

Eterična ulja (aetherolea)

Kalođera, Zdenka; Blažević, Nikola; Salopek, Nino; Jurišić, Renata

Source / Izvornik: **Farmaceutski glasnik, 1998, 54, 195 - 210**

Journal article, Published version

Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:163:821146>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



Eterična ulja (*aetherolea*)

ZDENKA KALOĐERA¹, NIKOLA BLAŽEVIĆ²,
NINO SALOPEK, RENATA JURISIĆ¹

¹ *Zavod za farmakognoziju Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta u Zagrebu,*
² *Ireks aroma d.d., Zagreb*

Uvod

Eterična ulja su prirodni produkti koji se mogu definirati kao hlapljive smjese različitih spojeva karakterističnog mirisa i okusa, uljne konzistencije, teško topljive u vodi, a dobivaju se iz biljnih sirovina. Sposobnost stvaranja eteričnog ulja nije općenito raširena u biljnom svijetu, već pripada uglavnom sjemenjačama, dok predstavnici nižih biljaka (talofita) nemaju to svojstvo (1). Tipične aromatične droge sadrže najmanje 0,1% eteričnog ulja, ali se te vrijednosti najčešće kreću između 1 i 2%, no u iznimnim slučajevima sadržaj eteričnog ulja može biti čak do 20%. Od oko 300 dosad ispitanih biljnih porodica, više od 30% sadrži eterično ulje. Najvažnije biljne porodice koje proizvode eterično ulje su: *Pinaceae*, *Lauraceae*, *Myrtaceae*, *Rutaceae*, *Lamiaceae*, *Apiaceae*, *Zingiberaceae*, *Piperaceae* i *Brassicaceae* (2).

Biološka rasprostranjenost i funkcija eteričnih ulja

Citološka istraživanja pokazala su da eterična ulja nastaju u plazmi stanice, a sa stajališta biljne fiziologije spadaju u skupinu biljnih ekskreta, odnosno u produkte disimilacije. U biljci su pohranjena u cvjetovima, listovima, plodovima, korijenju, podancima i kori. Najčešće se javljaju u slobodnom obliku ili, iznimno, vezana na šećernu komponentu u obliku heterozida. Smještena su u istaknutim, morfološki diferenciranim spremnicima, koji su histološki lako prepoznatljivi i karakteristični za cijeli rod, pa čak i porodicu, te su vrijedno pomoćno i dijagnostičko sredstvo u mikroskopskim istraživanjima pojedinih vrsta (3).

Eterično ulje može biti odloženo u sljedećim tvorevinama:

- a) u posebnim stanicama, tzv. uljenicama, koje su najjednostavniji oblik uljnih spremnika; imaju oblik »vrećica« ispunjenih uljem, koje se na jednom

kraju drže stanične membrane, a svojstvene su porodicama *Piperaceae*, *Lauraceae*, *Zingiberaceae* i dr. (4).

- b) u intercelularnim prostorima ili kanalima koji mogu nastati shizogeno (razmicanjem graničnih stanica, čijim daljnjim proširivanjem nastaju kanali, npr. por. *Apiaceae*), lizogeno (otapanjem staničnih membrana sekrecijskih stanica, pri čemu dolazi do sekundarnog stvaranja šupljina, npr. porodica *Rutaceae*) i shizolizogeno (kombinacijom ovih procesa) (5).
- c) u spremnicima između kutikule i stanične membrane, tj. u žljezdama, žljezdanim dlakama i žljezdanim ljuskama, a karakteristične su za porodicu *Lamiaceae* (žljezde oblika rozete od 8 stanica), *Asteraceae* (stanice u predane etažno u dva reda s najčešće 8 stanica) i za mnoge druge (6).

Fiziološka je uloga eteričnog ulja stvaranje mirisa koji privlači kukce radi oprašivanja i služi kao obrana od mnogih životinja. Također se smatra da eterično ulje djeluje u smjeru smanjenja transpiracije, jer se većina biljaka sa sposobnošću stvaranja eteričnog ulja nalazi u tropskom klimatskom području (1,7).

Sastavnice eteričnih ulja

Eterična su ulja smjese velikog broja različitih kemijskih spojeva. Dosad je utvrđeno da više od 500 kemijskih spojeva ulazi u sastav eteričnih ulja, dok pojedina ulja mogu sadržavati više od 60 različitih sastojaka (3). Ipak, kod većine ulja prevladava jedna komponenta u tolikoj mjeri da uvjetuje njegov opći karakter (fizička i kemijska svojstva te farmakološko djelovanje). Spojevi koji ulaze u sastav eteričnih ulja pripadaju različitim grupama organskih spojeva: ugljikovodicima, alkoholima, fenolima, aldehidima, ketonima, karboksilnim kiselinama, esterima, eterima, laktonima i dr. (6).

Prema skeletu ugljikovodika, sastojci eteričnih ulja obično se dijele u tri velike skupine: terpene, fenilpropanske derivate i ostale spojeve.

a) Terpeni

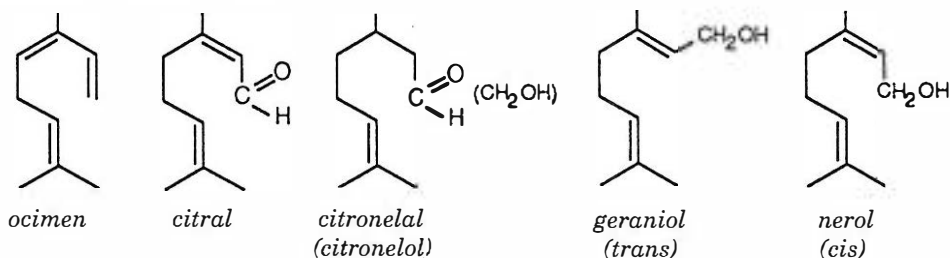
Terpenski su spojevi glavne sastavnice eteričnih ulja koje biljnom materijalu daju miris (4). Temeljni su spojevi terpena ugljikovodici koji se formalno odvođe od izoprena (C_5H_8). Njihova je biosinteza u biljci najčešće stereoselektivna pa su takva eterična ulja optički aktivna, za razliku od kemijski dorađivanih eteričnih ulja. Zbog cikličkih struktura, dvostrukih veza i kiralnih C-atoma, mnogi od ovih spojeva imaju, kako strukturne, tako i stereoisomere, koji se katkad razlikuju mirisom (primjerice mentol) (8). Terpeni se mogu oksidirati i reducirati, a neki i polimeriziraju. Stoga mogu postojati i u obliku alkohola, estera, etera, oksida, aldehida i ketona (2).

Prema broju ugljikovih atoma terpeni se mogu svrstati u sedam velikih skupina:

- 1) *semiterpeni* (C_5), »aktivni izopren«, izopentenil-pirofosfat, nazočan u stanicama u kojima se sintetiziraju terpeni (6).
- 2) *monoterpeni* (C_{10}), derivati 2,6-dimetiloktana, odnosno geraniola. U sastavu eteričnih ulja nalazi se oko 150 različitih monoterpena, koji mogu biti aciklički, mono- i biciklički spojevi.
- 3) *seskviterpeni* (C_{15}), derivati 2,6,10-trimetil-n-dodekana, odnosno farnezo-la. Razlikuju se aciklički, mono-, bi- i triciklički seskviterpeni. Oko 1000 seskviterpenskih spojeva čini najveću skupinu unutar terpena (2).
- 4) *diterpeni* (C_{20}), primjerice fitol (sastavni dio klorofila), abietinska kiselina (ulazi u sastav kolofonija) i vitamin A iz ribljeg ulja (6). Diterpeni se nalaze u uljima dobivenim ekstrakcijom organskim otapalom (2).
- 5) *triterpeni* (C_{30}), npr. skvalen iz maslinovog ulja i glicirizinska kiselina iz slatkog korijena (*Rad. glycyrrhizae*) (6). Triterpeni se, kao i diterpeni, nalaze u uljima dobivenim ekstrakcijom organskim otapalom (2).
- 6) *tetraterpeni* (C_{40}), npr. karotenoidi iz provitamina A (karotena).
- 7) *politerpeni*, primjerice kaučuk i gutaperka (6).

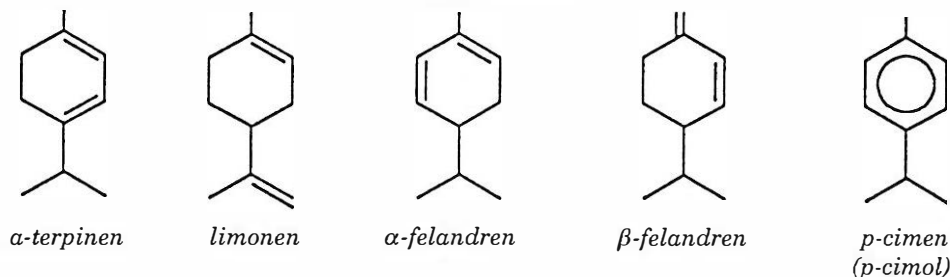
Od navedenih grupa terpenskih spojeva, u sastav eteričnih ulja ulaze monoterpeni, seskviterpeni, diterpeni i triterpeni.

Aciklični monoterpeni

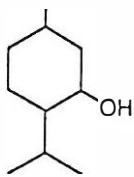


Monociklični monoterpeni

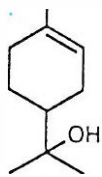
a) ugljikovodici



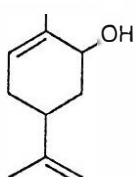
b) alkoholi i fenoli



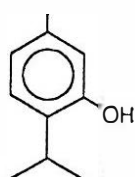
mentol



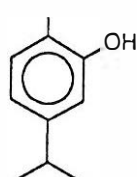
α -terpineol



karveol

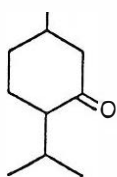


timol

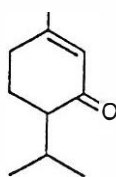


karvakrol

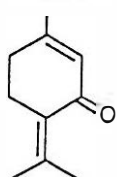
c) ketoni



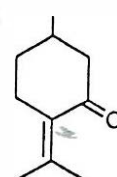
menton



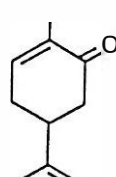
piperiton



piperitenon



pulegon

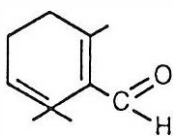


karvon

d) aldehidi, oksidi i peroksidi



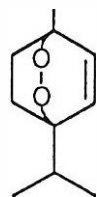
kuminal



safranal



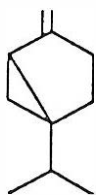
1,8-cineol
(eukaliptol)



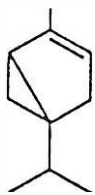
askaridol

Biciklični monoterpeni

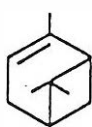
a) ugljikovodici



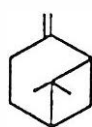
sabinen



α -tujen



α -pinen

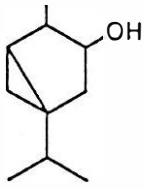


β -pinen

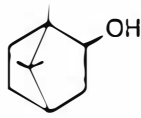


kamfen

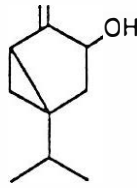
b) alkoholi i ketoni



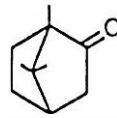
tujol



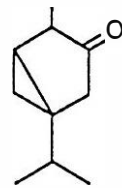
borneol



sabinol

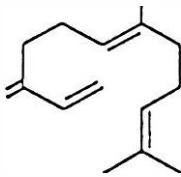


kamfor

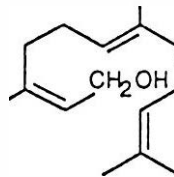


tujon

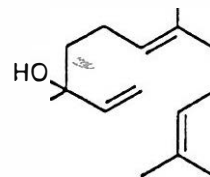
aciklični seskviterpeni



farnezen

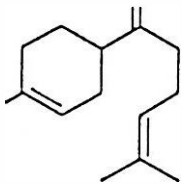


farnezol

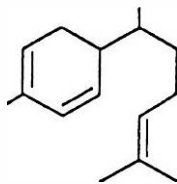


nerolidol

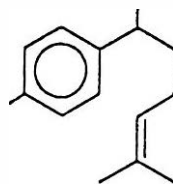
monociklični seskviterpeni



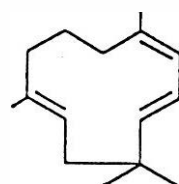
bisabolen



zingiberen

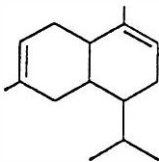


α-kurkumen

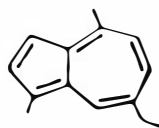


α-kariofilen
(humulen)

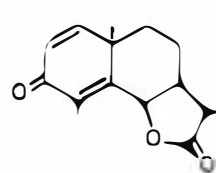
bi- i triciklični seskviterpeni



α-kadinen



kamazulen



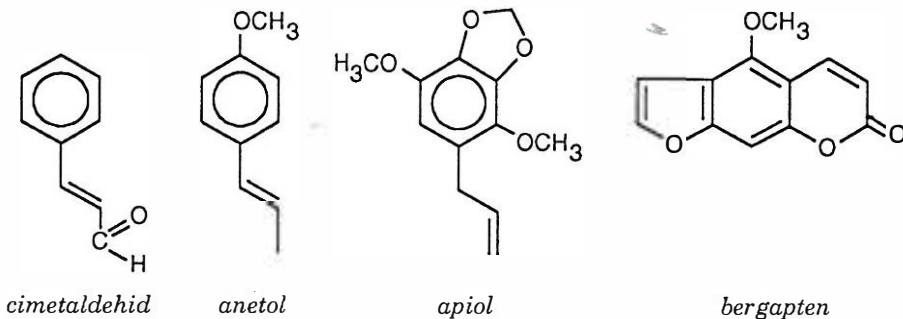
santonin

b) Fenilpropanski derivati

Fenilpropanski su derivati prirodni spojevi C_6-C_3 strukture ugljikovodika. Mogu biti aldehidi, fenoli i fenileteri koji se odvođe od cimetine kiseline. Nalaze se u visokim koncentracijama u uljima nekih vrsta porodice *Apiaceae*, u muškatnom oraščiću, peru-balzamu, te u uljima cimeta i klinčića. U istu skupinu spadaju i kumarini (α -pironi). Bergapten je poznati fenilpropanski derivat koji dolazi u uljima agruma (2).

Posebnu grupu fenilpropanskih tijela čine spojevi sa skraćenim ili eliminiranim pobočnim lancem. Tu spadaju fenilkarboksilne kiseline (C_6-C_1 -tijela) ili jednostavni fenoli. Po količini najznačajniji fenilpropanski derivat u prirodi je lignin, glavni sastojak drveta.

Fenilpropanska tijela sudjeluju u izgradnji različitih tvari, primjerice flavonoida, trjeslovina i mnogih alkaloida.



c) Ostali spojevi

U ostale sastojke eteričnog ulja ubrajaju se lančasti ugljikovodici i njihovi derivati s kisikom. Najjednostavniji spoj ove vrste je n-heptan koji je u eteričnom ulju nekih *Pinus* vrsta nazočan u količini od 90%. Viši ugljikovodici s 15–30 C-atoma (slični parafinu) nazivaju se stearopteni, a nakon duljeg uskladištenja skloni su procesu kristalizacije.

U ovu skupinu treba ubrojiti i spojeve s dušikom i sumporom, koji su ograničeni na mali broj ulja. Tako se sulfidi javljaju u *Ferula*-vrstama, derivati antranilne kiseline i indol u ulju cvijeta naranče i jasmína, acetilenski derivati u porodicama *Asteraceae* i *Umbelliferae* itd. (6).

Dobivanje eteričnog ulja

Sirovine

Za dobivanje eteričnih ulja upotrebljavaju se različiti biljni dijelovi kao što su listovi, cjetovi, plodovi, kore i korijenje (5). Međutim, eterična ulja na-

lazimo i u smolastim sokovima nekih drvenih plodova, pa čak i u nekim lišajevima. Navedene biljne sirovine obrađuju se svježe, poluosušene ili osušene, ovisno o vrsti, kvaliteti i količini eteričnog ulja, te o promjenama koje nastaju sušenjem i stajanjem biljnog materijala nakon branja. Kakvoća i prinos ulja ovisi i o uvjetima i načinu berbe, odnosno žetve, skupljanju i transportu biljnog materijala, biološkoj zrelosti, meteorološkim uvjetima i sl.

Metode

Metoda dobivanja eteričnog ulja ovisi o vrsti biljnog materijala, ali isto tako i o svojstvima ulja koje želimo dobiti (9a). Izolacija mora biti što iscrpnija, a dobiveni uzorak ne smije sadržavati artefakte, ni biti kontaminiran nečistoćama iz otapala (4).

Postupci dobivanja eteričnog ulja iz biljnog materijala mogu se podijeliti u tri grupe:

1. tiještenje (mehanički put);
2. destilacija;
3. ekstrakcija.

Tiještenje je metoda koja se još isključivo rabi za izolaciju eteričnog ulja iz vanjskog dijela usplođa *Citrus* vrsta (eterično ulje agruma). Postupak se zasniva na mehaničkom razaranju vanjskog sloja epiderme ploda te se na taj način dobiva tzv. hladno prešano ulje naranče, limuna, grejpa i dr. Ova je metoda najprihvatljivija budući da ova ulja gube na vrijednosti i kakvoći uslijed primjene topline kao u ostalih metoda (izuzetak limeta) (5). Tiještenje se može provoditi istiskivanjem ulja iz usplođa u spužve, ali i različitim strojevima (postupak »a la machina«). U posebnoj posudi stroja nalazi se ploha s iglicama koje ubadaju plodove i omogućavaju izlazak ulja. Pri prešanju najprije izlazi voda, a zatim određeni udio ulja pa je nemoguće postići potpuno iskorištenje. Dobivena tekućina sadrži vodu i ulje te u prisutnosti onečišćenja i pektinskih tvari stvara rijetku emulziju. Odvajanje ulja od vode iz takve emulzije najčešće se obavlja destilacijom vodenom parom, centrifugiranjem, dekantiranjem ili filtriranjem (6).

Destilacija je jedna od metoda koje se najčešće primjenjuju za izolaciju eteričnih ulja. Kako destilati sadrže samo hlapljive tvari, ovim je postupkom moguće potpuno odjeljivanje hlapljivih od nehlapljivih tvari koje mogu interferirati u kromatografskoj analizi (4,10).

Kao što je spomenuto, eterična ulja smještena su u različitim spremnicima koji mogu biti na površini biljnih organa (listovi, cvjetovi) ili su smješteni dublje, često u odrvenjelom tkivu. Kako bi se skratili putevi izlaženja ulja, često je potrebna prethodna obrada biljnog materijala.

Listovi većina cvjetova, pupoljci i nježniji biljni dijelovi podvrgavaju se destilaciji, bez prethodne obrade. Tako je i s nekim plodovima i sjemenkama ako je toplina vodene pare dovoljna da razori biljni omotač i oslobodi ulje.

Ako je sjemeni omotač otporan, sjemenke se prethodno zgnječe. Jako odrvenjeli dijelovi biljke, koji sadrže eterično ulje, kao što su kora, korijenje, stablo i grane, moraju se prethodno usitniti. To često dovodi do gubitaka ulja zbog topline koja se razvija u mlinovima. Količina ulja može se smanjiti i hlapljenjem, vrenjem, autooksidacijom, osmoljavanjem, neprikladnim uskladištenjem i čuvanjem. U droga koje imaju egzogeno smješteno eterično ulje npr. por. *Lamiaceae*) gubitci su znatno viši nego u droga s endogenim spremnicima. Eterično ulje se većinom nalazi u slobodnom obliku u biljnom materijalu i dobiva se izravnim podvrgavanjem biljnog materijala destilaciji. Međutim, neka su ulja prisutna u biljci u obliku heterozida te je za njihovo dobivanje potrebno oslobađanje iz glikozidne veze (npr. ulje gorkog badema i gorušičino ulje) (6).

Postupke destilacije možemo podijeliti u nekoliko grupa:

1. vodena destilacija
2. vodeno-parna destilacija
3. parna destilacija
4. hidrodifuzija
5. vakuum-destilacija

1. Vodena destilacija

U ovom postupku destilacije materijal dolazi u izravni dodir s ključalom vodom u kojoj floatira ili je potpuno uronjen, ovisno o specifičnoj težini i količini koja se obrađuje.

Specifičnost vodene destilacije je u tome što sastavnice visokog vrelišta ne mogu otpariti iz velike količine vode ili zahtijevaju znatne količine pare da bi se iz vode regenerirale, pa se dobije ulje siromašnije sastavnicama kao što su alkoholi visokog vrelišta (feniletilni, cinamilni, benzilni alkohol), fenoli (eugenol), neki dušikovi spojevi i kiseline (9a).

2. Vodeno-parna destilacija

Bitna razlika ovog postupka od vodene destilacije je u tome što se biljni materijal nalazi u dodiru samo sa zasićenom vodenom parom, a ne i s kipućom vodom. Naime, biljna sirovina koja se destilira nalazi se u posudi na perforiranoj podlozi kroz koju prolazi para nastala zagrijavanjem vode ispod podloge. Voda se može zagrijavati izravnim plamenom, a u većim pogonima izravno ili neizravno pomoću pare (6).

Ovaj je postupak brži od vodene destilacije, a manje je izražena razgradnja, hidroliza i osmoljavanje, jer nema izravnog dodira biljnog materijala s vrućom vodom. Osim toga, uz manji utrošak energije, dobiva se veće iskorištenje kvalitetnijeg ulja nego pri vodenoj destilaciji (4).

Nedostatak ovog postupka je primjena pare niskog tlaka pa ulja visokog vrelišta zahtijevaju znatne količine pare, odnosno znatno dulje trajanje destilacije (9a).

3. Parna destilacija

Ovom se metodom danas prerađuje najveći dio biljnog materijala. Postupak je sličan prethodnom, a razlika je u tome što je izvor topline ispod proizvođača pare prostorno odijeljen od uređaja za destilaciju. Ovisno o vrsti biljnog materijala te o primijenjenom tlaku, destilacija se može odvijati pri višim ili nižim temperaturama (4).

Vodena, vodeno-parna i parna destilacija obuhvaćene su nazivom hidrodestilacije.

4. Hidrodifuzija

Postupkom hidrodifuzije eterično se ulje dobiva osmotskim djelovanjem pare, odnosno vode, na biljne stanice. Iskorištenje je isto ili veće nego pri hidrodestilaciji, potrošak energije i pare je manji, a hidroliza estera i nastajanje artefakata smanjeno je na najmanju mjeru. Loša strana ovog postupka je teško izoliranje ulja iz kondenzata.

5. Vakuum-destilacija

Ovaj destilacijski postupak primjenjuje se za »modificiranje« eteričnih ulja dobivenih destilacijom vodenom parom. Tako se, npr., djelomičnim ili potpunim odstranjivanjem terpenskih ili seskviterpenskih ugljikovodika povećavaju topljivost i koncentracija izvornog ulja, a može se i obogaćivati ulje, za njega karakterističnim spojevima, ili izolirati (deterpenizacija ulja).

Princip ove »suhe destilacije« zasniva se na tome da se vodena para, potrebna za zagrijavanje i isparavanje eteričnog ulja, ne uvodi u destilacijsku posudu, već se nalazi u omotaču oko nje. Uljne sastavnice hlape na određenim točkama vrelišta koje se snižavaju primjenom vakuuma (5).

Ekstrakcija je postupak koji se primjenjuje za izolaciju eteričnih ulja izravno iz biljnog materijala ili za njihovo odvajanje iz razrijeđene vodene otopine dobivene destilacijskom separacijom (11). Ulje se ekstrahira uporabom određenog otapala, koje se obično odabire prema polarnosti i temperaturi vrenja (4). Prema tome, cijela se metoda zasniva na odabiru pogodnog otapala, odnosno na koeficijentu raspodjele eteričnih ulja između otapala i biljnog materijala ili njegovog vodenog destilata (11). Otapala koja se često upotrebljavaju za ekstrakcije su petroleter, heksan, toluol, metanol, etanol, a primjenjuju se i plinovi, npr. butan i ugljični dioksid, koji se pod tlakom daju prevesti u tekućinu. U posebnim slučajevima rabi se i životinjska mast (5).

Ekstrakcija se najčešće primjenjuje za izolaciju osjetljivih mirisnih tvari iz cvjetova, odnosno iz biljnog materijala koji bi destilacija uništila, jer relativno visoka temperatura razara neke osjetljive mirisne tvari, polimerizira ih ili osmoljuje. Postupak destilacije također je neprikladan ako je eterično ulje prisutno u maloj količini, a osim toga je u vodi dobro topljivo, kao ni za ono ulje koje ima sastojke visokog vrelišta s dobrim svojstvima fiksiranja. Metoda ekstrakcije pri tome ima niz prednosti. Odvija se pri nižoj tempera-

turi pa je zbog toga mogućnost izmjene kemijskog sastava prisutnog ulja znatno umanjena ili potpuno isključena. Miris eteričnog ulja dobivenog ekstrakcijom najbliži je prirodnom mirisu.

Ovisno o primijenjenom otapalu, mijenja se i način provođenja ekstrakcijskog postupka. Iz toga proizlazi sljedeća podjela:

- ekstrakcija nehlapljivim otapalima,
 - a) bez primjene topline (*enfleurage à froid*)
 - b) uz primjenu topline (*enfleurage à chaud*)
- ekstrakcija hlapljivim otapalima,
- ekstrakcija superkritičnim plinovima,
- istodobna parna destilacija-ekstrakcija otapalom.

Ekstrakcija nehlapljivim otapalima bez primjene topline (enfleurage à froid)

– Ovaj postupak ekstrakcije služi isključivo za dobivanje eteričnih ulja iz cvjetova, a zasniva se na apsorpciji mirisnih tvari prirodnim, pročišćenim biljnim ili životinjskim mastima. Primjenjuje se za one cvjetove čija se aktivnost nastavlja još 24 sata nakon branja (npr. jasmin). Ubrani cvjetovi se odmah poslije branja stavljaju u priređenu mast, ostave stajati 24 sata ili dulje, ovisno o vrsti cvjetova, dok ne uvenu. Potom se izmijene svježim cvjetovima i izmjena izvodi toliko dugo dok se mast potpuno ne zasiti eteričnim uljem. Mast zasićena mirisnim tvarima naziva se pomada, a kvaliteta joj ovisi ne samo o cvjetovima, već i o kakvoći masti. Za dobivanje ovakvih pomada upotrebljavaju se goveđi loj i svinjska mast bez mirisa. Prema višegodišnjem iskustvu, najprikladnija je masna smjesa od jednog dijela vrlo čistog loja i dva dijela svinjske masti (9b). Ponekad se rabe i tekuća biljna ulja, kojima se natope voluminozni nosioci (npr. pamuk), a mogu se upotrijebiti i drugi adsorbensi (ugljen, silikagel, glina i sl.)(6).

Cvjetovi koji su nakon apsorpcije uklonjeni iz masti, sadrže dio neapsorbiranog prirodnog mirisa. To su uglavnom sastavnice visokog vrelišta, koje se mogu korisno upotrijebiti, a ekstrahiraju se hlapljivim otapalom niskog vrelišta kao što je petroleter. Nakon otparavanja petroletera, dobije se kruta masa (concrete) koja se pročišćava od masnoće i drugih onečišćenja otapanjem u alkoholu. Miris ovako dobivenog absolijsa razlikuje se od mirisa dobivenog ekstrakcijom cvjetne pomade i odvojeno dolazi na tržište (9b).

Ekstrakcija nehlapljivim otapalima uz primjenu topline (enfleurage à chaud)

– Ovaj se postupak primjenjuje za obradu onih cvjetova čija se biološka aktivnost zaustavlja u trenutku branja (npr. ruža, zumbul, mimoza i dr.). Kao ekstrakcijska sredstva upotrebljavaju se tekuće ili taljene, pročišćene životinjske masti (npr. goveđa mast) ili biljna ulja (npr. maslinovo ulje), a ponekad se rabi i parafinsko ulje. Postupak se sastoji u tome da se cvjetovi urone u ulje ili rastaljenu mast temperature 50–70 °C i obavlja ekstrakcija, čije trajanje ovisi o vrsti eteričnog ulja. S istom masti ili uljem obično se 10–15 puta ekstrahiraju nove količine cvjetova, pa je ukupna količina cvjetova obično

5–10 puta veća od količine ekstrakcijskog sredstva. Nakon ekstrakcije, mast se oslobodi biljnog materijala prešanjem ili centrifugiranjem.

Ekstrakcija mirisnih tvari dobivenih bilo procesom *enfleurage à froid* ili *à chaud* obavlja se pomoću 96%-tnog etanola. Jakim hlađenjem ili dodavanjem vode, alkohol se oslobodi teže topljivih primjesa. Alkoholne otopine mirisnih tvari ukoncentriraju se destilacijom (obično u vakuumu) ili se dodavanjem zasićene otopine soli smanji topljivost ulja pa se ono ekstrahira petroleterom (6).

Na osnovi jednostavnih *enfleurage* postupaka u okolini Grassea na jugu Francuske razvila se specijalizirana industrija mirisa. Ovakva se vrsta industrije razvija i u drugim dijelovima svijeta. Bugarska, Rusija, Egipat, Madagaskar, Indija i niz drugih zemalja danas su poznati proizvođači cvjetnih ulja kao najfinijih mirisnih sirovina za kreiranje mirisnih smjesa.

Ekstrakcija hlapljivim otapalima – Ovaj se postupak danas najviše primjenjuje za dobivanje eteričnog ulja iz cvjetnog i drugog biljnog materijala. Tehnički je prikladan, a prednost pred ostalim postupcima je i ta da se dobiva miris koji je gotovo potpuno jednak prirodnom. Ekstrakcija svježih cvjetova ili drugih biljnih dijelova obavlja se čistim otapalom u ekstraktoru pri sobnoj temperaturi ili uz zagrijavanje. Najčešće rabljeno otapalo je petroleter, koji je prikladan zbog svoje kemijske inertnosti, potpune isparljivosti i selektivne mogućnosti otapanja tvari, pa ekstrakti sadrže relativno malo primjesa. Od ostalih otapala još se primjenjuju heksan, toluol, benzen, aceton, metanol i etanol (9b).

Ekstrakcija superkritičnim plinovima – Superkritični plin kojim se najčešće ekstrahira je CO₂, ali se rabe još i NO₂, etilen i neki ugljikovodici s fluorom. Ovim se postupkom ekstrahiraju hlapljive i nehlapljive tvari pri tlaku i do 400 bara (12). Prednost je ove metode u posebno blagom obliku ekstrakcije, što je osobito važno pri dobivanju prirodnih mirisnih tvari osjetljivih na više temperature (5). Promjenom tlaka i temperature mijenja se sposobnost otapanja bez primjene sustava otapala, što je prednost u odnosu na ekstrakciju organskim otapalom (8,13).

Istodobna parna destilacija-ekstrakcija otapalom

Ovu metodu razvili su Likens i Nickerson (14), a našla je široku primjenu zbog svojih prednosti:

- mogućnost izolacije hlapljivih spojeva iz materijala koji ih sadrže u niskim koncentracijama,
- relativno kratko vrijeme postupka,
- mogućnost primjene male količine otapala, što smanjuje onečišćenje konačnog proizvoda nečistoćama iz otapala,
- mogućnost postizanja termostabilnosti uzorka primjenom niskog tlaka (8).

U vrijeme trajanja procesa kontinuirano se odvija destilacija vodenom parom, ekstrakcija organskim otapalom i odjeljivanje faza, a ekstrahirane tvari iz biljnog materijala koncentriraju se u organskom otapalu (8, 10).

Analitička kemija eteričnih ulja

Starije analitičke tehnike zasnivale su se na određivanju fizikalno-kemijskih karakteristika i glavnih sastavnica ulja. Još se danas određuju gustoća, indeks refrakcije, specifični kut zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti, interval vrenja, topljivost u određenim otapalima, kiselinski, esterski i jodni broj, volumetrijsko određivanje nekih spojeva reaktivnim otapalom (određivanjem fenola, karbonilnih spojeva i sl.) (11).

Suvremena analitička kemija eteričnih ulja, odnosno kvalitativna analiza i određivanje udjela pojedinih komponenata ulja, provodi se primjenom tankoslojne, plinske i plinsko-tekućinske kromatografije, visokoućinske tekućinske kromatografije s vezanim sustavom GC-MS, $^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$.

Čuvanje eteričnog ulja

Pri čuvanju eteričnog ulja valja obratiti pozornost na određene čimbenike, koji mogu dovesti do promjena kvalitativnih i kvantitativnih svojstava ulja, a to su oksidacija, polimerizacija, osmoljavanje, hidroliza estera i međureakcije funkcionalnih skupina uslijed prisutnosti kisika, vlage, svjetla, topline, katalizatora, a ponekad i metala.

Prije spremanja, eterična ulja valja osloboditi od nečistoće metala i vlage (male količine brzo se odstranjuju primjenom bezvodnog Na_2SO_4 , snažnim mućkanjem, stajanjem ili centrifugiranjem). Potom se ulja spremaju u staklene bočice od tvrdog, tamno obojenog stakla, ako se radi o malim količinama ulja, odnosno u metalne bubnjeve, ako je riječ o većim količinama eteričnog ulja. Prije zatvaranja većih spremnika, potrebno je iznad površine ulja upuhati ugljični dioksid ili dušik, kako bi se spriječila oksidacija (9c). Ulja se čuvaju dobro zatvorena, na hladnom mjestu, zaštićena od utjecaja zraka i svjetla, uz dodatak antioksidansa (npr. vitamin E), kako bi se promjene u sastavu i kakvoći svele na najmanju mjeru (5).

Djelovanje i primjena

Zbog vrlo velikog broja kemijskih spojeva sadržanih u eteričnim uljima, postoji široki spektar njihova djelovanja. Primjena im je dugo bila temeljena na tradiciji i iskustvima narodne medicine, dok su u novije vrijeme za mnoga eterična ulja i znanstveno potvrđene spoznaje o njihovoj ljekovitosti i mo-

gućnostima terapijske primjene. Primjena eteričnih ulja inhalacijom poznata je kao aromaterapija.

Najčešća poznata djelovanja eteričnih ulja mogu se podijeliti u nekoliko skupina:

- a) antimikrobni učinak
- b) podražajno djelovanje na kožu,
- c) ekspektorirajuće djelovanje,
- d) stimuliranje teka,
- e) poticanje lučenja žuči,
- f) karminativno djelovanje,
- g) diuretički učinak,
- h) anthelmintički učinak.

Većina eteričnih ulja, ako se primijene u odgovarajućoj koncentraciji, djeluje na mikroorganizme. Poznato je njihovo antibakterijsko, antimikotično, a uočeno je i antivirusno djelovanje. Stoga pri izradi ljekovitih pripravaka, koji su podložni napadu mikroorganizama (masti, kreme, gelovi i dr.), obično ne treba dodavati konzervans, sadrže li dovoljno eteričnog ulja (npr. ulje klinčića, eukaliptusa, gorušice, ružmarina i dr.). Česta je primjena eteričnih ulja i u obliku aerosola za dezinfekciju zraka u zatvorenim prostorima. Ovo je svojstvo uglavnom vezano za postojanje fenolnih komponenata.

Eterična ulja odlikuju se i sposobnošću lokalnog podraživanja kože. Pri tome na koži izazivaju hiperemiju, povećanu perifernu cirkulaciju (čak mogu prouzročiti i upalu kože), a to se svojstvo može primijeniti u terapijske svrhe, npr. u liječenju reumatičnih oboljenja, cirkulacijskih smetnji ili sportskih ozljeda (eterično ulje bora, ružmarina, eukaliptusa, gorušice i dr.) (2). Spomenuto svojstvo pripisuje se terpenskim ugljikovodicima (3,6).

Ekspektorirajuće djelovanje nekih eteričnih ulja (npr. anisa, timijana, eukaliptusa) nastupa nakon njihove resorpcije i izlučivanja manjih količina putem pluća. Primjenjuju se u preparatima protiv kašlja, kao što su dražeje, bomboni, sirupi i dr., često u kombinaciji s drugim aktivnim tvarima. Djeluju podražujuće na osjet okusa i mirisa, te posljedično, putem refleksa, dovode do pojačanog lučenja žlijezda slinovnica i žljezdanih stanica bronhija. Zbog povećanja volumena tekuće sluzi, omekšava sekret u dišnim putevima i javlja se podražaj na kašalj (15,16). Sličan je učinak eteričnog ulja i kad se rabi kao sredstvo za inhalaciju, pa se ta dva efekta često kombiniraju sa svrhom pročišćavanja dišnih puteva. Pri inhalaciji također dolazi do omekšavanja sekreta i mukolize te do ekspektorirajućeg djelovanja. Kao inhalacijski aktivne tvari upotrebljavaju se timijanovo i eukaliptusovo ulje, kamfor, mentol, cineol, anetol i ostalo (3, 16).

Eterična ulja reguliraju lučenje želučanog soka i želučanu motoriku (2). Djeluju stimulirajuće na tek što je posljedica iritacije probavnog trakta. Naime, podražajem receptora za njuh i okus, može se pokrenuti želučano-crijevena sekrecija, što uzrokuje pojačavanje apetita. Osim toga, zbog zajedničkog

svojstva podraživanja receptora za njuh i okus, često se eterična ulja rabe i kao korigensi u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji (npr. ulje paprene metvice, cimeta, limuna i dr.) (3,6).

Većina eteričnih ulja potiče lučenje žuči pa ih nazivamo kolagogima (npr. eterično ulje paprene metvice). Pri tome koleretici pojačavaju sekreciju jetrenog tkiva, a kolekinetici izazivaju pražnjenje žučnog mjehura (17).

Spazmolitička i antiseptička svojstva nekih eteričnih ulja uzrokuju njihov karminativni učinak. Zbog svoje lipofilnosti, lako se resorbiraju i dovode do izravne spazmolize crijeva. U tu se svrhu najčešće upotrebljavaju eterična ulja kima i komorača.

Diuretički učinak pokazuje mali broj eteričnih ulja, a njihov predstavnik je eterično ulje borovice.

Neka eterična ulja imaju anthelmintička svojstva, ali se danas u tu svrhu malo primjenjuju (npr. eterično ulja vratića) (6).

Neželjena djelovanja eteričnih ulja

Nepoželjna i toksična djelovanja eteričnih ulja povezana su s njihovom lipofilnošću i lokalnim podražujućim djelovanjem.

Nakon oralnog uzimanja visokih doza eteričnog ulja javlja se hemoragični gastroenteritis, grčevi, povraćanje i proljev, što je posljedica nadražaja želučano-crijevnog trakta. Budući da se javlja i hiperemija zdjeličnih organa, mogući su grčevi maternice, tako da se mnogim eteričnim uljima pripisuje i abortivno djelovanje. Često se može primijetiti i nadražaj bubrega, što dovodi do poremećaja njihova rada (retencija urina, albuminurija, hematurija). Visoke doze ulja oštećuju endotel mokraćnog mjehura kao i parenhim jetre (15). Osim toga, mogu izazvati alergiju na hranu i to na dva načina: izravno, tako da ulje nadraži sluznicu, čime se povećava apsorpcija alergena, ili neizravno tako da su reaktivni sastojci ulja i sami alergeni (hapteni); senzibilizacija visokog stupnja osobito je izražena u gorušice (3). Kao lipofilne tvari, eterična ulja lako prolaze i krvno-moždanu barijeru, te ulaze u središnji živčani sustav, što može izazvati glavobolje, vrtoglavice, grčeve pa čak i prestanak disanja. U slučaju kutane primjene eteričnih ulja i droga koje ih sadrže, moguće su iritacije kože, alergije i kontaktni dermatitis, što se očituje crvenilom, pojavom plikova i nekrozom. Oprez je potreban također pri inhalaciji eteričnih ulja jer su zabilježene pojave bronhitisa, pneumonije i edema pluća. Primjena eteričnih ulja u pedijatriji ograničena je i zahtijeva poseban oprez. U liječenju male djece, zabranjena je lokalna primjena u području nosa, kao i uporaba preparata za iskašljavanje s visokim sadržajem ovih tvari (15).

Essential oils

by Z. Kalodera,¹ N. Blažević,¹ N. Salopek and R. Jurišić²

S u m m a r y – Essential oils (volatile oils, ethereal oils) are the odorous principles found in various plant parts. Depending on the plant family, essential oils may occur in specialized secretory structures such as glandular hairs (*Lamiaceae*), modified parenchyma cells (*Piperaceae*), oil-tubes called *vitae* (*Umbelliferae*), or in lysigenous or schyzogenous passages (*Pinaceae*). Chemical constituents of essential oils can be divided into 2 broad classes, based on their biosynthetic origin: (1) terpene derivatives, and (2) compounds formed via the shikimic acid-phenylpropanoid route. Although essential oils differ greatly in their chemical constitution, they have a number of physical properties in common. They possess characteristic odors, they are characterized by high refractive indices, most of them are optically active, and their specific rotation is often a valuable diagnostic property. They are immiscible with water, but they are sufficiently soluble to impart their odor to water. The aromatic waters are dependent on this slight solubility. However, they are soluble in ether, alcohol and most organic solvents.

Essential oils are usually obtained by **distillation** of the plant parts containing oil. Three types of distillation are used by industrial firms: (1) water, (2) water and steam, and (3) direct steam. In the perfume industry, most of the modern essential oil production is accomplished by extraction, using solvent system based on such volatile solvents as petroleum ether or benzene. The process known as **enfleurage** was formerly used extensively in the production of perfumes and pomades and was based on absorption of essential oil by purified fat.

The volatile oil drugs and the separated oils are most commonly used for flavoring purposes, but some of them possess additional therapeutic properties (antimicrobial, antifungal, anthelmintic, carminative, expectorant, diuretic, antiphlogistic etc.).

In addition to their pharmaceutic uses, essential oils are employed widely as flavors for foods and confections and in the spice, perfume and cosmetic trades.

(Department of Pharmacognosy, Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb, Ireks aroma d.d., Zagreb, Croatia)

Literatura – References

1. E. *Gildemeister*, F. *Hoffman*, Die Ätherischen Öle, Academic Verlag, Berlin 1960, Band I, 255.
2. H. *Wagner*, Pharmazeutische Biologie, 5. Auflage, Gustav Fischer Verlag – Stuttgart – New York 1993, 55–65.
3. E. *Steingger*, R. *Hänsel*, Lehrbuch der Pharmakognosie und Phytopharmazie, Springer – Verlag, Berlin – Heidelberg – New York – London – Paris – Tokyo 1988, 261–274.
4. J. *Petričić*, Farmakognozija I, Sveučilišna naklada Liber, Zagreb 1980, 109–116, 122–126, 136–144.
5. H. & R. Lexikon Duftbansteine, Die natürlichen und synthetischen Komponenten für die Kreation von Parfums, Verlagsgesellschaft R. Glöss & Co., Hamburg, Germany 1985, 11–14.
6. J. *Petričić*, Farmakognozija (Farmaceutska biologija), I dio, Zagreb, Sveučilišna naklada Liber, 1983, 80–108.

7. E. Guenther, The Essential Oils, Volume I, d. Von Nostrad Company, Toronto – New York – London, 1957, 77.
8. J. Mastelić, Doktorska disertacija, 1995, 20–23. Farmaceutsko biokemijski fakultet, Zagreb.
9. M. Beroš, Proizvodnja eteričnih ulja i uljnih ekstrakata, Chromos-Aroma, Zagreb, 1984, a) 3–15, b) 49–54, c) 83–85.
10. P. Schreier, Chromatographic Studies of Biogenesis of Plant Volatiles, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg – Basel – New York 1990, 1–15.
11. W. G. Jennings and M. R. Sevenants, Volatile esters of Bartlett pear, J. Food Sci. **29** (1964) 158.
12. E. Stahl, W. Schilz, E. Schütz and E. Willing, New analytical methods, 12. A rapid method for the microanalytical evaluation of the dissolving power of above-critical gases, Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **17** (1978) 731.
13. P. Hubert and O. G. Vitzthum, Liquid extraction of haps species and tobacco with supercritical gases, Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **17** (1978) 715.
14. S. T. Likens and G. B. Nickerson, Detection of certain hop oil constituents in brewing products, Prot. Am. Soc. Brew. Chem. (1964) 5.
15. H. Haas, Arzneipflanzen Kunde, 1991.
16. R. Hänsel, Phytopharmaka, Grundlagen und Praxis, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York – London – Paris – Tokyo – Hong Kong – Barcelona – Budapest, 1991.
17. D. Tomić, Farmakoterapija, Medicinska knjiga, Zagreb, 1989, 313.

(Primljeno 27. II. 1998.)