

Eterična ulja i nusproizvodi kore mandarine (*Citrus reticulata* Blanco)

Sažetak

Mandarina je citrusno voće čiji se plod najčešće konzumira oguljen i svjež. Cijeli plod može se preraditi u visokovrijedne namirnice, a osim toga, kora može poslužiti kao sirovina u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Razlog koji bi čovjeka ponukao da ne odbacuje koru mandarine je svjesnost o hranjivoj vrijednosti te sadržaju kemijskih spojeva koji povoljno utječu na čovjekovo zdravlje.

Esencijalna ulja mješavine su bioaktivnih tvari, prirodni ekstrakti, odnosno izolirana grupa spojeva iz biljaka visoke koncentracije. Riječ „esencijalno“ prijevod je engleske izvedenice „quintessence“, a u Oxfordskom rječniku definirana je kao „ekstrakt tvari koji sadrži njezinu osnovu u najkoncentriranijem obliku“. Esencijalna ulja izrazito su mirisni tekući sastojci aromatičnih biljaka, a uglavnom su bezbojne, žućkaste ili tamnosmeđe boje. To su „nusproizvodi“ metabolizma biljke, a nastaju u specijaliziranim biljnim tkivima koja sadrže uljne žlijezde. Njihova je uloga privlačenje kukaca koji pomažu pri oprašivanju, odbijanju grabežljivaca i zaštiti biljke od bolesti.

U sastavu molekula esencijalnih ulja najviše su prisutni spojevi koji su građeni od ugljika (C), vodika (H) i kisika (O). Međusobno kombinirani u velik broj molekula čine najrazličitije grupe spojeva koje se najčešće nalaze u sastavu eteričnih ulja kao što su: monoterpenski i seskviterpenski ugljikovodici, alkoholi, aldehidi, ketoni, fenoli, esteri, laktoni i fenilpropani.

Na hrvatskom tržištu osim prerađevina od pulpe mandarina, moguće je proizvesti esencijalna ulja iz kore mandarina i listova. Takovom preradom kora i list ne bi više predstavljali biootpad, već novi proizvod s oznakom izvornosti „Neretvanska mandarina“. Time bi se, osim jesenske berbe mandarina, i proljetna rezidba voćaka smatrala „berbom“.

Gljučne riječi: mandarina, eterična ulja, kora mandarine

Uvod

Mandarina je omiljeno citrusno voće čiji se plod najčešće konzumira oguljen i svjež. Ako je moguće pronaći domaće, neprskane mandarine provjerenog podrijetla certificiranog eko-uzgajivača, kora mandarina se ne odbacuje, već se također može koristiti u ishrani. U tom slučaju plod mandarine postaje cjelovita namirnica. Cijeli se plod može preraditi u visokovrijedne namirnice, osim toga, kora može poslužiti kao sirovina u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Razlog koji bi čovjeka ponukao da ne odbacuje koru mandarine je svjesnost o hranjivoj vrijednosti te sadržaju kemijskih spojeva koji povoljno utječu na zdravlje čovjeka.

Mandarina se u Hrvatskoj uzgaja na većim površinama u dolini Neretve. Mikroklimatske karakteristike i položaj omogućuju njezin nesmetani rast, a izvanredna rodnost pripisuje se aluvijalnom tlu na kojem su podignuti nasadi vrlo kvalitetnih *Unshiu* sorti. Tanka, glatka kora plodova „Neretvanske mandarine“ lako se guli, te može, nakon čišćenja i uklanjanja oštećenih dijelova peteljki i koštica, poslužiti kao sirovina za dobivanje esencijalnih ulja, absoluta i macerata.

¹ Veleučilište Rijeka, Poljoprivredni odjel Poreč, Carla Huguesa 6, HR 52 440 Poreč
² e-mail: davidgluhic@yahoo.com

Eterična ulja i nusproizvodi kore mandarine

Već pri laganom guljenju kore mandarine oslobađa se atraktivan miris esencije, koja se može koristiti svježja, sušena ili ukuhana u šećernom sirupu. Kora kao sirovina najviše služi za dobivanje esencijalnog ulja. Cijeli niz kultivara mandarina na svijetu daju eterično ulje, koje se svrstava u više od desetak različitih subkemetipova, uglavnom sličnog farmakološkog djelovanja. Najveće količine ulja koriste se u prehrambenoj, a manje u kozmetičkoj i parfemskoj industriji (Marković, 2005.).

Esencijalna su ulja mješavine bioaktivnih tvari, prirodni ekstrakti, odnosno izolirana grupa spojeva iz biljaka visoke koncentracije. Riječ „*esencijalno*“ prijevod je engleske izvedenice „*quintessence*“, a u Oxfordskom rječniku definirana je kao „ekstrakt tvari koji sadrži njezinu osnovu u najkoncentriranijem obliku“. Esencijalna ulja nazivaju se još „*eteričnim*“ jer ostavljena na otvorenom nestaju bez traga, hlapeći u eter (Wildwood, 2004.). To su izrazito mirisni tekući sastojci aromatičnih biljaka. Većinom su bezbojne, žućkaste ili tamnosmeđe boje, no neke mogu imati plavu boju, poput njemačke kamilice.

Eterična su ulja „nusproizvodi“ metabolizma biljke. Nastaju u specijaliziranim biljnim tkivima koja sadrže uljne žlijezde. Njihova je uloga privlačenje kukaca koji pomažu pri oprašivanju, odbijanju grabežljivaca i zaštiti biljke od bolesti. Eterična ulja predstavljaju prirodni zaštitni mehanizam koji biljkama služi za preživljavanje.



Slika 1. Priprema svježe kore mandarina za vodeno-parnu destilaciju

Različiti su dijelovi biljaka u kojima se mogu nalaziti eterična ulja: u laticama (ruža), lišću (eukaliptus), korijenu (vetiver), kori (cimet), neživom dijelu srčike (sandal), citrusnoj kori (mandarina, limun), sjemenkama (kim), u rizomima (valerijana), lukovici (češnjak), nadzemnim ili vršnim dijelovima biljke (mažuran) te u smoli (boswellia), no važno je napomenuti da ih istovremeno možemo pronaći u više različitih dijelova biljke (Wildwood, 2004.).

Na primjer drvo naranče proizvodi tri različite mirisne esencije. Svaka esencija ima različito farmakološko djelovanje: bogato gorko-slatki neroli (cvijet), petiti grain (listovi i vrhovi grančica) i vedar miris naranče (kora ploda).

U sastavu molekula esencijalnih ulja najviše su prisutni spojevi koji su građeni od ugljika (C), vodika (H) i kisika (O). Međusobno kombinirani u velik broj molekula čine najrazličitije grupe spojeva koje se najčešće nalaze u sastavu eteričnih ulja kao što su: monoterpenski i seskviterpenski ugljikovodici, alkoholi, aldehidi, ketoni, fenoli, esteri, laktoni i fenilpropani (Marković, 2005.).



Slika 2. Esencijalno ulje i hidrolat lista mandarine dobiveno vodeno-parnom destilacijom

Biljna vrsta najvažniji je faktor koji određuje djelovanje nekog eteričnog ulja. Promjenjivost klimatskih uvjeta, razlika u vrstama tla i vremenu utječe na to da sastojci eteričnog ulja variraju po količini i sastavu. Svako eterično ulje je zasebna, neponovljiva mješavina prirodnih spojeva.

Postoje biljke koje pripadaju istoj porodici i vrsti, imaju isti izgled, ali međusobno se razlikuju po svom kemijskom sastavu. Za takve biljke upotrebljava se izraz „kemotip“. Na kemijski sastav biljaka, koje su sklone razvijanju kemotipova (genetski faktor), uvelike utječe i geografski položaj (samoniklo ili uzgoj), vrsta tla, klimatski uvjeti i nadmorska visina. Pri označavanju kemotipova eteričnih ulja, prema dogovorenoj terminologiji, nakon latinskog naziva biljke navodi se glavni kemijski spoj eteričnog ulja.

Kao primjer može poslužiti esencijalno ulje iz različitih kultivara kore *Citrusa reticulata* Blanco. Sva ulja kultivara imaju limonen kao primarni spoj, ali ipak svi se oni mogu svrstati u subkemotipove. Ono što ih može dalje klasificirati je prisutnost spojeva kao što su γ -terpinen, benzojeva kiselina i 2-(metilamino) hlapivi spojevi, metil ester (metil methanthranilat). Većina ulja kore *Citrusa reticulata* Blanco sadrži γ -terpinen kao drugu visoku zastupljenu komponentu, a takvo esencijalno ulje klasificira se kao limonen/ γ -terpentin kemotip i ono mora imati do 10% γ -terpentina. Ostali različiti kemotipovi pojedinih kineskih kultivara *Citrusa reticulata* Blanco i njihov postotni sadržaj u ulju, prikazan je u **tablici 1.** (Vang, 2014.).

Tablica 1. Kemotipovi esencijalnog ulja pojedinih kineskih kultivara mandarine (*Citrus reticulata* Blanco) iz različitih područja uzgoja mandarine (Wang J., 2014.)

Kultivar	Područje	Sadržaj u (%)				Kemotip
		Limonen	γ -terpinen (≥ 9.0)	Linalol (≥ 4.0)	Metil N-metil antranilat (≥ 1.0)	
C. reticulata' Dahongpao'	Chongqing, China	43.8-77.6	3.8-8.6	1.2-15.7	nd	limonen ili limonen/linalol
	Jiajiang, Sichuan, China	45.6-56.3	6.1-7.8	4.4-11.9	0.2-0.7	limonen/linalol
	Zigong, Sichuan, China	67.8-82.2	5.3-7.0	5.7-16.0	0-0.1	limonen/linalol
C. reticulata' Ponkan'	Pujiang, Sichuan, China	56.9-67.7	9.3-11.1	4.8-7.9	nd	Limonen/ γ -Terpinen / Linalool limonen/ γ -terpinen/linalol
	Kochi, Japan	80.3	4.7	0.6	nd	limonen
C. reticulata 'Chachi'	Xinhui, Guangdong, China	48.8-73.4	10.8-22.4	0.4-1.0	1.7-7.2	Limonen/ γ -terpinen/metil N-metil antranilat
C. erythroa Tanaka	Changsha, Hunan, China	77.2-83.1	4.2-5.5	0.3-0.8	0.9-2.1	Limonen ili metil N-metil antranilat

Hidrolati

Destilacijom biljnog materijala radi dobivanja esencijalnih ulja nastaje i nusprodukt *hidrolat*. Esencijalno ulje nije topivo u vodi, a tekućina koja nastaje istovremeno s eteričnim uljem u procesu destilacije je hidrolat. Hidrolat u svom sastavu sadrži u vodi topive spojeve destilirane biljke i sitno ekspanzirane kapljice esencijalnog ulja (na 1 L, 1-4 kapi) (Poštić, 2005.). U vodenoj otopini najviše ima kiselina, alkohola i aldehida, a puno manje terpena i seskviterpena (Marković, 2005.). Zbog takvog su sastava hidrolati izuzetno pogodni za primjenu kod beba, djece, starijih osoba, rekonvalescentata i osoba oslabljela imuniteta.

Hidrolati nisu istraženi u tolikoj mjeri kao esencijalna ulja, no svedeno se mogu svrstati u vrijedan terapijski materijal. Stoljećima, mnogi hidrolati koristili su se u njezi lica, pripremi jela i bili su važna sastavnica kućnih ljekarna. Danas se najviše koriste u kozmetičkim preparatima pri izradi krema, maski, pakunga, vodica poslije brijanja i onih za ispiranje usne šupljine. Hidrolati često u prodaju dolaze pod nazivom „cvjetne vodice“, što kupce navodi na pogrešan zaključak, jer cvjetovi nisu jedina sirovina od kojih se dobiva hidrolat. Destilirati se mogu različiti dijelovi biljaka u kojima se nalazi esencijalno ulje.

Macerati kore mandarine

Natapanjem biljnog materijala (svježeg ili osušenog) u visoko kvalitetnom biljnom ulju kao što je maslinovo ili bademovo ulje moguće je dobiti zasebnu vrstu esencijalnog ulja u biljnom baznom ulju. Tako pripremljena tj. macerirana ulja nazivaju se *macerati*.



Slika 3. Ekstrakcija suhih kora mandarina

Esencijalno ulje usplođa i lista mandarine

Esencijalno ulje kore mandarine (*Citrus reticulata Blanco*) često nosi naziv i „ulje dječje radosti“ zbog svog ugodnog mirisa i blagotvornog djelovanja kod probavnih tegoba djece. Listovi mandarina također sadrže esencijalno ulje koje je vrlo dragocjeno, no nažalost posve zapušteno. Ono je varijabilnog sastava i postoje tri glavna kemotipa (ovisno o kultivaru): *sabinen/linalol*, *linalol/γ-terpinen* i *metil N-metil antranilat* (Kasali i sur., 2010.). Na tržištu se može naći pod imenom petit grain mandarine. Najdjelotvorniji kemotip ulja je onaj koji u svom sastavu ima visoki udio estera (*metil-N-metil antranilat*).

Glavni su sastojci esencijalnog ulja usplođa monoterpeni. Oni sadrže i više od 90% monoterpena kao što je *limonen*, zatim *geraniol*, *citral* i *citronelal*. Osim navedenih sastojaka esencijalno ulje može sadržavati terpine, tragove aldehida (dekantal), kumarine, fura-nokumarine, flavonoide, karotenoide i steroide (Marković, 2005.).

Kineska *Materiamedica* (CMM) za dobivanje esencijalnih ulja *C. reticulata* propisuje dvije vrste perikarpa: *Citri Reticulatae Pericarpium* (CRP) zvani *Chenapi* i *Citri Reticulatae Pericar-*

piumViroide (CRPV) zvani *Qingpi*. Perikarp, kao izvorna tvar za dobivanje esencijalnih ulja, sušena je, a dobiva se od zrelih (CRP) i mladih nezrelih (PRCV) plodova (Kasali i sur., 2010.).

Najčešći način dobivanja esencijalnog ulja iz kore mandarina je metodom hladnog prešanja. Takvo dobiveno ulje ima najprirodniji miris. Ulje se može još ekstrahirati i parnom destilacijom, ekstrakcijom pomoću organskog otapala i ekstrakcijom pomoću tekućeg ugljikova dioksida (CO₂).



Slika 4. Pripremljeno lišće mandarine za vodeno-parnu destilaciju

Zdravstveni učinak eteričnog ulja mandarine na ljudski organizam

Esencijalno ulje usplođa

Smanjuje rad simpatikusa (simpatikolitik), odnosno djeluje smirujuće i lagano hiponotički.

Indikacije za njegovu uporabu su:

- nesаница, stres, uznemirenost, depresija (oralno i lokalno),
- loša i usporena probava (oralno),
- astma i alergija (oralno, supozitorij).

Petit grain mandarine (esencijalno ulje dobiveno iz listova):

Smanjuje rad simpatikusa (simpatikolitik), odnosno djeluje smirujuće. Indikacije za njegovu uporabu su:

- spazam mišića (grč), bol u mišićima (dermalno),
- stres, tjeskoba, nervoza (dermalno, oralno) (Marković, 2005.).

Što se tiče kontraindikacija, rizika i interakcija s lijekovima, oba ulja su sigurna. Važno je napomenuti da ulje usplođa mandarina nije fototoksično, kao ulje ostalih citrus vrsta.

Pregled mogućih iskorištenja kore i lišća „Neretvanskih mandarina“

Na hrvatskom tržištu osim prerađevina od pulpe mandarina, moguće je proizvesti esencijalna ulja iz kore mandarina i listova. Takovom preradom kora i list ne bi više predstavljali biootpad, već novi proizvod s oznakom izvornosti „Neretvanska mandarina“. Time bi se, osim jesenske berbe mandarina, i proljetna rezidba voćaka smatrala berbom.

Literatura

- Marković, S. (2005.) Fitoaromaterapija, Centar Cedrus, Zagreb, str. 162, 178, 207-208.
- Kasali, A. Oladipupo, A. Lawal, Olatunji T. F. Abanikannda, Abayomi A. Olaniyan and William N. Setze, (2010), Citrus Essential Oils of Nigeria Part IV: Volatile Constituents of Leaf Oils of Mandarins (*Citrus reticulata* Blanco) From Nigeria, ACG Publications, Rec. Nat. Prod. 4:3 (2010) 156-162.
- Poštić, S., (2005.), A kao aromaterapija, Etera Zagreb, str. 66-67.
- Vang, J., (2014.), The essential oil chemotype of *Citrus reticulata* Blanco peel, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 6(9):16-18
- Wildwood, C., (2004.), The Bloomsbury Encyclopedia of Aromatherapy, Biovega d.o.o., Zagreb str. 7, 39.

Essential oils and by-products of tangerine peel (*Citrus reticulata* Blanco)

Summary

Tangerine is a citrus fruit which is most commonly consumed fresh and fruit peeled. The whole fruit can be processed into high-quality foods product, until, the bark can be used as raw materials in the pharmaceutical and cosmetic industries. The reason that the producers that does not reject peel of mandarin is high nutrient value and content of chemical compounds that have beneficial effects on human health.

Essential oils are a mixture of bioactive compounds, natural extracts or isolated compounds from the group of plants with high concentrations. The word "essential" is a translation from the English derivative of "quintessence" and in Oxford dictionary is defined as "extract the substance which contains the basis in its most concentrated form". These are extremely fragrant liquid ingredients from aromatic plants. They are mostly colorless or yellow or dark brown. Essential oils are "by-products" of plants metabolism. They occur in specialized plant tissues that contain oil glands. Their role is to attract insects that help pollination, refusal predators and protect plants from disease.

The essential oils molecules are made from carbon (C), hydrogen (H) and oxygen (O). Combined with a large number of molecules, the compounds that are commonly found in the composition of essential oils are monoterpene or sesquiterpene hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones, phenols, esters, lactones, and phenylpropane.

On the Croatian market, except products of tangerine pulp, it is possible to produce the essential oils from the bark and leaves. The processing of bark and leaf would no longer represent tangerine bark and leaf like biological waste. This is a new and real possibility for products with designation of origin like "Neretvanska mandrina".

Key words: *tangerine, essential oils, tangerine bark*