

TANINI I TANINSKE DROGE

**Biohemija
Ljekovitih biljaka**

Mijat Božović



Šta su tanini?



Složena, polifenolna, bezazotna, netoksična jedinjenja oporog ukusa.

- Reaguju sa **proteinima sirove kože** sprječavajući njihovu razgradnju i truljenje: grade slabo rastvorne komplekse (*uštavljenja* ili *obrađena* koža);
- Impregnirana koža se pri tome i boji;
- **Opor** (adstringentan) **ukus** potiče od vezivanja proteina i mukopolisaharida iz usne šupljine;
- Na osnovu gradivnih jedinica i hemijske prirode, dijele se na: **hidrolizujuće, kondenzovane, mješovite i pseudotanine.**



Naziv *tanin* potiče od **tanna** (starovisokonjemačke riječi za hrast i jelu) i odnosi se na upotrebu tanina iz drveta hrasta za štavljenje životinjske kože.

Struktura hidrolizujućih tanina

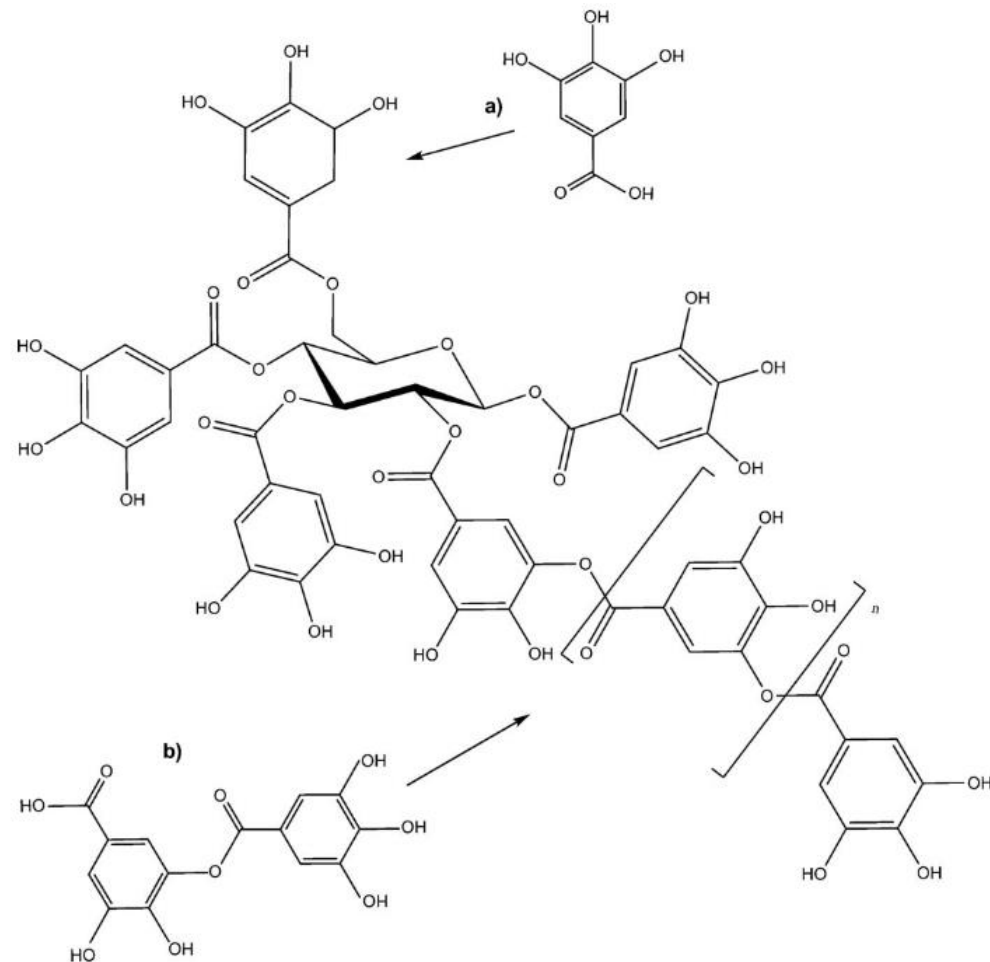
- **Galotanini**: estri/poliestri **galne kiseline** (ili njenih derivata) i **šećera** (uglavnom Glc);
- Dejstvom **kiselina** ili enzima **tanaze** (esteraze) daju polifenolne kiseline (uz šećere koji su bili estarski vezani);
- Galna kiselina nastaje iz šikiminske (3-dehidrošikiminske) kiseline;
- **Depsidi** ili **didepsidi**: esterifikacijom 2 ili 3 molekula galne kiseline (OH-grupa jednog sa COOH-grupom drugog molekula);
- **Heksahidroksi-difenska kiselina** nastaje C2-C2' kondenzacijom: spontanom **laktonizacijom** daje **elagnu** kiselinu (nije genuini sastojak) – **elagni tanini**;
- **Pantagaloil-Glc** i njeni oligomeri kao najčešći hidrolizujući tanini.



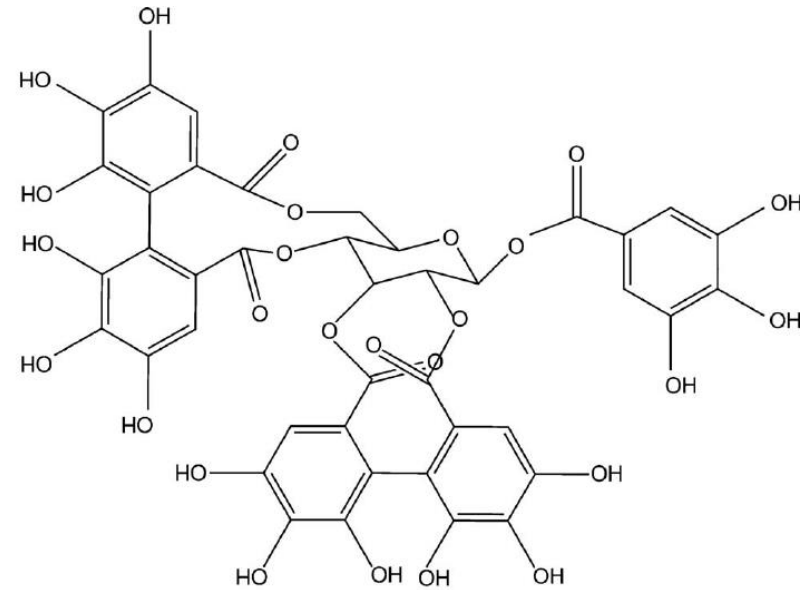
Galotanini

Generalna struktura galotanina:

- a) galna kiselina,
b) digalna kiselina.

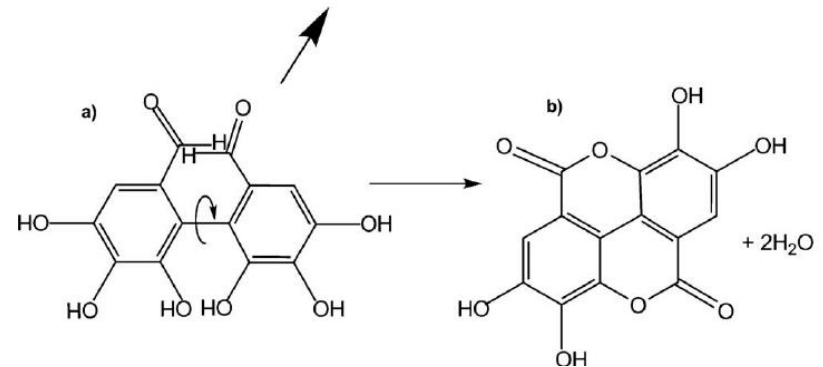


Elagni tanini



**Struktura kasuariktina,
primjera elagnih tanina:**

- a) heksahidroksi-difenska kiselina,
b) elagna kiselina.

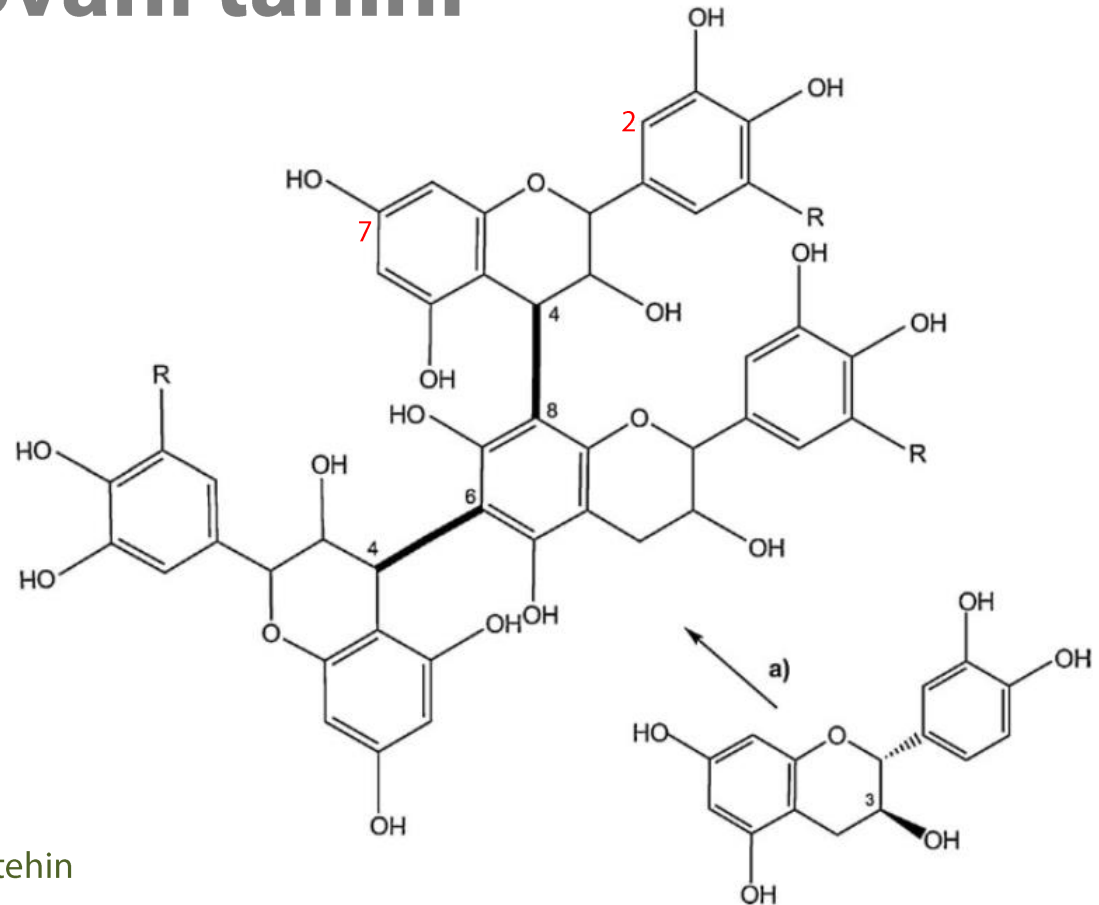


Struktura kondenzovanih tanina

- Kondenzacijom nekoliko (obično 2 ili 3) **flavan-3-ola** (katehina i epikatehina) ili rjeđe **flavan-3,4-diola** (proantocijanidina ili leukoantocijanidina) – osnovnih jedinica koje nastaju metabolizmom acetata tokom biosinteze flavonoida;
- **C4-C8** ili **C4-C6** kondenzacija osnovnih jedinica, a nekad i dodatno **C4-C8** ili **C2-O-C7** povezivanje unutar dimera;
- Rezistentniji na razlaganje od hidrolizujućih: kuvanjem sa HCl ili pod dejstvom enzima dodatno kondenzuju – daju **crvene flobafene**;
- **Flobafeni**: polimeri sa više od 50 monomernih flavana (flobafenska ili taninska crvenila) – u vodi nerastvorljivi, obojeni proizvodi koji **ne posjeduju** adstringenciju.



Kondenzovani tanini



**Generalna struktura
kondenzovanih tanina:**

R = H ili OH

a) flavan-3-ol monomer, katehin

Mijat Božović

Lokalizacija i rasprostranjenje

- Neđeni u zelenim algama, rijetko gljivama, nešto više u mahovinama i papratima, u golosjemenjačama (kondenzovani u Cupressaceae i Pinaceae vrstama);
- Najviše u skrivenosjemenjačama (gotovo sve dikotile): Punicaceae, Ericaceae, Anacardiaceae, Geraniaceae i Aceraceae (**hidrolizujući**), Rosaceae, Hamamelidaceae i Rubiaceae (**kondenzovani**), Fagaceae, Polygonaceae, Myrtaceae i Theaceae (**mješoviti**);
- Oko 10% u korama, oko 20% u rizomima, i do 80% u galama;
- Rastvoreni ili u čvrstom stanju u posebnim ćelijama (idioblastima);
- U **citoplazmi parenhimskih ćelija** različitih organa, tkivima koja odumiru ali i mladim tkivima koja rastu.



Fizičko-hemijske osobine

- **Rastvaraju se u vodi** (naročito ključaloj) i grade koloidne rastvore;
- Rastvaraju se u razblaženim alkalijama, alkoholu, glicerolu i acetonu, slabo u drugim organskim rastvaračima;
- Zagrijavanjem: **estarski tanini** se razlažu a **kondenzovani** dodatno polimerizuju;
- Suvom destilacijom: **pirogolol/floroglucinol** (od hidrolizujućih) i **ka-tehol** (od kondenzovanih);
- Jedinjenja velikih molekulskih masa (500-3000);
- Dobro se čuvaju u kiselim rastvorima, u bazi naočigled tamne (boje se mrko i talože);
- **Opor, adstringentan ukus.**



Biološke uloge tanina

- Odbrambeni mehanizam biljke;
- **Repelentno djelovanje** – zaštita od insekata i herbivora; uočena je korelacija u metabolizmu proantocijanidina i lignina;
- **Endogeni regulatori klijanja** (monomeri proantocijanidina: katehin i epikatehin) i **medijatori starenje tkiva** (opadanje lišća);
- Izvor energije za biljku: **depoi šećera** (hidrolizujući tanini);
- Otpadni, nekorisni proizvod (jer su u neaktivnim djelovima biljke);
- Sprječavaju raspadanje biljnog tkiva: čuvaju sinuziju šumske stelje;
- Fiziološki značaj: rezervna materija za sjemeni koja klijanju, transporter ugljenih hidrata (**tanoglikozidi**);
- **Antiseptičko djelovanje** (onemogućavaju razvoj spora i buđi).



Farmakološko djelovanje tanina

Svi efekti povezani sa osobinom da hemijski reaguju sa proteinima i grade nerastvorne komplekse: manifestuje se precipitacijom u površinskim slojevima (adstringentni efekat).

- Reaguju sa proteinima mikroorganizama (**antimikrobna** aktivnost), sa proteinima *Herpes simplex* virusa (**antiherpetično** djelovanje), sa proteinima na površini ćelije (**citotoksično** djelovanje);
- Taloženjem proteina i stvaranjem koagulacione membrane na sluznicama dolazi do stezanja tkiva, smanjenja patološke sekrecije, prestanka površinskih krvarenja (**hemostiptično** djelovanje), te ublažavanja zapaljenja kože i sluznice (**antiinflamatorno** djelovanje);
- Efekat elagne kiseline u mehanizmu **koagulacije krvi** kod sisara;
- **Aktioksidativni** potencijal i **antihipertenzivno** dejstvo tanina.



Upotreba taninskih droga

- Kao sprašene droge, u obliku dekokta, tinktura ili fitopreparata;
- Interno: kao **antidijarojci**, kod **infekcija i inflamatornih procesa** na sluznici organa digestivnog trakta;
- **Antidoti** kod trovanja alkaloidima i teškim metalima;
- Eksterno: **za ispiranje** kod inflamatornih procesa sluznice usta i grla, kod manjih oštećenja kože, opekotina i površinskih krvarenja;
- Proantocijanidini: pojačavaju osnovni tonus, smanjuju krtost i permeabilnost zida krvih sudova (hemoroidi i varikozne veze);
- Za **izradu kozmetičkih preparata** za njegu usta i zuba (zbog antiseptičnih svojstava);
- Jačanje **otpornosti** organizma prema **malignim** oboljenjima;
- Tehnička upotreba **u šavljenju kože** (iako sve rjeđe danas).



Galla haleppensis – alepska šišarka/gala



biološki
izvor

Gala na *Quercus infectoria*, Fagaceae

maloazijski hrast



droga

Osušena gala:

- patološki produkt (izraštaj) koji nastaje kada ženka galne ose *Cynips quercusfo-
lii* (syn. *C. gallae tinctoriae*, Cynipidae) položi jaja na mlade izdanke ili lisne pupoljke,
- loptaste ili kruškolike tvorevine, sivoze-
lene do braon boje, tvrde i teške, malo
naborane površine, sa ostacima insekata
u središnjem dijelu.



Galla haleppensis



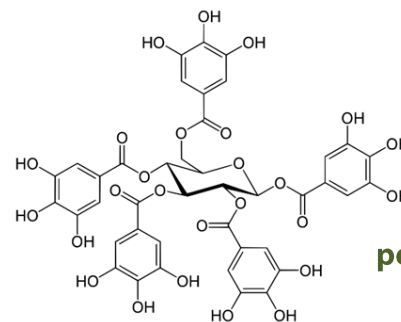
sastojci

- Do 70% hidrolizujućih tanina (**galotanina**; naročito u spoljašnjim slojevima, unutrašnji su tvrdi i izgrađeni od sklerenhimskih ćelija).



primjena

- Za ekstrakciju tanina (*Acidum tannicum*): **pentagaloil-Glc**;
- **Tinctura Gallae**: adstringens, antiflogistik i hemostatik; za ispiranje sluzokože usta i eksterno za premazivanje kože i sluzokože.



pentagaloil-Glc

Tormentillae rhizoma – rizom trave od srdobolje



biološki
izvor

***Potentilla erecta* (syn. *P. tormentilla*), Rosaceae**

trava od srdobolje, srčenjak/srčenjača

- Mala, višegodišnja **zeljasta biljka**;
- **Rizom** je vretenast, crvenomrk, svjetlije unutrašnjosti i obrastao tankim **korijenjem**;
- **Stabljike** su visine 5-30 cm;
- **Prizemni listovi** su 3-5-člani i na dugim drškama, a **gornji** listovi sjedeći i 3-člani;
- Liske su klinasto-objajaste, testerasto nazubljene;
- Žuti **cvjetovi** su 4-člani, u terminalno postavljenim cimosnim cvastima, a **plod** je jajasta orašica.

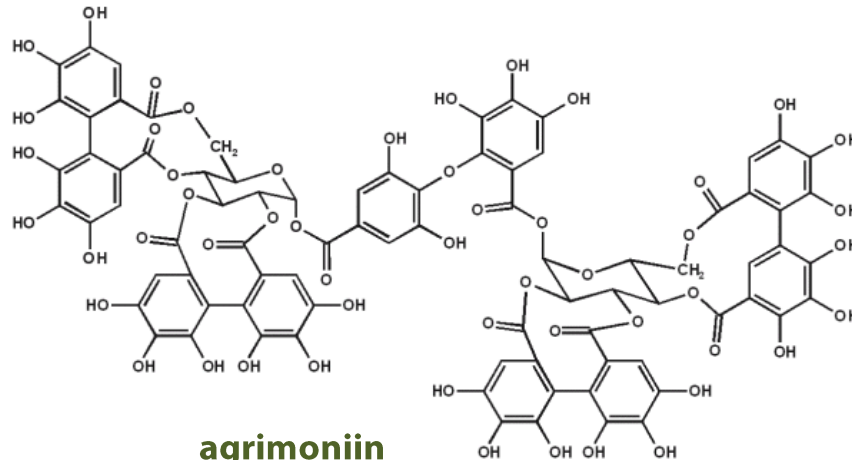


Tormentillae rhizoma



sastojci

- Do **20% kondenzovanih tanina**;
- **Elagni tanini**: do 15% ukupne količine (dimer **agrimoniin**).



agrimoniin
(dimer potentilina)



Tormentillae rhizoma



primjena

- **Tinktura** (najmanje 1.8% tanina): eksterno za premazivanje kože i sluzokože (kao adstringens) i za ispiranje usta (5% rastvor, kao antiseptik);
- Sprašen rizom ili dekoka: **antidijaroidik** (u čajnim mješavinama) i kod **upale sluznice crijeva** (kolitisa).



Quercus cortex – kora hrasta



biološki
izvor

***Quercus robur*, *Q. petraea*, Fagaceae**

hrast lužnjak, hrast kitnjak, rast, dub

- Listopadno **drvo** do 40 m visine;
- **Kora** na stablu bijelo-siva i plitko ispucala, na mladim granama crvenomrka i srebrnkaste površine;
- **Listovi** su objajasti, simetrični, manje-više usiječeni na 4-10 pari simetričnih režnjeva;
- Muški **cvjetovi** u resama, ženski pojedinačno ili u cvastima, a **plod** jajolika do loptasta orašica (žir);
- Lužnjak raste na pjeskovitim i vlažnim mjestima, uz rijeke, a kitnjak je šumska vrsta brdskog regiona.



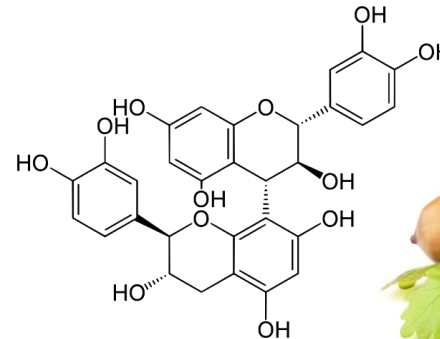
Quercus cortex



sastojci

- Do **20% mješovitih tanina**;
- Glavna komponenta je **procijanidin B3** i galokatehin (**4,8**)-**ka-tehin**: sadržaj zavisi od vremena sakupljanja, staništa i starosti grana sa koje se skida kora.

Procijanidin B3 je dimer katehina (flavan-3-ola) i pripada grupi kondenzovanih tanina; najvažniji je sastojak taninske smješe kore hrasta; ima izražena antioksidativna svojstva.



procijanidin B3



Quercus cortex



primjena

- Droga: **adstringens** (dekokt, sastojak čajnih mješavina);
- Kod **dijareja** (interno) i kod **inflamatornih procesa** na sluznici usta, ždrijela i kože (eksterno).
- Droga se koristi za **štavljenje kože** i ekstrakciju tanina.



Hamamelidis folium et cortex – list i kora hamamelisa



biološki
izvor

***Hamamelis virginiana*, Hamamelidaceae**

hamamelis

- **Žbun** ili **nisko drvo** do 5 m visine;
- **Stablo** do 40 cm promjera, sa tankom **korom**, mrke boje i crvene unutrašnjosti;
- **Listovi** naizmjenični i sroliki, na kratkim drškama i asimetrični pri bazi, nazubljenog oboda i zašiljenog vrha, sa izraženom perastom nervaturom na naličju, slabo dlakavi uz nerve, do 15x6 cm veličine;
- Šume uz atlansku obalu Sjeverne Amerike.



Hamamelidis folium et cortex

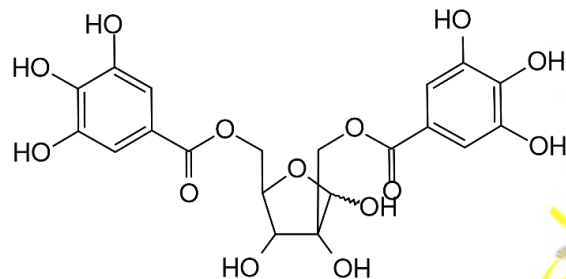


sastojci

- Uglavnom **hidrolizujući tanini** (list 3-8%, kora 4-12%): hamamelis tanini (**β - i γ -hamamelitanin**);
- **Ostali sastojci**: smješa katehinskih derivata, proantocijanidini, elagnitanini, slobodna galna kiselina i etarsko ulje (u svježem listu, do 0.5%).

β -hamamelitanin

koji je, zajedno sa γ -hamamelitaninom, glavni sastojak smješe hidrolizujućih tanina droge hamamelisa.



Hamamelidis folium et cortex



djelovanje

- **Adstringentno, antiinflamatorno i lokalno hemostatičko.**



primjena

- Kod **inflamatornih procesa** kože i sluzokože, kod hemoroida i varikoznih vena (dekoka droge, masti, supozitorije);
- *Aqua hammamelidis*: kod hemoroida, nagnječenja i ogrebotina.



Ostale značajne taninske droge

– Primjeri:

- ***Agrimoniae summitas, Agrimonia eupatoria, Rosaceae***
- ***Alchemillae herba, Alchemilla vulgaris, Rosaceae***
- ***Bistortae rhizoma, Polygonum bistorta, Polygonaceae***



Agrimoniae summitas



biološki
izvor

***Agrimonia eupatoria*, Rosaceae**

petrovac, turica, zminjinja trava



sastojci

- Do **12%** kondenzovanih tanina, galotanini u tragovima.



primjena

- Kao tinktura za premazivanje kože i sluzokože; **antidijarojik** kod upale sluznice crijeva.



Alchemillae herba



biološki
izvor

***Alchemilla vulgaris*, Rosaceae**

virak, rosanica



sastojci

- Do **8%** kondenzovanih tanina, galotanini u tragovima.



primjena

- Kao tinktura za premazivanje kože i sluzokože; **antidijarojik** kod upale sluznice crijeva.



Bistortae rhizoma



biološki
izvor

***Polygonum bistorta*, Polygonaceae**

srčenjak



sastojci

- Do **25%** kondenzovanih tanina.



primjena

- Kao **adstringens** spolja i iznutra;
- Protiv dijareje, krvave stolice, hemoroida, raznih kožnih bolesti itd.



Pitanja?



- Šta su tanini?
- Šta su galotanini a šta elagni tanini?
- Šta su kondenzovani tanini?
- Koje su fizičko-hemijske osobine tanina?
- Koja je uloga tanina u biljkama?
- Koja su farmakološka djelovanja tanina?
- Koje su terapijske primjene taninskih droga?
- Koje droge sadrže kondenzovane tanine?
- Koje su droge sa mješovitim taninima?

