

## IZOLACIJA PRIRODNIH SASTOJAKA IZ BILJA

### ISOLATION OF BIOMOLECULES

**B. Dabrowski, F. Dumanovski, V. Grilc**

Stručni članak  
UDK: 636.087.7  
Primljeno: 11. studeni 2004.

#### SAŽETAK

Prikazani su neki postupci izoliranja prirodnih, biološki djelatnih tvari iz bilja iz prirode ili umjetno uzgojenog s posebnim osvrtom na esencijalna ulja. Mnoga industrijski važna sirova ulja, koncentracije i mirisi mogu se uspješno proizvoditi iz odabranog bilja koje se može uzgajati u velikim količinama u područjima Jadrana. Historijski je prikazan razvoj postupaka za izoliranje ulja iz biljnog materijala koji su vodili do stvaranja suvremene i djelotvorne opreme i radnog postupka. Prikazan je integralni aparat za ekstrahiranje i destilaciju po imenu Multistar koji sadrži kompletnu a po potrebi i pokretnu opremu.

#### UVOD

Dobivanje čistih, kemijski definiranih sastojaka iz pojedinačnih ili mješavina raznih biljaka vjerojatno je jedan od najstarijih, i zato najbolje usavršen tehnološki postupak, koji se upotrebljavao ne samo u kemiji. Suvremena tehnika nudi veliki broj postupaka. O izboru aparature a time i tehnologije izolacije odlučuje prije svega kemijska različitost izolirane tvari.

Većina tvari prirodnog izvora kemijski je labilna. Tu se ubrajaju eterična ulja, koja vrlo brzo oksidiraju, polimeriziraju, mijenjaju prostornu konfiguraciju (izomerizaciju), tautomerizaciju i tome slično.

Danas kemija raspolaže s novim tehnikama postizanja kemijskih reakcija s opremom za identifikaciju i određivanje koncentracije molekula unutar ili izvan stanica sirovina. S pomoću tih tehnika moguće je izabrati među postojećim aparaturama ili pak osobno projektirati najbolji odgovarajući aparat za izolaciju konkretnih prirodnih sastojaka.

Poštujući svestrane mogućnosti kemijske tehnike, uključujući i mogućnost sastavljanja umjetnih aroma nameću se dva pitanja: da li imaju prirodni sa-

stojci bolju gospodarsku opravdanost upotrebe i da li se isplati investirati za postizanje izolacije tih tvari.

Odgovor na obadva pitanja je za hrvatski prostor odlučno pozitivan!

Najveći pjesnik antike Homer već je u 8. stoljeću prije Krista prvo u "Ilijadi" a zatim i u "Odiseji" osjetio ljepotu Sredozemlja i opisao ga kao "tamno, bijelo obojeno more". U njegovim je epovima neizmjereno mnogo omamljujućih aroma - to je prvo spominjanje eteričnih ulja koja potječu iz država koje pripadaju tom moru. Dalmacija sa svojim mnogobrojnim otocima spada u tu kolijevku i zato ima sve geoklimatske uvjete za dobivanje prirodno rastućih ili kultiviranih biljaka.

Širokoj upotrebi eteričnih ulja pogoduju gospodarski pokazatelji.

Nesrazmjerno visoka cijena prisiljava potencijalne korisnike na pokuse nadomjestka prirodnih sintetskim.

Dr. sc. Boleslaw Dabrowski, Bratovseva ploščad 16/47, Ljubljana, SLO, dr. sc. Franjo Dumanowski, znanstveni savjetnik, Zagreb, CRO, prof. dr. sc. Viktor Grilc, Kemijski inštitut, Haidrihova 19, Ljubljana, SLO.

Takva se praksa uspješno primjenjuje u proizvodnji parfema. Upotreba eteričnih ulja je poznata i u stočarskoj praksi i u medicini. Osim toga, postoje i takva prirodna eterična ulja koja svestrano upotrebljavaju. To su ulja metvice, eukaliptusa, naranče, pačule (*Pogosteuron patchouli*), karanfila, vetivera i drugih biljaka.

Među prirodne sastojke koji se izoliraju iz prirodnih ulja ubrajaju se: mentol, cineol, eugenol, limonen i drugi. U konkurentskoj utrci s umjetnim popustile su prirodne supstance, prije svega izolirane iz eteričnih ulja: citronellol, geraniol i citronellal iz limunovog ulja, cital iz limungrasova ulja i linalool iz drveta ruže. Zajedno s linalolom, koji se dobiva sintezom iz acetona i acetilena, sve ostale spomenute supstance moguće je dobiti iz pinena, izolata prirodnog iz terpentina iglica bora.

Upotreba eteričnih ulja u proizvodnji kvalitetnih proizvoda u medicini je neograničena. Tržište zanima prije svega kakvoća neovisna vremenskim prilikama.

## APARATURA

Za proizvodnju eteričnih ulja, kakvoćom neovisno od klimatskih uvjeta sezone, potrebno je prije svega znanje, iskustvo i odgovarajuća opremljenost. Ti se čimbenici učinkovito takmiče među sobom.

Poznati su primjeri promjenljivosti kakvoće proizvoda zbog niske izobrazbe proizvođača i nakupaca.

U vrijeme izvanrednih postignuća u genetskom inženjeringu može se očekivati da će poljoprivrednici uzgojiti biljke izvanredno visoke kemijske učinkovitosti i kakvoće. To će naravno promijeniti tehnologiju proizvodnje, sniženje cijena tih proizvoda i pojednostaviti zahtjeve glede mogućnosti aparature. Tako će se eterična ulja u budućnosti dobivati iz biljaka:

- areotropnom destilacijom ili
- sublimacijom (mentol) ili
- ekstrakcijom.

U uporabi su povezano s pojedinim tehnološkim operacijama odgovarajuća postrojenja. U vodeno - parnoj destilaciji sirovina se najprije zdrobi i zatim smjesti u kotao koji omogućava nastajanje mješavine vode s eteričnim uljem. Para se u hladnjaku kondenzira i stvaraju se dva povezana sloja: lakši

uljni i teži vodeni, pa i obrnuto ako je ulje teže od vode. Uljni sloj se pomoću florentinskog uređaja suši i pohranjuje pri niskim temperaturama u skladištima koja omogućavaju kontakt s kisikom. Posuđe za provedbu destilacije eteričnog ulja iz biljne mase nazivaju se difuzijski uređaji. Veći dio ulja biljne mase je zatvoren u stanicama i da bi se destilirao mora se premjestiti na vanjsku stranu stanične membrane.

Prolaz kroz pregradu naziva se difuzija. Pogoni za postizanje difuzije moraju sadržavati kotlove - difuzere.

Igolen (1970.) je u Parizu 1969. godine na simpoziju organiziranom pod pokroviteljstvom Akademije za osmologiju i dermatologiju naglasio zadovoljavajuću kakvoću eteričnih ulja proizvedenih u Libanonu u pokrajini Kalmoun. Tada je u toj pokrajini bilo u pogonu 20 malih i dvije veće destilerije francuskog podrijetla - Lauter Fils, ustanovljene 1905. godine te njemačkog - Hannah Sayegh und Sohne, utemeljene približno iste godine. Zbog slabog iskorištavanja izvora vode plantaže su zauzimale samo 20 % mogućeg teritorija. Zanimljivo je saznanje o uzgoju biljaka u Libanonu. Godišnje se proizvodi samo 15 tona eteričnih ulja iz kultiviranih sirovina:

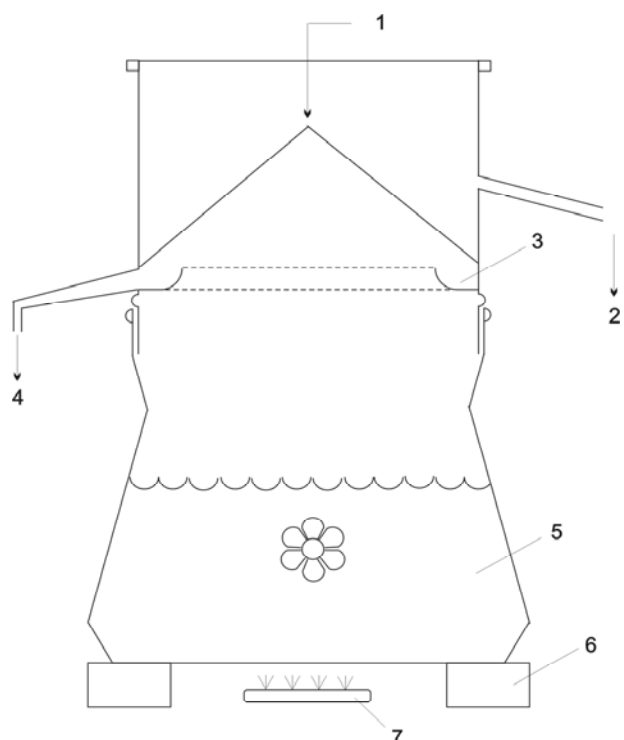
- limun (*Citrus lemon*),
- narančin cvijet (*Citrus bigaradia* Kisso - gorka i *Citrus sinensis* - slatka)
- ruža (*Rosea damascena*)
- akacija
- origano (*Corydothymus capitatus*=*Thymus capitatus*=*Saturea capitata*),
- žalfija (*Salvia triloba*),
- lovor (*Laurus nobilis*),
- kim (*Cuminum cyminum*),
- komorač (*Carum carvi*),
- timijan (*Thymus syriacus*),

Osim toga rastu i u nekultiviranom obliku:

- mirta (*Myrtus communis*),
- lovor (*Laurus Mobilis*),
- ružmarin (*Rosmarinus officinalis*),
- žalfija (*Salvia triloba*),
- origano (*Origanum syriacum*),
- narcisa (*Narcissus tazetta*),
- žutika (*Spartium junceum*),
- timijan (*Thymus syriacus*).

Za tu svrhu u upotrebi je difuzor kojega predstavlja slika 1.

**Slika 1. Kotao za difuziju Libanon**  
**Figure 1. Diffusion kettle Lebanon**



1 - hladna voda, 2 - topla voda, 3 - žlijeb, 4 - eterično ulje i voda, 5 - kipuća voda sa sirovinom, 6 - opeka, 7 - plinsko kuhalo

1 - cool water; 2 - warm water; 3 - channel; 4 - essential oil and water; 5 - boiling water with raw material; 6 - brick; 7 - gas ring.

To su manje destilerije koje proizvode prije svega ulje iz cvjetova naranče. Taj se uređaj sastoji od bakrenog kotla obujma 100 do 120 litara (5) odozgo zatvorenog s nastavkom od pocinčanog poklopca.

Nastavak ima zadaću kondenzatora u obliku otvorenog lonca u kojem se nalazi voda za hlađenje (1) koja se nakon segregacije propušta kroz cjevčicu (2). Dno nastavka je oblikovano kao središnja stožasta kupola koja služi izmjeni topline i kao kondenzatoraska površina za hlapljenje. Sustav se zagrijava zemnim plinom i vodorn koja se nalazi u kotlu za isparavanje te u smjesi za hlapljenje eteričnog ulja kondenzirano na unutanjoj strani kupole, gravitacijski protiče u kanal (3) i kroz cjevčicu u za tu svrhu podmetnutu posudu.

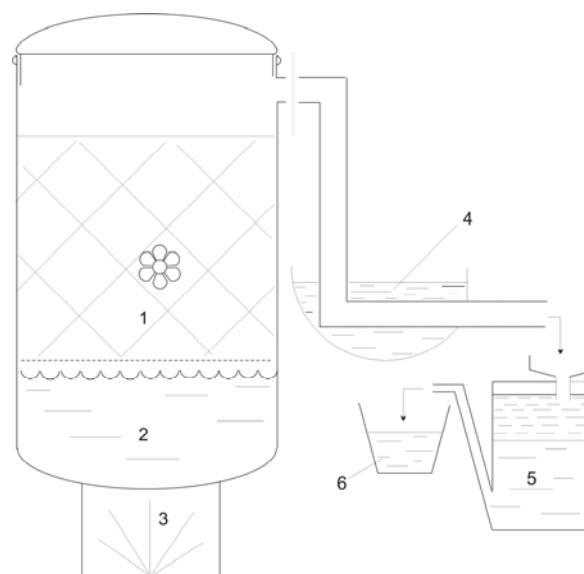
Jednokratno unašanje cvijeta naranče iznosi 30 kg na 100 l vode.

Dobije se 30 l destilata - aromatizirane vode i 15 kg eteričnog ulja. Ulje je dobre kakvoće i brzo mijenja boju. Svježe destilirano sirovo ulje otkupljuju francuske tvrtke.

Prikazani difuzor je jedno od najstarijih rješenja za dobivanje eteričnog ulja pomoću azeotropne destilacije. Nastao je na kontinentu iz kojega su fanatizirani borci Mauri 711. godine poslije Krista prenijeli preko Gibraltara toliko tehničkog znanja da su za izučavanje nastala tri sveučilišta u Toledu, Cordobi i Sevilli. Opisani aparat je jednostavne i promišljene izvedbe u kojem su združena iskustva genearcija. Sva današnja rješenja su manje više poboljšanje prikazanog principa prilagođeno obliku prerade sirovina i kakvoći destilata.

Kao primjer je na slici 2 shematski prikazano dobivanje ulja lavande koje se već od 1965. godine upotrebljava u Španjolskoj. Uređaj je postavljen neposredno na polju na plantaži i ukopan je u zemlju na dubinu od tri metra. Kotao je bio zagrijavan na suncu osušanim ostacima lavandinog

**Slika 2. Kotao za destilaciju Španjolska**  
**Figure 2. Destillation kettle Spain**



1 - sirovina, 2 - kipuća voda, 3 - žarište, 4 - tekuća voda, 5 - firentinska boca, 6 - aromatična voda

1 - rawmaterial; 2 - boilingwater; 3 - focus; 4 - river; 5 - florentinbottle; 6 - aromaticwater.

grmlja nakon destilacije eteričnog ulja (3). Pare nastale iz vrele vode (2) kroz mrežu su djelovale na sirovinu (1) i u obliku azeotropne smjese s kapima eteričnog ulja kondenzirala u vodi (4) u dijelu cijevi za isticanje kondenzata. Destilacijska cijev koja dolazi iz separatoira ulja (5) odlazi s aromatičnom vodom u posudu za skupljanje (6).

To je jednostavno rješenje koje omogućava niske energetske troškove. Posluga se sastojala od petoro ljudi i jednog magarca, kao transportno sredstvo za dovoz svježe nabranih lavandinih grmova. Sam uređaj nema tehničke pogreške, zbog srazmjerno niske cijene lavandinog ulja još i danas je vjerojatno u upotrebi u nepromijenjenom obliku.

Učinkovita aparatura za destilaciju eteričnih ulja je strogo čuvana tajna vlasnika destilacije. Neke pojedinosti o tehničkim rješenjima aparature mogu se samo naslutiti iz reklamnih podataka proizvođača opreme. Većina destilacijskih uređaja koji se mogu naći na području bivše države slični su seoskim aparatima za destilaciju alkoholnih pića - rakije i nisu prikladni za eterična ulja.

U Sloveniji se radilo na vlastitom rješenju aparature, koja bi omogućila proizvodnju kvalitetnih eteričnih ulja za prodaju na svjetskom tržištu i time osigurala devizni priliv državi. Poduzeće ALCHROM je na temelju praktičnog iskustva autora Dabrowskog i Punga za intelektualno vlasništvo u Uredu Republike Slovenije zaštitilo tehničko rješenje višenamjenskog uređaja MULTISTAR koji se može upotrebljavati u kemijskom procesu (3). Predmet pronalaska je posuda uređaja za separaciju prirodnih tvari iz staničnih sirovina uz pomoć difuzije, otapanja, azeotropne destilacije i kondenzacije, filtracije i eventualne izomerizacije pri čemu posuda djeluje kao kemijski reaktor. Uređaj djeluje u zatvorenoj atmosferi pri izabranoj temperaturi od 12 do 120 °C i osigurava recikliranje čak za ekološki oprečna otapala pri visokoj iskoristivosti sirovina te konkurentnosti kakvoće proizvoda.

U poznatim tehnološkim rješenjima pojavljuju se neugodne značajke:

- uska povezanost konstrukcije za pojedina tehnološka razdoblja i mnogo dijelova opreme

- loša prostorna raspoređenost sirovina i dinamičan smještaj za vodenu paru te slaba iskorištenost procesa,

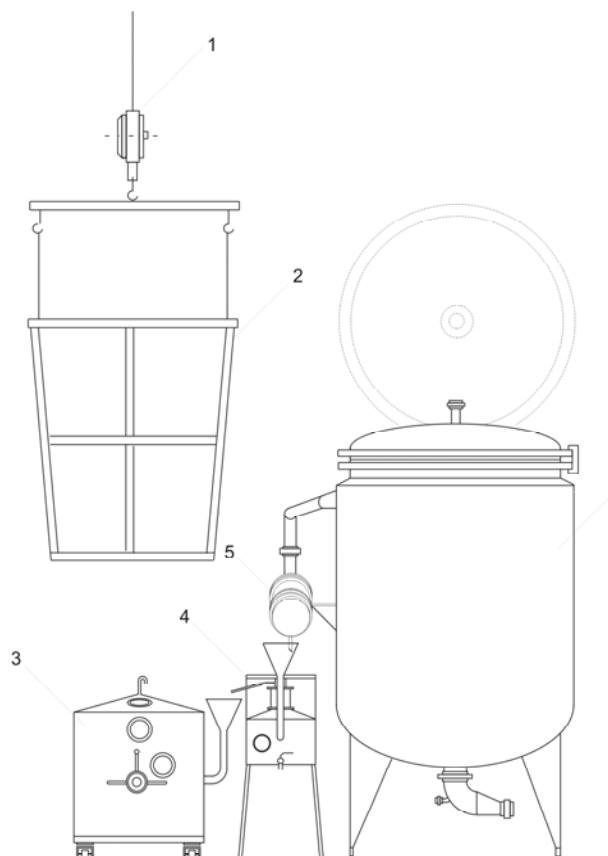
- dugi put hlapljenja do kondenzatora što je posljedica srazmjerno dugog vremena segregacije

termolabilnih sastojaka eteričnog ulja u kontaktu s kisikom iz zraka, što sadrži niskotlačna vodena para i zato nastaju neželjene i nepredvidive promjene u reakcijama i izomerizaciji, oksidaciji, epimerizaciji, hidrolizi i polimerizaciji što daju proizvode niže vrijednosne skupine.

Spomenute tehničke probleme rješava glavna difuzijska posuda, koja omogućava sva razdoblja postupka u neprekinutom i termostatskom tehnološkom procesu separacije prirodnih sastojaka iz staničnih sirovina. Posuda je kompatibilna s drugim elementima po namjeni sličnih uređaja u kemijskoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji.

**Slika 3. Kotao za difuziju - Multistar**

**Figure 3. Diffusion kettle - Multistar**



1 - dizalica, 2 - košara, 3 - pokretni separator, 4 - transfuzijski separator, 5 - izmjenjivač temperature, 6 - kotao za difuziju

1 - crane; 2 - basket; 3 - mobile separator; 4 - transfuse separator; 5 - temperature exchanger; 6 - diffusion

Kako je vidljivo iz slike 3 uređaj se sastoji iz elemenata:

- difuzijska posuda (6),
- toplotni izmjenjivač (5),
- protočni separator ulja (4)
- mobilni separator ulja (3)
- košara (2),
- mobilna stropna dizalica (1).

U difuznoj posudi nalazi se prostor za precizno smještanje košare za sirovinu. U prednjem dijelu je instaliran element za neposredno dodavanje vodene pare te za filtraciju ako se uređaj upotrebljava za dobivanje ekstrakta.

Jedna od bitnih značajki i novosti posude je rasprostiranje sirovine u njezinoj unutrašnjosti. Za to služi poseban oblik koša s maksimalno razvijenom perforiranom površinom za penetraciju vodene pare kroz sirovinu u destilaciji s obzirom na gravitacijsku filtraciju ekstrakta u slučaju ekstrakcije sirovina s organskim otapalom.

Sljedeća važna novost i značenje posude je u konstrukciji poklopca koji je dvodjelan i tako vlaži zračno hlađeni kondenzator. Vodena para se aerotropnoj smjesi s eteričnim uljem zbog razlike tlaka pare i uzgona premješta u kondenzator kroz otvore na najvišoj točki unutarnje stijene poklopca u nagibni žlijeb u gornjem dijelu stijene iz kojega teče iz posude.

Na najnižoj točki dna posude smješten je koaksijalni priključak dovoda vodene pare i odvoda kondenzata ekstrakta bez obzira da li posuda služi kao destilator s parom ili ekstraktor s otapalom.

Kod kemijskog reaktora predviđeno je da se poklopac kondenzacijskog prostora može namjestiti tako da pare eteričnog ulja kemijski reagiraju.

Za termostatiranje procesa na dnu posude je predviđena cijevna spirala pomoću koje se uvodi grijanje ili hlađenje s kojim se nadzire temperaturno stanje medija ekstrakcije i sirovine tijekom procesa.

Pri konstrukciji se također uzelo u obzir rastezanje pojedinih dijelova tako da je moguće bez teškoće pri povišenoj temperaturi izvući koš i zadržati tlak.

U posudi veličine 2000 litara prema tome izumu u jednoj smjeni proizvodnje moguće je preraditi 200 do 300 tona bobica ploda u roku od 3 do 4 mjeseca pri čemu se proizvede 3750 do 4500 litara sirovog ulja. Negativna strana opisanog sustava je ovisnost energentima i sustavu hlađenja. Za montažu je potrebno posjedovati tehnološki opremljen prostor. Sirovinu je potrebno transportirati do opreme a za proizvode osigurati skladište. Proizvođač nudi racionalno vođeni sustav destilacije, potreba energenata te kakvoće dobivenog ulja ekstrakcijom.

## LITERATURA

1. Igolen, G. (1970.) :Beitrag zur Untersuchung der aromatischen Flora des Liabanons. Dragoco Report 23,2,
2. Eibel, W. (1965.): Speikoel, Speik-parfumen, H.Gribou: Bericht ueber "Lavendel - Ernte in Spanien, Dragoco Report 223,11.
3. Daborowski, B., M.Purg (2001.): ALCHROM SLO-Pat. 20514 (05.11.2001.)

## SUMMARY

Some techniques for isolation of natural, biologically active substances from free or artificially growing plant materials is presented, with special attention to essential oils. Many crude oils, concretes and fragrances of industrial importance may be efficiently produced from selected plants, that may be cultivated in large extent in the Adriatic area region. Development of processes for oils isolation from plant materials are shown in historical perspective, that has led to modern and effective equipment design and operation. An invention of integrated extraction-distillation apparatus called Multistar is shown, which allows compact, if necessary mobile, layout.