

Od tradicionalne uporabe do znanstvenog značaja: Cvijet smilja

Sažetak

U novije vrijeme kozmetička i farmaceutska industrija posebnu pažnju posvećuju pronalaženju dragocijenih biljaka koje svoju primjenu pronalaze u formulacijama kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda. Jedna tako dragocijena biljka je zbog bogatstva biološki aktivnih komponenti i smilje. Dugo je vremena bila potisnuta u zaborav, no u novije vrijeme postaje velika atrakcija u svijetu. U flori Europe se nalazi 25 vrsta roda *Helichrysum*, dok je na mediteranskom podneblju od posebnog značaja vrsta *Helichrysum italicum*. U radu je dan taksonomski pregled europskih vrsta smilja. Opisane su morfološke i fiziološke karakteristike smilja, način uzgoja, način berbe te količina prinosa. Najvažniju grupu biljnih pripravaka čine ekstrakti koji se dobivaju primjenom različitih metoda ekstrakcije, počevši od jednostavnih do naprednih tehnika poput ekstrakcije pomoću superkritičnih fluida. Koji će se postupak primijeniti ovisi o vrsti i svojstvu sirovine, primarnoj obradi smilja, kvalitativnom i kvantitativnom sastavu eteričnog ulja, a posebno o njegovoj primjeni što je detaljno opisano u radu.

Ključne riječi: smilje, eterično ulje, destilacija, ekstrakcija

Uvod

Ljekovito bilje je vrijedan izvor biološki aktivnih tvari specifičnoga djelovanja kojih nema u sintetičkim tvarima mnogih lijekova koje primjenjuje suvremena medicina. Još u Staroj je Grčkoj smilje bilo jako cijenjeno kao lijek za rane, a opjevano je i u narodnim pjesmama. Zbog velike potražnje farmaceutske i kozmetičke, čak i prehrambene industrije u Europi i svijetu, posljednjih je godina branje smilja doživjelo pravu ekspanziju.

Smilje je tipična mediteranska biljka koja pripada porodici *Asteraceae*, a obuhvaća preko 600 različitih vrsta rasprostranjenih diljem svijeta. Botanički naziv ove biljke dolazi od grčkih riječi *helios* - sunce i *chrysos* – zlatan, što ukazuje na atraktivne žute cvjetove. Osušene su cvjetne glavice našle primjenu u narodnoj medicini i to zahvaljujući svom protuupalnom, antialergijskom i antimikrobnom djelovanju. Danas je u svijetu sve veći trend potražnje za ovom biljkom. Naime, vjeruje se da smilje ima moć izbrisati tragove vremena na licu, zbog čega su je Francuzi nazvali *immortelle*, što znači besmrtnost. Zahvaljujući tome, ima veliku primjenu u kozmetici, naročito u kremama za njegu zrele i nadražene kože. Ta svojstva smilje može zahvaliti visokom udjelu polifenola, posebno flavonoida, koji su poznati antioksidansi (Poli i sur., 2003; Mastelić i sur., 2005; Tundis i sur., 2005; Guinoiseu i sur., 2013).

Do danas je veći broj istraživača nastojao odrediti kemijski sastav ulja smilja, no unatoč tome ulje smilja je još uvijek nedovoljno istraženo. Naime, zbog velikog broja spojeva analiza ulja poprilično je zahtjevna. Osim toga, riječ je o spojevima slične strukture i sličnih fizikalno-kemijskih svojstava, što dodatno otežavanjegovu identifikaciju (Politeo, 2003).

¹ Vextrad.o.o., dr. Ante Starčevića 38, Mostar, Bosna i Hercegovina

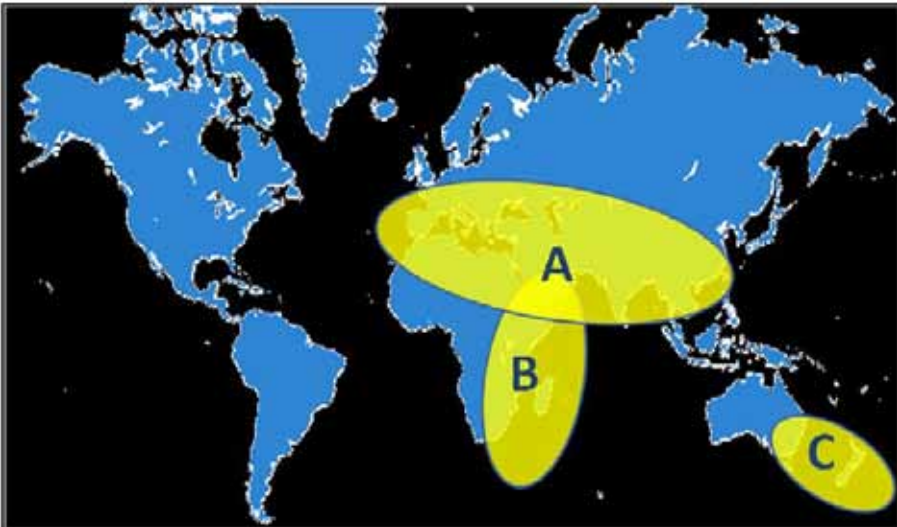
² Sveučilište Josip Juraj Strossmayer u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhanca 20, Osijek, Hrvatska

³ Hrvatskiveterinarskiinstitut, VeterinarskizavodVinkovci, JosipaKozarca 24, Vinkovci, Hrvatska

⁴ Sveučilište u Mostaru, Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet, Biskupa Čule bb, Mostar, Bosna i Hercegovina

Smilje

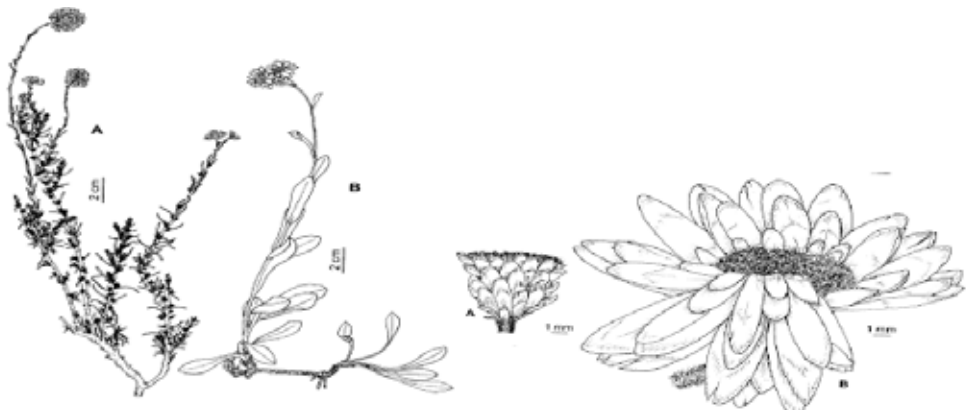
Smilje je višegodišnja biljka koja pripada rodu *Helichrysum* iz porodice glavočika (*Asteraceae*), a obuhvaća preko 600 vrsta koje su u svijetu rasprostranjene u tri zone (Slika 1).



Slika 1. Prikaz rasprostranjenosti roda *Helichrysum* u svijetu:

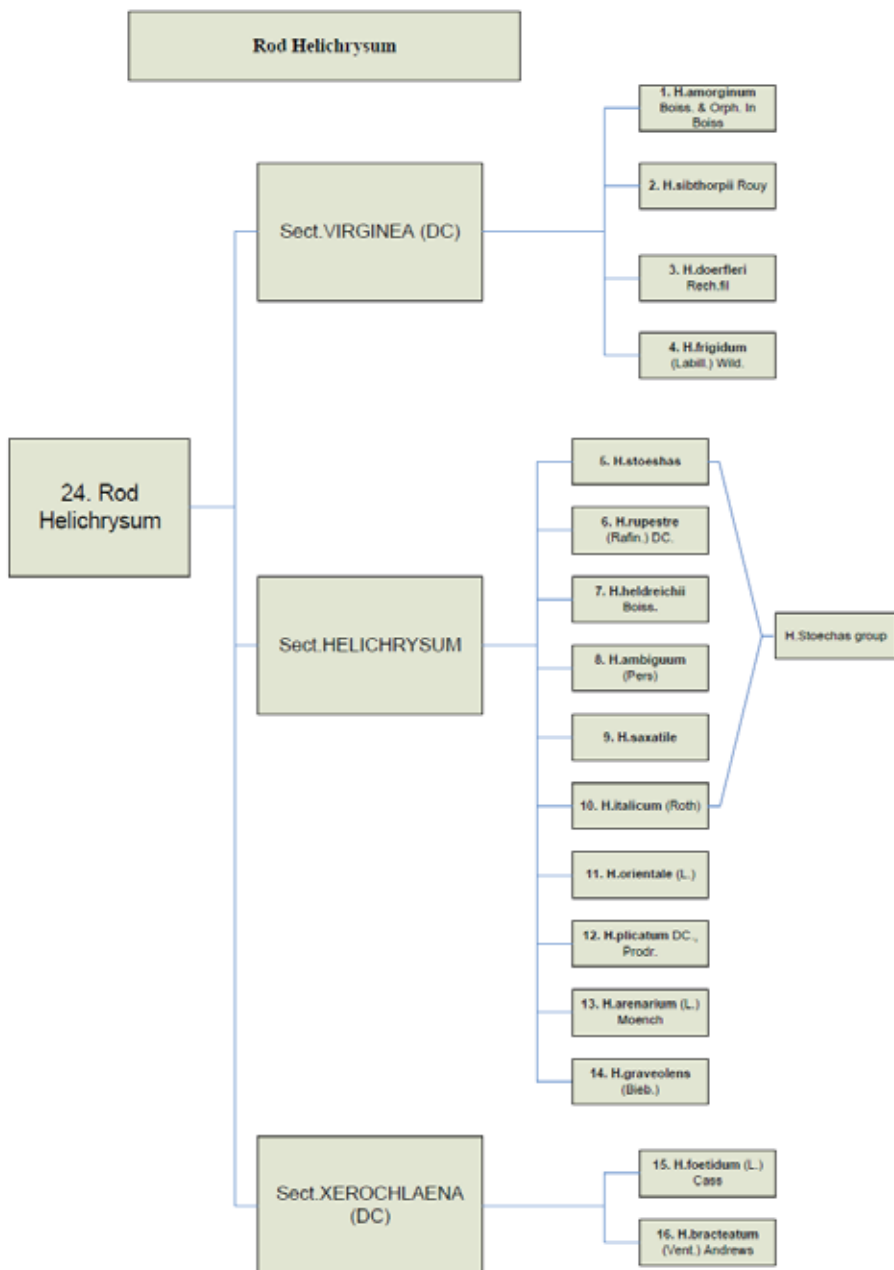
- (A) Mediteran, Srednja i Južna Europa, Zapadna i Centralna Azija;
- (B) Južna Afrika, Madagaskar, Istočna tropska Afrika i Sjeveroistočna tropska Afrika;
- (X) Istočna i Jugoistočna Australija i Novi Zeland (Bigović, 2013)

U Europi je prisutna mješavina dva tipa smilja, mediteranskog i azijskog tipa. Mediteranski tip posjeduje habitus bez rozete, razgranatu stabljiku i cvat s više cvjetova, dok azijski tip smilja ima jednu stabljiku na čijem se vrhu razvija jedan veliki cvijet. Na Slici 2. su prikazane razlike u habitusu mediteranskog i azijskog tipa smilja (Bigović, 2013).



Slika 2. Prikaz razlika u izgledu habitusa i cvjetnog dijela mediteranskog (A) i azijskog tipa smilja (B)

U flori Europe nalazi se 25 vrsta roda *Helichrysum*. Taksonomski pregled europskih vrsta (Flora Europea, 2006) prikazan je na Slici 3.



Slika 3. Taksonomski prikaz roda *Helichrysum* u Europi

Helichrysum italicum je tipična mediteranska vrsta. To je patuljasti, aromatični grm sa žutim cvjetovima, visine 50-70 cm. Raste samoniklo na suhom, krševitom i pjeskovitom tlu. Sastoji se od 3 podvrste:

- *H. italicum ssp. microphyllum* (Baleari, Sardinija, Korzika),
- *H. italicum ssp. serotinum* (Iberski poluotok) i
- *H. italicum ssp. italicum* (mediteransko područje) (Bianchini i sur., 2001; Paolini i sur., 2006).



Slika 4. *Helichrysum italicum*

Podvrste *H. italicum ssp. microphyllum* i *H. italicum ssp. italicum* imaju dosta zajedničkih botaničkih karakteristika, no postoje neke fenotipske razlike. Tako *H. italicum ssp. microphyllum* ima manje listove, biljka je niža i ima veći stupanj razgranatosti (Bianchini i sur., 2003).

U su mediteranskom podneblju najznačajnije vrste *Helichrysum arenarium* – vječni cvijet ili pješčano smilje i *Helichrysum italicum* – primorsko smilje (Slika 4.). Od posebnog značaja je vrsta *Helichrysum italicum* (Mancini i sur., 2011; Pohajda, 2015).

2.1. Morfološke i fiziološke karakteristike smilja (*Helichrysum italicum*)

Smilje (*Helichrysum italicum*) je autohtona biljna vrsta mediteranskog područja. To je višegodišnja polugrmolika biljka iz porodice glavočika (*Asteraceae*). Naraste do 60 cm visine, a njegove razgranate stabljike nose sitne, dlakave listove i cvat sastavljen od više sitnih cvjetova.

Na razgranatim stabljikama smilja naizmjenično su raspoređeni uski šiljasti listići koji su s lica zeleni, a s naličja sivo-zeleni, prekriveni sitnim dlačicama. Donji listići su skupljeni u rozetu. Deblja kutikula listova i guste dlačice na naličju, koje štite puči s ciljem smanjenja transpiracije, osiguravaju ovoj biljci prilagođenost na sušne uvjete staništa, čime ga svrstavaju u skupinu kserofitnog bilja (Gulin, 2014; Pohajda i sur., 2015).

Boja cvjetova je zlatnožuta, a mogu se naći i biljke s narančastim ili bijelim cvjetovima. Cvjetovi ove porodice biljaka zadržavaju svoju boju i nakon sušenja. Cvatnja se odvija u razdoblju od kraja svibnja do srpnja. Nakon oplodnje plod brzo sazrijeva. Plod je ahenija, glatka ili hrpava, sitna, izdužena, gotovo crne boje. Masa 1000 zrna je 0,027 – 0,031 g, a 1 g sadrži 32000 – 37000 zrna. Biljka je relativno otporna na niske temperature i dobro podnosi dugotrajne suše (Stepanović i sur., 2009).

Narodni nazivi su još: smilj, cmilj, cmilje, sredozemno smilje, bilobrada, bela brada, margiž. Latinski naziv smilja potječe od grčkih riječi *helis* što znači sunce i *chrisos* što znači zlato (Politeo, 2003; Gulin, 2014; Bojanić-Rebac i Rebac, 2014).

Morfološki i anatomski gledano, građa vegetativnih organa biljke smilja prilagođena je ži-

votu u uvjetima staništa koje obiluje velikim brojem sunčanih sati i tlu koje je siromašno vodom i biljnim hranjivim tvarima. Najveće se količine smilja koriste za dobivanje eteričnog ulja. Cvijet smilja sadrži vrlo malu količinu eteričnog ulja, što znači da je za proizvodnju kilograma eteričnog ulja smilja potrebno ubrati i više od tone cvjetova. Zbog delikatnosti i složenosti proizvodnje cijena eteričnog ulja smilja je visoka (Gulin, 2014).

Primorsko smilje *H. italicum* (Roth) G. Don ssp. *italicum* raste u obliku grma. Podzemni je izdanak smilja razgranat i duboko prodire u tlo. Iz drvenastog vretenastog rizoma svake se sezone razvije više desetaka stabljika koje nose cvijet. Brži protok vode osiguran je širim proizvodnim nitima u morfologiji ksilema, čime su biljke prilagođene na sušu (Mancini i sur., 2011; Pohajda i sur., 2015).

2.2. Uzgoj smilja

Smilje je biljka suhe i tople klime. Raste u najtoplijim priobalnim područjima koja su izložena suncu i toplini. Najviše mu odgovaraju laka, propusna tla. Dobro uspijeva i na plodnim, dubokim tlima bogatim karbonatima. Teška i vlažna tla treba izbjegavati. Smilje se kao višegodišnja biljka ne uzgaja u plodoredu. Na istom zemljištu ostaje pet do osam godina. Najbolje je nasad smilja podignuti nakon kultura koje ostavljaju zemljište slobodno od korova. Zemljište za podizanje nasada smilja treba porati krajem ljeta ili najkasnije početkom jeseni, na dubinu ne manju od 30 cm. Ako se sadi u jesen, zemljište se priprema zasadnju odmah nakon oranja. Ako se sadi uproljeće, uzorana parcela se ostavlja smrznuta tijekom zime. Nakon toga se pristupa površinskoj obradi da bi se dobilo što finije i rahlije zemljište. Pošto se radi o višegodišnjoj vrsti, gnojidbi treba posvetiti posebnu pažnju. Prilikom osnovne obrade u zemljište se unosi NPK (N-natrij, P-fosfor, K-kalij) hranjivo ukoličinama koje se određuju na osnovu kemijske analize zemljišta (Stepanović i sur., 2009; Bjelić, 2012).

Na manjim je zemljištima moguće razmnožavati smilje idijeljenjem starih biljaka, ali ovaj način se ne može primijeniti na većim površinama. Smilje se razmnožava sjemenom preko proizvodnje presadnica. Sjeme smilja niče za 10-15 dana. U našim je krajevima zastupljenija jesenska sadnja koja daje bolje rezultate u usporedbi s proljetnom sadnjom. Ako su povoljni klimatski uvjeti (vlažnost tla i temperatura), za neke je kulture sadnja moguća i zimi. Presadnice smilja se presađuju u polje tijekom jeseni, najčešće u listopadu.

Proljetna se sadnja obavlja tijekom ožujka, a najkasnije u prvoj polovici travnja. Presadnice se sade u redove na razmaku od 50 do 70 cm, a razmak između biljaka u redu treba biti 30 – 40 cm. Za sadnju na razmaku 70 x 30 cm potrebno je 47 600 presadnica/ha (Toplak-Galle, 2001; Bjelić, 2012; Kolak, 2013).

Okopavanje se obavlja zajedno s međurednim kultiviranjem, najčešće 2 do 3 puta tijekom vegetacije, a posebno u prvoj godini uzgoja. Prihranjivanje je nužno tijekom vegetacije jer omogućava brži razvoj mladih biljaka. Obavlja se tijekom travnja, kada se biljke počinju razvijati (Stepanović i sur., 2009).

2.3. Berba i prinosi

Berba cvijeta smilja se obavlja rezanjem cvatova iznad prvih listova. Za proizvodnju eteričnog ulja, cvatovi se režu na dužinu od 15 cm. Pogrešna berba je do odrvenjelih baznih dijelova grma jer će se time spriječiti dalji rast biljke. Na većim površinama mehanizirana berba smilja specijaliziranim ili prilagođenim strojevima bit će od velike koristi, dok se na manjim površinama prakticira ručna berba grmova. Berba se smilja za proizvodnju eteričnog ulja odvija u vrijeme cvatnje, ali nešto kasnije nego za sušenje, odnosno, kad je otvoreno 50 % cvatova. Bere se u ranim jutarnjim satima kada je koncentracija eteričnog ulja u cvjetovima najviša. Ubrani se cvjetovi destiliraju vodenom parom, a destilirati se moraju u roku od 24 sata jer koncentracija

eteričnog ulja ubrzano opada nakon branja. Cvijet sadrži vrlo malo eteričnog ulja (manje od 0,05 %), što znači da je za proizvodnju kilograma eteričnog ulja smilja potrebno ubrati više od tone cvjetova (Houdret, 2002;Gulin, 2014;Pohajda i sur., 2015).

Na površini od 1 ha može se dobiti 3 500 – 4 000 kg suhih, odnosno 7 000 – 8 000 kg svježih cvatova. Ovisno o uvjetima proizvodnje, prinos eteričnog ulja je 8 – 12 kg/ha. Biljke uzgojene u kontinentalnim područjima u fazi cvjetanja sadrže 50% vlage i 0,15% ulja, a nakon cvjetanja 30% vlage i 0,13% eteričnog ulja (Houdret,2002).

2.4. Primarna obrada smilja

U obradi ljekovitog bilja dopušteni su tehnološki postupci koji ne dovode do promjene prirodne strukture biljnog dijela koji predstavlja rod i omogućuju očuvanje biološke vrijednosti sirovine, odnosno proizvoda. Dopušteni postupci mogu biti mehanički, termički i fermentacijski, kao i kombinacija ovih postupaka. U tehnološke postupke koji spadaju u primarnu obradu ljekovitog i aromatičnog bilja ubrajamo sušenje, mehaničku obradu koja obuhvaća usitnjavanje, prosijavanje i odvajanje te destilaciju (proizvodnja eteričnih ulja) (Radanović i Nastovski, 2002).

Svježi biljni materijal sadrži veliki postotak vode. Sadržaj vode u svježem biljnom materijalu ovisi o stupnju razvoja biljke, vlažnosti tla, pa čak i dobu dana u kojemu je sakupljan biljni materijal. Sadržaj vode u osušenom materijalu je nizak, a može varirati ovisno o vlažnosti zraka za vrijeme skladištenja. U procesu sušenja također dolazi do smanjenja enzimske aktivnosti biljnog materijala pa kažemo da se sušenjem biljni materijal stabilizirao. Proces sušenja može utjecati na kemijski sastav zbog mogućih gubitaka nekih hlapivih spojeva. Proces sušenja se može obavljati prirodnim putem i u sušarama (Politeo, 2003).

Sušenje cvijeta smilja prirodnim putem obično se primjenjuje kada se radi o manjim količinama smilja. U prostorima za prirodno sušenje treba osigurati kvalitetnu cirkulaciju zraka, a smilje pritom treba biti raspodijeljeno u tankom sloju na mrežama s drvenim okvirima kako ne bi došlo do truljenja ili samozapaljenja. Vrlo je važno da se smilje ne miješa i ne prevrće kako bi se izbjegli nepoželjni lomovi. Tijekom prirodnog sušenja cvjetovi smilja ne smiju biti direktno izloženi sunčevom zračenju i moraju biti zaštićeni od pristupa sitnih životinja i ptica (Pohajda i sur., 2015).

Sušenje cvijeta smilja u sušarama znatno je brži postupak u odnosu na prirodno sušenje. Tu se smilje suši na temperaturi od 35 °C do 40 °C. Na tržištu su prisutne tunelske sušare, komorne sušare ili sušare s transportnim trakama različitih kapaciteta. Rad sušara omogućen je korištenjem različitih vrsta energenata (plin, struja, drvo, ugljen i dr.) (Pohajda i sur., 2015).

Kod mehaničke obrade, nakon sušenja, biljna se sirovina podvrgava klasiranju, koje se često izvodi kalibracijom ili se droga usitni u odgovarajućim mlinovima do određenih veličina čestica (Mičić i sur., 2009).

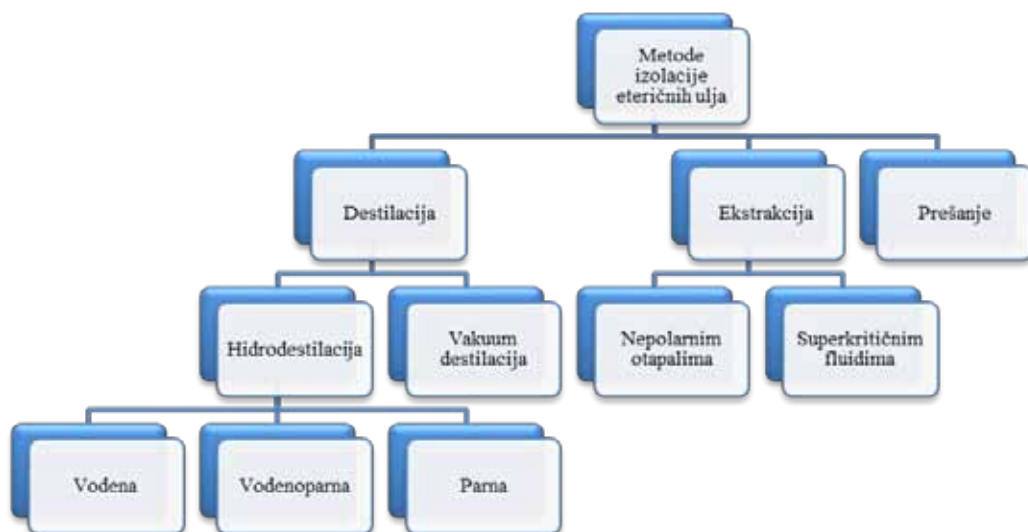
Osnovni problem pri obradi ljekovitog bilja u uređajima za usitnjavanje predstavlja smanjenje kvalitete usitnjene biljne sirovine, pri čemu se kvaliteta ocjenjuje u pogledu količine i sastava aktivne tvari, najčešće eteričnog ulja, udjela nepoželjnih dijelova biljke, organoleptičkih svojstava itd. Usitnjavanje se bilja može provoditi pomoću raznih mehaničkih postupaka kao što su drobljenje, mljevenje i sjeckanje (Veselinov i sur., 2003).

Metode izolacije eteričnog ulja smilja

Eterična ulja dobivaju se iz prirodnih sirovina biljnog porijekla na nekoliko načina:

- destilacijom,
- ekstrakcijom određenim otapalima i
- prešanjem (Slika 10).

Koji će se postupak primijeniti ovisi o vrsti i svojstvu sirovine, kvalitativnom i kvantitativnom sastavu eteričnog ulja, a posebno o njegovoj primjeni (Gulin, 2014).



Slika 10. Metode izolacije eteričnih ulja

Danas, najvažniju grupu biljnih pripravaka čine ekstrakti koji se dobivaju primjenom različitih metoda ekstrakcije, počevši od jednostavnih do naprednih tehnika (Savić, 2014). Ekstrakcija je jedan od temeljnih separacijskih procesa u pojedinim granama kemijske i prehrambene industrije. Ekstrakcija je učinkovita i brza metoda razdvajanja i koncentriranja tvari iz homogenih smjesa. Provodi se na osnovi njihovih različite topljivosti u različitim otapalima koja se međusobno ne miješaju. Ekstrakcijom dobivamo tvar za čije je izdvajanje u čistom obliku potrebno dobivenu otopinu otpariti ili kristalizirati. Za proizvodnju se eteričnih ulja koristi uglavnom destilacija vodenom parom i biljke u svježem stanju. Suho se ljekovito bilje uglavnom koristi za ekstrakciju pomoću pogodnog otapala gdje se izdvajaju aktivne komponente u trajan i stabilan ekstrakt. Koji će se postupak izolacije eteričnih ulja primijeniti ovisi o vrsti i svojstvu sirovine, kvalitativnom i kvantitativnom sastavu eteričnog ulja, a posebno o njegovoj primjeni (Gulin, 2014).

Većina klasičnih metoda koristi organska otapala u enormnim količinama i okarakterizirane su niskom selektivnošću i potrebom za visokim temperaturama, što može dovesti do degradacije termolabilnih spojeva. Upravo iz tih razloga sve značajnije mjesto u industriji zauzimaju suvremene metode ekstrakcije kao što su ekstrakcija pomoću ultrazvuka, ekstrakcija mikrovalovima i superkrična ekstrakcija (Settle, 1997; Babović i Petrović, 2010; Blekić i sur., 2011).

3.1. Izolacija eteričnog ulja destilacijom

Eterična ulja su mješavine raznih hlapivih, čvrstih i tekućih komponenti, različitih po kemijskom sastavu, a iz biljnog materijala se mogu izolirati destilacijom, ekstrakcijom ili prešanjem. Proces proizvodnje eteričnih ulja ima više faza koje započinju prijevozom sirovine s terena u skladište, zatim slijedi usitnjavanje i zatim proces destilacije. Potrošnja, kao i tlak vodene pare, vrijeme destilacije, brzina destilacije i drugo, specifični su za svaku biljnu vrstu. Po završetku destilacije slijedi dekantiranje ulja, poslije čega slijedi pakiranje u odgovarajuću ambalažu. Eterično se ulje čuva u tamnim do vrha napunjenim staklenim bocama volumena 1 do 5 L ili u aluminijским spremnicima volumena 1 do 100 L. Boce se hermetički zatvaraju, pečate i skladište na suhom i tamnom mjestu, na temperaturi ne višoj od 20 °C (Radanović, 2002; Kuštrak, 2005).

3.2. Izolacija eteričnog ulja superkritičnim fluidima

Superkritična ekstrakcija (*engl.* Supercritical fluid extraction - SFE) je operacija prijenosa tvari bazirana na činjenici da pojedini plinovi postaju izuzetno dobra otapala za određene vrste kemijskih spojeva u blizini svoje kritične točke, ili u superkritičnom području (Jokić, 2011). Ova se tehnologija prvo počela razvijati u Njemačkoj (1979. godine) i doživjela je industrijsku primjenu u prehrambenoj industriji (ekstrakcija kofeina iz zrna kave i čaja, ekstrakcija hmelja). Najčešće se primjenjuje u područjima dobivanja prirodnih proizvoda kao što su arome, prirodne boje, masti i ulja. Daljnji razvoj se odnosi na ekstrakciju za potrebe farmaceutske i kozmetičke industrije (Xu i sur., 2011; Filip, 2014).

Superkritična ekstrakcija je postupak ekstrakcije fluidom koji se nalazi u superkritičnom stanju, na temperaturi iznad svoje kritične temperature (T_c) i na tlaku iznad svog kritičnog tlaka (p_c) (Skala i sur., 2002). Kritična temperatura i kritični tlak, te kritična gustoća definiraju kritičnu točku neke čiste tvari koja predstavlja krajnju točku razdvajanja plinske i tekuće faze. Iznad kritične točke ne mogu zasebno postojati ni tekuća, ni plinovita faza, zbog čega superkritični fluidi imaju svojstva i plinova i tekućina (Mukhopadhyay, 2000; Brunner, 2005; Jokić, 2011).

U posljednje se vrijeme često koristi ekstrakcija sa superkritičnim plinovima. Ove ekstrakcije imaju cijeli niz prednosti u odnosu na klasične ekstrakcije s otapalima. U tu se svrhu najčešće koristi ugljični dioksid (CO_2). Ekstrakcijom pomoću superkritičnog CO_2 , mijenjanjem tlaka i temperature, moguće je po želji mijenjati selektivnost fluida (Lianfu i Zelong, 2008; Politeo, 2003).

4. Profil kemijskog sastava ekstrakata smilja

4.1. Kemijski sastav eteričnog ulja smilja

Proizvodnja eteričnih ulja i njihov sastav u biljkama uglavnom ovisi o kombinaciji genetskih čimbenika, uvjetu uzgoja, klimatskih čimbenika, te primjenjenoj tehnici ekstrakcije (Pohajda, i sur., 2015).

Glavni spojevi eteričnog ulja smilja su α -pinen, neril-acetat, 2-metilcikloheksil-pentanoat i α -cedren. Mnogi su kemijski spojevi, poput flavonoida, tanina, kumarina, polisaharida gotovo odsutni u eteričnim uljima (Politeo, 2003).

Svježi cvjetovi smilja imaju kompleksan kemijski sastav. Sadrže tanine, kinone, kumarine, flavonoide, eterično ulje itd. Posebna se pozornost pridaje polifenolnim spojevima smilja, za koje se smatra da posjeduju značajne farmakološke aktivnosti. U smilju su to u prvom redu flavonoidni sastojci prisutni u obliku aglikona i odgovarajućih heterozida (Liu, 2004; Bigović, 2013).

GC-MS analizom su u superkritičnom ekstraktu smilja uočenimoterpenski spojevi α -pinen, neril-acetat, geranil-tiglat, pugenol te 1,8-cineol, te značajan udio seskviterpena, od kojih su najzastupljeniji α -kopaen, italicen, ar-kurkumen, α - i β -selinen, eudezm-7(11)-en-4-ol, kanelal i α -santonin (Ivanović i sur., 2011).

4.2.1. Kemijski sastav superkritičnog ekstrakta smilja

Superkritični ekstrakt smilja ima kompleksan kemijski sastav. Posebna se pozornost pridaje polifenolnim spojevima smilja. To su spojevi koji se sastoje od jednog ili više aromatičnih prstenova s jednom ili više hidroksilnih skupina, i prema tome ih možemo svrstati u sljedeće grupe spojeva: fenolne kiseline, flavonoidi, stilbeni, kumarini i tanini (Bigović, 2013).

Flavonoidi su najveća grupa fenolnih spojeva i smatra se da oko polovice fenolnih spojeva koji se javljaju kod biljaka pripadaju flavonoidima (Harborne i sur., 1999).

Zbog svoje strukture flavonoidi su snažni prirodni antioksidansi i svoju aktivnost mogu pokazati na više načina. Antioksidacijsku aktivnost pokazuju i tako što inhibiraju enzime odgo-

vorne za sintezu superoksid aniona, heliranjem metala koji su uključeni u reakcije nastanka slobodnih radikala i prevencijom peroksidacije (Buhler i Miranda, 2000).

Iako je smilje predmet brojnih istraživanja, u literaturi se nalazi relativno malo podataka o ekstrakciji smilja superkričnim CO₂. Kemijski sastav superkričnog ekstrakta smilja (*Helichrysum italicum*) je prilično složen. Smilje pripada aromatičnim biljkama čija se kvaliteta cijeni prema sadržaju eteričnog ulja. Najzastupljeniji spojevi u sastavu superkričnog CO₂ ekstrakta smilja su seskviterpeni i voskovi, a značajan udio zauzimaju i monoterpeni i diterpeni (Ivanović i sur., 2010; Maksimović i sur., 2013).

5. Primjena ekstrakata smilja

5.1. Primjena eteričnog ulja smilja

- Zbog intenzivnog mirisa od obilja eteričnog ulja, smilje se koristi i kao začim i kao lijek. Zbog svog složenog kemijskog sastava, s velikim brojem monoterpena i seskviterpena-kompliciranih struktura, eterično ulje smilja je važno u industriji parfema (Mastelić i sur., 2005; McVicar, 2006).
- Kako bi bilo što djelotvornije, eterično se ulje smilja vrlo često koristi u kombinaciji s drugim uljima za tretiranje raznih povreda:
- hematomi - modrice se u tankom sloju premažu uljem ploda divlje ruže ili nekim drugim biljnim uljem, nakon čega se preko toga kapne eterično ulje smilja,
- ožiljci – za svježe ožiljke se koristi eterično ulje smilja u kombinaciji s eteričnim uljem širokolisne lavande te biljnim uljima nevena, kalofila i ploda divlje ruže. Za stare se ožiljke uz eterično ulje smilja koriste eterična ulja ružmarina i španjolske lavande,
- sportske ozljede i bolovi – na mjesto udara i boli se nanese kombinacija eteričnog ulja smilja i eteričnog ulja paprene metvice,
- njega kože – eterično se ulje smilja u kombinaciji s eteričnim uljem palmarose koristi za njegu zrele i suhe kože; zajedno s eteričnim uljem njemačke kamilice u biljnom ulju nevena efikasno djeluje na ekceme i lišajeve; u kombinaciji s eteričnim uljima narda, smrče i njemačke kamilice, predstavlja rješenje za tretiranje psorijaze,
- krvožilni sustav – za tretiranje popucalih kapilara, eterično ulje smilja kombinira se s eteričnim uljima čempresa i limuna; kod povećanog rizika od tromboze, koristi se kombinacija eteričnih ulja smilja i čempresa; kod upaljenih vena uz čempres se koristi smilje i druga protuupalna ulja poput njemačke kamilice i limunskog eukaliptusa,
- antispazmolitik – pomaže u otklanjanju glavobolja, migrena, astme, bronhitisa,
- antialergen – umanjuje i ublažava djelovanje alergija koje se javljaju na koži, ali i na plućima, jetri i slezeni,
- antibakterijsko djelovanje – eterično ulje smilja štiti od bakterijskih infekcija i upala,
- antikoagulantno djelovanje – sprječava stvaranje krvnih ugrušaka,
- protuupalno djelovanje – efikasno je u reduciranju raznih upala koje se javljaju tijekom gripe,
- prirodno sredstvo za smirenje živaca – osigurava pravilno funkcioniranje živčanog sustava, osnažuje ga i štiti od mogućih poremećaja,
- fungicidno djelovanje – učinkovito sprječava gljivične infekcije,
- diuretik – olakšava mokrenje uklanjajući otrovne supstance iz urina,
- aromaterapijsko djelovanje – poboljšava koncentraciju, osigurava lak san, pozitivno djeluje na raspoloženje, djeluje umirujuće i efikasan je antidepresiv (Kozarić, 2002; Kremer, 2007; Grdinić i Kremer, 2009; Gulin, 2014).
- Kao nusprodukt destilacije smilja vodenom parom nastaje cvjetna vodica ili hidrolat koji također ima visokovrijedna terapijska svojstva. Njegovo je djelovanje analgetično, an-

tikoagulantno, antihematomačno, regenerirajuće, antiinfektivno, protuupalno, ekspektorirajuće, lipolitično, mukolitično i sedativno. Pomaže ublažiti izražajnost svježih ožiljaka, brže zacjeljivanje rana, masnica i upalnih stanja kože. Hidrolat smilja djelotvoran je u tretmanu gingivitisa i parodontoze te grlobolje. U nezi kože lica pogodan je kao tonik za čišćenje lica (Gulin, 2014).

5.2. Primjena superkritičnog ekstrakta smilja

Zahvaljujući svom kompleksnom kemijskom sastavu i dokazanom protuupalnom (Sala i sur., 2002; Voinchet i Giraud-Robert, 2007), antialergijskom i antimikrobnom (Chinou i sur., 1997; Nostro i sur., 2001, 2002, 2004; Voinchet i Giraud-Robert, 2007), antioksidativnom (Sala i sur., 2002) i antivirusnom djelovanju, dobiveni je ekstrakt smilja pomoću superkritičnog CO₂ našao primjenu u biljnoj kozmetici.

Miris je samo jedna od različitosti između ekstrakata dobivenih pomoću CO₂ i drugih tipova ekstrakata. Pored toga CO₂ ekstrakti superiorniji su u svom biološkom djelovanju. Krajnji je proizvod sasvim prirodan, bogatiji i potpuno čisti ekstrakt od ekstrakata dobivenih konvencionalnim metodama s potencijalnom primjenom u kozmetičkoj industriji (Nostro i sur., 2003).

Zaključak

Farmaceutska i kozmetička industrija bilježe trent rasta zainteresiranosti za smilje, prvenstveno zbog bogatstva biološki aktivnih komponenata. Izbor ekstrakcijske metode ovisi o vrsti i svojstvu sirovine, kvalitetivnom i kvantitativnom sastavu eteričnog ulja, a posebno o njegovoj primjeni. Destilacija je najčešća metoda izlollacije eteričnih ulja, a u novije se vrijeme sve češće primjenjuje i ekstrakcija pomoću superkritičnog CO₂. Usporedbom kemijskog sastava eteričnog ulja smilja i superkritičnog CO₂ ekstrakta smilja možemo uočiti značajnu razliku. U superkritičnom ekstraktu smilja voskovi su jedan od najzastupljenijih spojeva što izuzetno pogoduje kozmetičkoj industriji. Zbog intenzivnog mirisa eterično ulje smilja puno više pogoduje industriji parfema, prvenstveno zbog visokog udjela monoterpena i seskviterpena. Glavni spojevi eteričnog ulja smilja su α-pinen, neril-acetat, 2-metilcikloheksil-pentanoat i α-cedren. Mnogi kemijski spojevi, poput flavonoida, tanina, kumarina, polisaharida su gotovo odsutni u eteričnim uljima, a prisutno u CO₂ ekstraktu.

Literatura

- Babović N, Petrović S: Izolovanje antioksidanasa postupkom natkritične ekstrakcije. *Hem. ind.* 65: 79–86, 2011.
- Bianchini A, Tomi P, Costa J, Bernardini AF, Morelli I, Flamini G, Cioni PL, Usai M, Marchetti M: A comparative study of volatile constituents of two *Helichrysum italicum* (Roth) Guss. Don Fil subspecies growing in Corsica (France), Tuscany and Sardinia (Italy). *Flavour and Fragr. J.* 18: 487–491, 2003.
- Bigović D: Karakterizacija suvih ekstrakata cvasti smilja, *Helichrysum plicatum* DC. i ispitivanje njihove antioksidativne, citotoksične, spazmolitičke i antimikrobne aktivnosti. Doktorski rad. Farmaceutski fakultet, Beograd, 2013.
- Bijelić V: „Vodič za uzgoj ljekovitog i aromatičnog bilja u Bosni i Hercegovini.“ Centar za istraživanja i studije, Banja Luka, 2012.
- Blekić M, Jambak A, Chemat F: Mikrovalna ekstrakcija bioaktivnih spojeva. *Croat. J. Food Sci. Technol.* 3: 32–47, 2011.
- Bojanić-Rebac M, Rebac M: „Mediterransko i ljekovito bilje.“ MIM tisak d.o.o., Jelsa, 2014.
- Brunner G: Supercritical fluids: technology and application to food processing. *J. Food Eng.* 67: 21–33, 2005.
- Buhler DR, Miranda C: Antioxidant activities of flavonoids. Department of Environmental and Molecular Toxicology, Oregon State University. Linus Pauling Institute, 2000.
- Chinou IB, Roussis V, Perdetzoulou D, Tzakou O, Loukis A: Chemical and biological studies of two *Helichrysum* species of greek origin. *Planta Med.* 63: 181–183, 1997.
- Filip S: Ekstrakcija bosiljka (*Ocimum basilicum*, Lamiaceae) ugljendioksidom u superkritičnom stanju i modelovanje ekstrakcionog sistema. Doktorski rad. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2014.
- Flora Europea, Volume IV: Plantaginaceae to Compositae (and Rubiaceae), Cambridge University Press. 128–130, 2006.
- Gulin I: Smilje (*Helichrysum italicum*) kao izvor eteričnog ulja. Završni rad. Agronomski fakultet, Zagreb, 2014.
- Guinoiseau E, Lorenzi V, Luciani A, Muselli A, Costa J, Casanova J, Berti J: „Biological properties and resistance effect of *Helichrysum italicum* (Roth) G. Don.“ *Microbial pathogens and strategies for combating them: science, technology and education* (Ed. A. Méndez-Vilas) 2: 1073–1080, 2013.
- Grdinić V, Kremer D: „Ljekovite biljke i ljekovite droge: farmakoterapijski, botanički i farmaceutski podaci.“ Hrvatska ljekarnička komora, Zagreb, 2009.

- Harborne JB, Baxter H, Moss GP: Phytochemical Dictionary, A Hand Book of Bioactive compounds from plants. T&F Ltd, London, 1999.
- Houdret J: „Ljekovito bilje: uzgoj i uporaba.“ Dušević&Kršovnik, Rijeka, 2002.
- Ivanović J, Ristić M, Skala D: Supercritical CO₂ extraction of Helichrysum italicum: Influence of CO₂ density and moisture content of plant material. J. Supercrit. Fluid. 57: 129-136, 2011.
- Jokić S: Matematičko modeliranje ekstrakcije ulja iz zrna soje superkričnim CO₂. Doktorski rad. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2011.
- Kuštrac D: „Farmakognozija-fitofarmacija.“ Golden Marketing - Tehnička knjiga, Zagreb, 2005.
- Kolak I: „Proizvodnja ljekovitog bilja, specijalni dio.“ Skripta, Pučko otvoreno učilište, Samobor, 2013.
- Kozarić Z: „Začini i aromatično bilje.“ Gospodarski list, Zagreb, 2002.
- Kremer BP: „Ljekovito bilje.“ Begen, Zagreb, 2007.
- Lianfu Z, Zelong L: „Optimization and comparison of ultrasound/microwave assisted extraction (UMAE) and ultrasound assisted extraction (UAE) of lycopene from tomatoes.“ Ultrasonics Sonochemistry, 15: 731-737, 2008.
- Liu RH: Potential synergy of phytochemicals in cancer prevention: mechanism of action. J. nutr. 134: 3479S-3485S, 2004.
- Maksimović S, Kesić Z, Lukić I, Milovanović S, Ristić M, Skala D: Supercritical fluid extraction of curry flowers, sage leaves, and their mixture. J. Supercrit. Fluid. 84: 1-12, 2013.
- Mancini E, De Martino L, Marandino A, Scognamiglio MR, De Feo V: Chemical Composition and Possible in Vitro Phytotoxic Activity of Helichrysum italicum (Roth) Don ssp. italicum. Molecules. 16: 7725-7735, 2011.
- McVicar J: „Ljekovito i začinsko bilje.“ Naklada Uliks, Rijeka, Rijeka, 2006.
- Mastelić J, Politeo O, Jerković I, Radošević N: Composition and antimicrobial activity of Helichrysum italicum essential oil and its terpene and terpenoid fractions. Chem. Nat. Compd. 41: 35-40, 2005.
- Mičić V, Jotanović M, Lepojević Z, Aleksić V, Pejović B: Uticaj pritiska na ekstrakciji sistem Helichrysum italicum – superkrični ugljen-dioksidi. J. Eng& Process. Manag. 1: 26-31, 2009.
- Mukhopadhyay M: Natural extracts using supercritical carbon dioxide. CRC Press, Boca Raton, 2000.
- Nostro A, Cannatelli MA, Marino A, Picerno I, Pizzimenti FC, Scoglio ME, Spataro P: Evaluation of antiherpesvirus-1 and genotoxic activities of Helichrysum italicum extract. New Microbiologica 26: 125-128, 2003.
- Paolini J, Desjoberg JM, Costa J, Bernardini AF, Castellini CB, Cioni PL, Flamini G, Morelli I: Composition of essential oils of Helichrysum italicum (Roth) G. Don subsp. italicum from Tuscan archipelago islands. Flavour and Fragr. J. 21: 805-808, 2006.
- Pohajda I, Dragun G, Visković L: Smilje. Ljekovito i aromatično bilje. Savjetodavna služba, Zagreb, 2015.
- Poli F, Muzzoli M, Sacchetti G, Tassinato G, Lazzarin R, Bruni A: Antioxidant Activity of Supercritical CO₂ Extracts of Helichrysum italicum. Pharm. Biol. 41: 379-383, 2003.
- Politeo O: Sezonske varijacije kemijskog sastava i biološka aktivnost eteričnog ulja smilja, Helichrysum italicum (Roth) G. Don. Magistarski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet Zagreb, 2003.
- Radanović D, Nastovski T: „Proizvodnja ljekovitog i aromatičnog bilja po principima organske poljoprivrede.“ Institut za proučavanje ljekovitog bilja Dr Josif Pančić Beograd, 83-99, Beograd, 2002.
- Stepanović B, Radanović D, Turšić I, Nemčević N, Ivanec J: „Uzgoj ljekovitog i aromatičnog bilja.“ Jan-Spider d.o.o., Pitomača, 2009.
- Savić Lj: Metode ekstrakcije biljnih materijala: Uporedna analiza cirkulatorne ekstrakcije i ekstrakcije primenom superkričnog ugljen-dioksida. Lek. Sirov. 34: 93-103, 2014.
- Settle F: Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Prentice Hall PTR. New Jersey, 1997.
- Skala D, Žižović I, Gavrančić S: Primena natrikrične ekstrakcije u prehrambenoj industriji. Hem. ind., 56: 179-190, 2002.
- Tundis R, Statti GA, Conforti F, Bianchi A, Agrimonti C, Sacchetti G, Muzzoli M, Ballero M, Menichini F, Poli F: Influence of environmental factors on composition of volatile constituents and biological activity of Helichrysum italicum (Roth) Don (Asteraceae). Nat. Prod. Res. 19: 379-387, 2005.
- Toplak-Galle K: „Hrvatsko ljekovito bilje.“ Mozaik knjiga, 2001.
- Veselinov B, Martinov M, Adamović D: Gubici u kvalitetu lista pitome nane (Mentha x piperita L) usitnjenog raznim postupcima mehanizovanog usitnjavanja. Bilten za hmelj, sirak i ljekovito bilje. 35/36: 45-58, 2003.
- Voinchet V, Giraud-Robert AM: Utilisation de l'huile essentielle d' helichryse italienne et de l'huile végétale de rose musquée après intervention de chirurgie plastique réparatrice et esthétique. Phytothérapie 2: 67-72, 2007.
- Xu L, Zhan X, Zeng Z, Chen R, Li H, Xie T, Wang S: Recent advances on supercritical fluid extraction of essential oils. Afr. J. Pharm. Pharmacol. 5: 1196-1211, 2011.

Scientific study

From traditional use to scientific data: Helichrysum italicum

Summary

In recent years, cosmetic and pharmaceutical industry special attention give to the valuable plants that can find their application in the formulation of cosmetic and pharmaceutical products. One such precious herb is Immortelle due to its rich biologically active compounds. For a long time this plant has been unfairly neglected, but today we are witnessing the increasing popularity of Immortelle in the world. In the Europe flora there is about of 25 species Helichrysum, while for the Mediterranean area particularly important is type Helichrysum italicum. This paper presents an overview of European taxonomic species of Immortelle. The morphological and physiological characteristics of Immortelle were described, plantation cultivation, harvesting method and extraction yield. The most important group of herbal products make extracts that can be obtained using different extraction methods, ranging from simple to advanced techniques such as supercritical fluid extraction. What procedure will be applied depends on the type of raw materials, processing conditions, qualitative and quantitative composition of the essential oil, and its application as described in detail in this review.

Keywords: Immortelle, essential oil, distillation, extraction