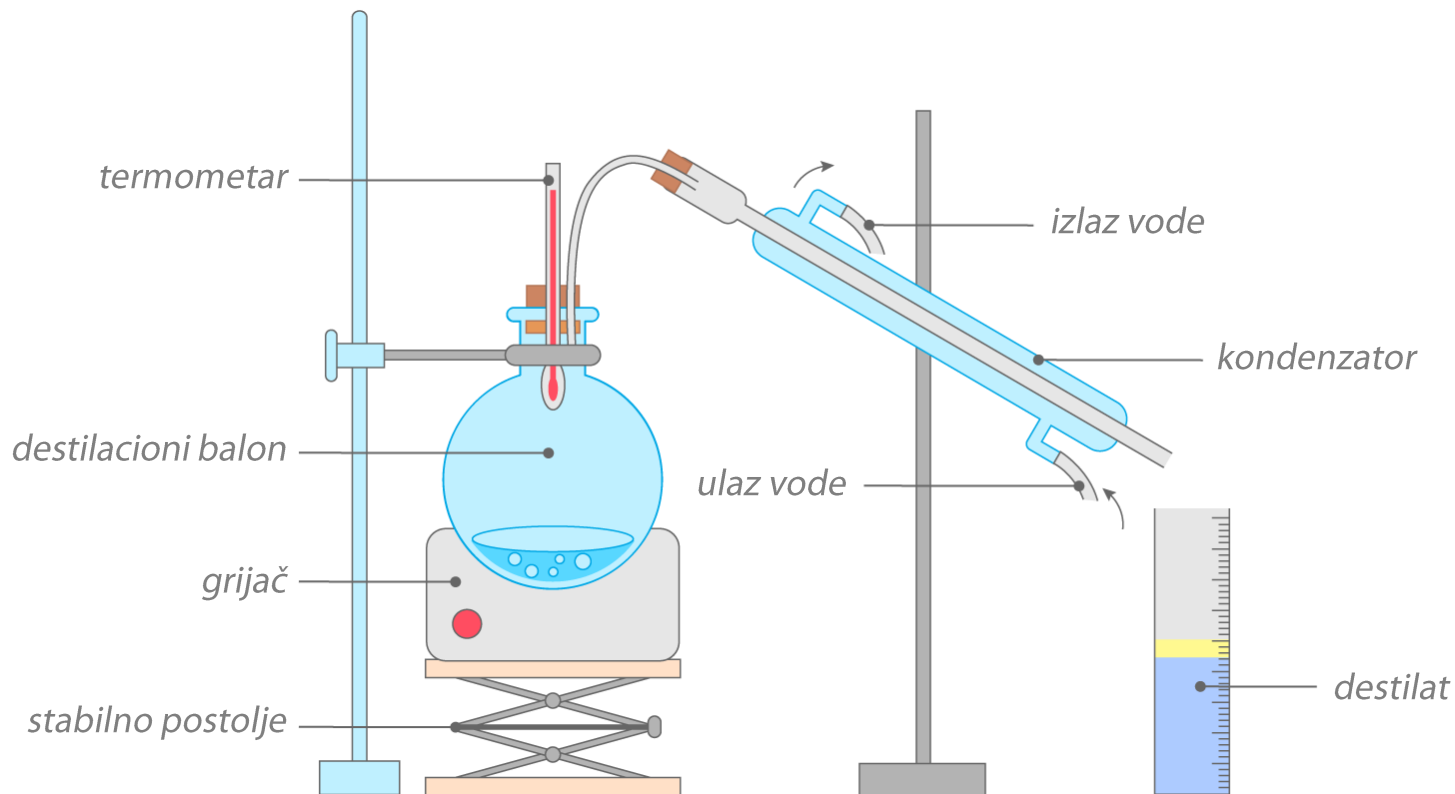
Destilacija vodom (hidrodestilacija)



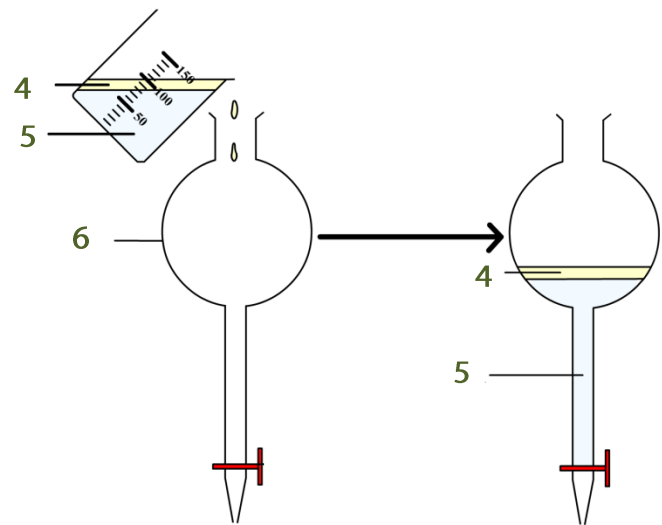
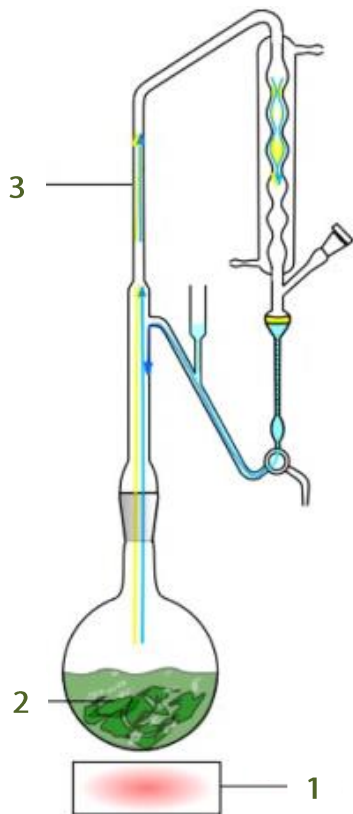
Hidrodestilacija:

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



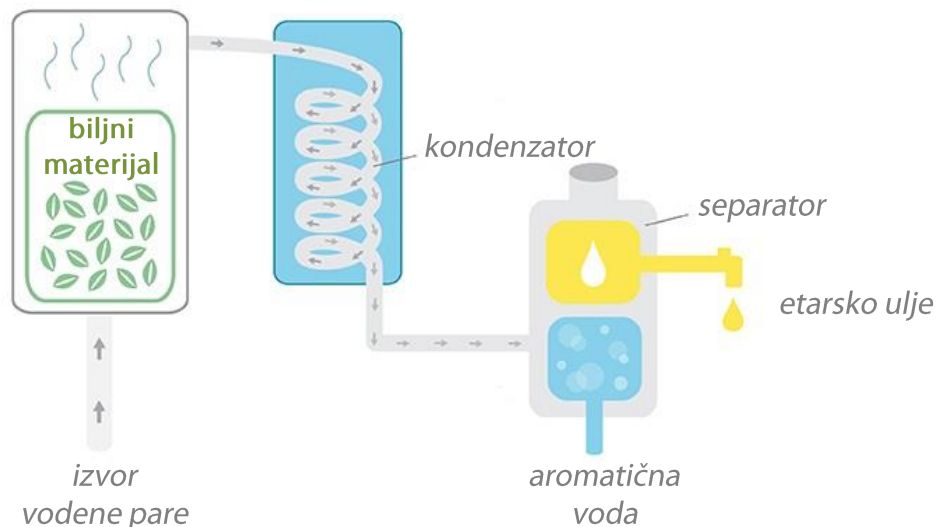
Clevenger aparat za destilaciju



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,

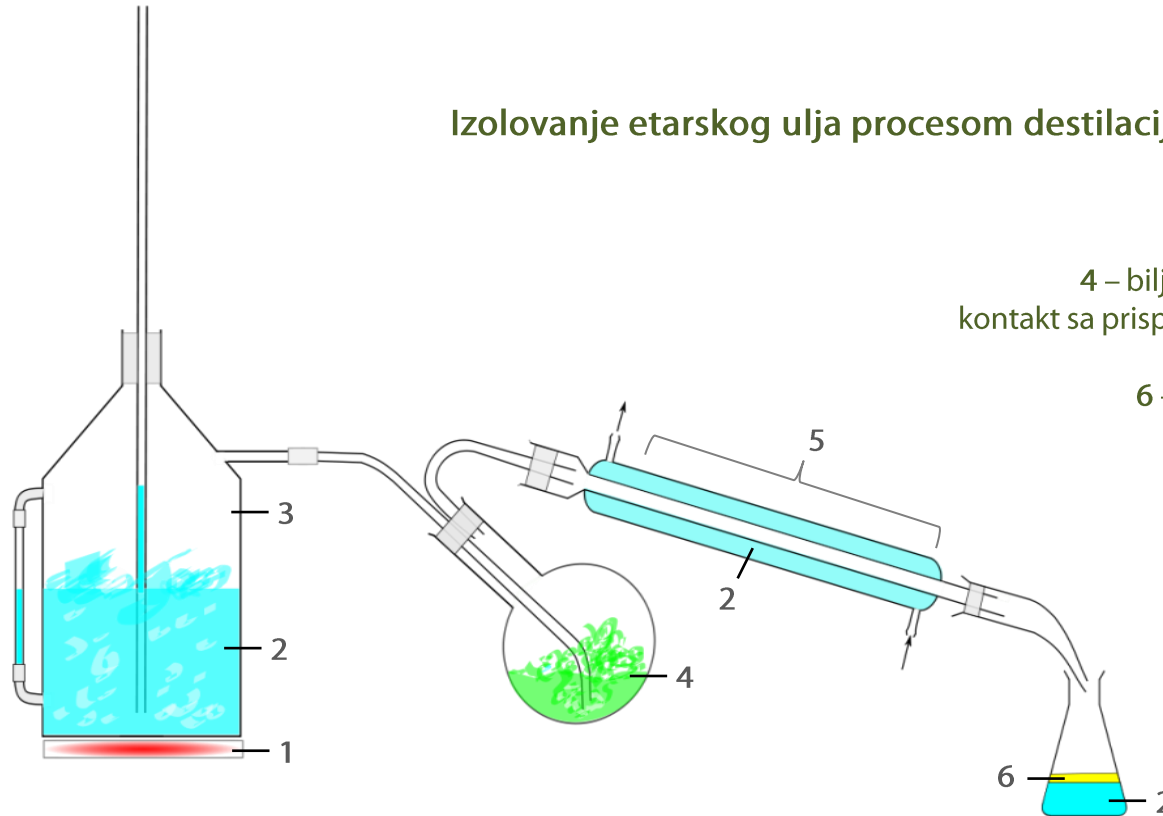
2 – voda,

3 – vodena para,

4 – biljni materijal koji dolazi u
kontakt sa prispjelim 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.

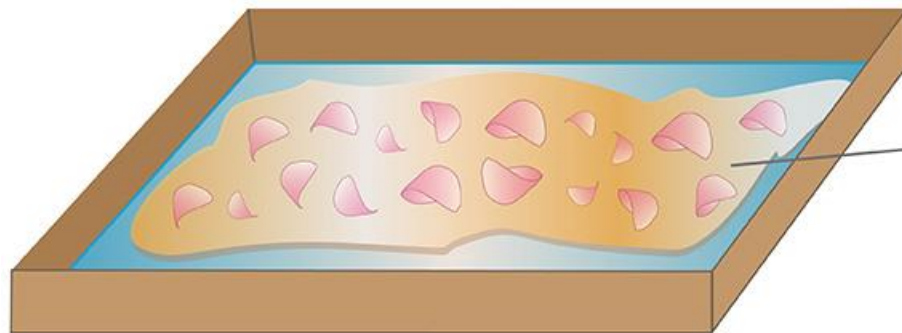
Ekstrakcija presovanjem



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 NaSO_4 ;
- **Pakovanje**: staklene ili aluminijske posude (ili od nekog drugog inertnog materijala) koje se dobro zatvaraju;
- **Čuvanje** na hladnom i tamnom mjestu; mogu biti dodati i konzervansi;
- Neka ulja se podvrgavaju **neutralizaciji**, **obezbojavanju**, **rektifikaciji**; moguće i **frakciono destilisanje** (obogaćivanje određenim sastojcima);
- **Stearopteni** (sastojci koji se izdvajaju hlađenjem; pr. *mentol*, *kamfor*) i **eleopten** (tečni ostatak).



Kvalitet droga i etarskih ulja

- **Kvalitet aromatične droge:** definisan sadržajem etarskog ulja;
- Kontinuirana hidrodestilacija po *Clevenger*-u za:
 - *ulja čija je relativna gustina manja od 1,*
 - *ulja čija je relativna gustina veća od 1,*
 - *ulja čiji sastojci očvrsnu na višoj temperaturi;*
- **Kvalitet etarskog ulja:** definisan organoleptičkim osobinama i vrijednostima nekih fizičkih parametara;
- ***Gasna hromatografija:*** za 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;
- Anestezirajući efekat nekih ulja;
- Antioksidativna aktivnost ulja i ekstrakata;
- Rijetko ispoljavaju hroničnu toksičnost, malo je podataka i o mutagenim, teratogenim i kancerogenim djelovanjima ulja i/ili pojedinačnih sastojaka.



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 nesanice);
- 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?

