

Eterična ulja

OD JEDNOSTAVNIH METABOLITA DO SLOŽENE SMJESE SPOJEVA

Ivana CAREV, Split

Eterična ulja biljaka bila su među prvim produktima koji su proučavani u kemiji zbog svog aromatičnog mirisa i ljekovitih svojstava, a korištena su u etnomedicinama brojnih kultura još od davnina. Zbog velikog broja različitih spojeva, koji mogu imati značajnu biološku aktivnost, eterična ulja su danas značajna u istraživanjima organske kemije, biokemije i farmakologije.

Prema kemijskom sastavu eterična ulja su smjese spojeva, sekundarnih metabolita, hlapljivih svojstava. Klase hlapljivih spojeva koje se nalaze u sastavu eteričnih ulja možemo svrstati u tri grupe spojeva: terpeni (oksidirani ili neoksidirani, alifatski ili ciklički, monoterpeni, seskviterpeni i diterpeni); fenilpropanski spojevi i ostali spojevi (alifatski i ciklički neoksidirani ugljikovodici; alifatski i ciklički oksidirani ugljikovodici poput alkohola, aldehida, ketona, etera, estera i karboksilnih kiselina).

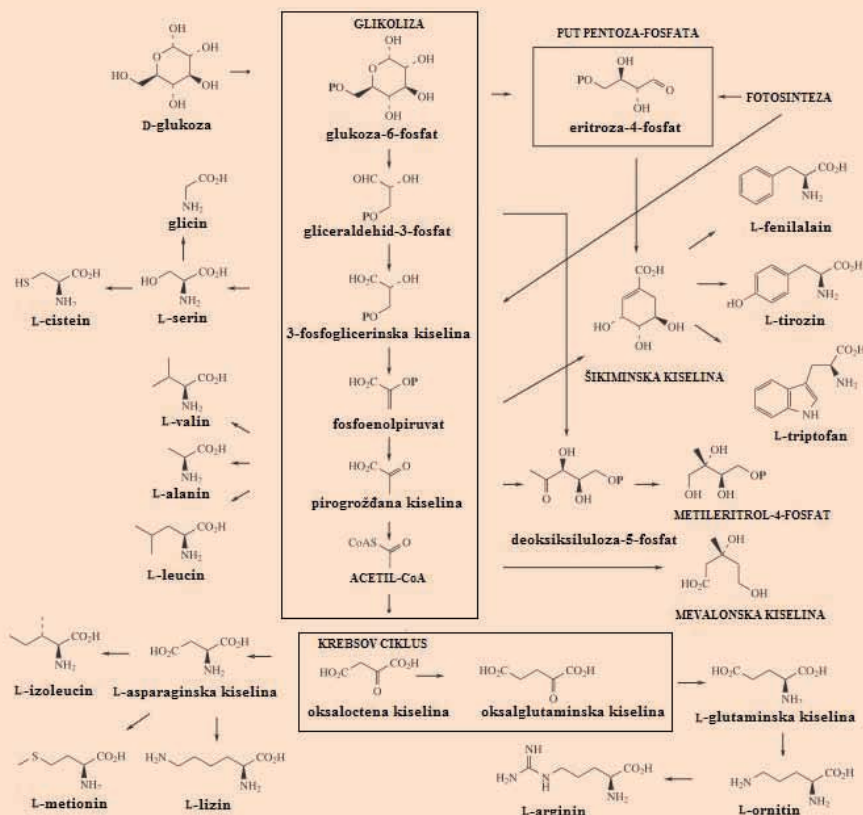
Sekundarni metaboliti koji ulaze u sastav eteričnih ulja, nastaju a iz intermedijara koji su dio primarnog metabolizma i osnovnih metaboličkih reakcija poput fotosinteze, glikolize i Krebsovog ciklusa. Iako su primarni i sekundarni metabolički procesi složeni, osnovnih, zajedničkih intermedijara, koje ulaze u složene metaboličke putove, primarnog i sekundarnog metabolizma zapravo ima samo nekoliko. Najznačajnije gradivne molekule koje ulaze u biosintezu sekundarnih metabolita šikimatskog puta, puta mevalonske kiseline, acetatnog puta ili metil-eritrolnog puta nastaju iz zajedničkog intermedijara acetil-koenzima A (sl. 1.).

Metabolički put nastanka terpena nazivamo mevalonski put budući da je mevalonska kiselina prekursor u stvaranju terpena. Metabolički put nastanka fenilpropanskih spojeva je šikimatski put u kojem je prekursor za stvaranje fenilpropanskih spojeva, šikiminska kiselina. U oba navedena metabolička puta posebno je značajno međusobno kombiniranje intermedijara iz

osnovnih metaboličkih putova, čime se enzimskim pretvorbama dobije veliki broj različitih sekundarnih metabolita.

Šikiminska kiselina tako nastaje kombinacijom intermedijara primarnih metaboličkih putova, fosfoenolpiruvata, intermedijara glikolize, i eritroza-4-fosfata, iz puta pentoza-fosfata. Iz šikiminske kiseline nastaju aromatične aminokiseline L-fenilalanin, L-tirozin i L-triptofan, a iz njih fenilpropanski spojevi. Ovaj metabolički put odvija se u biljkama i mikroorganizmima, ali ne i životinjama. Fenilpropanski spojevi sadržavaju u svojoj strukturi fenilni prsten s jednim pobočnim propanskim lancem i za njih je poznato da imaju značajan biološki učinak i dobar antioksidacijski potencijal.

Preteče mevalonske kiseline dolaze iz acetatnog puta, no acetil-CoA u putu mevalonske kiseline odlazi u drugačije serije metaboličkih reakcija nego u acetatnom putu. Mevalonska kiselina, koja ima šest ugljikovih atoma, nastaje iz tri molekule acetil-koenzima A i uz pomoć enzima pretvara se u izoprensku jedinicu od pet ugljikovih atoma brojnim složenim biokemijskim reakcijama. Ove reakcije generiraju nastajanje snažnih elektrofila i dobrih alkilnih agensa i princip su po kojem nastaju svi oblici terpenih molekula. Terpeni nastaju od biološki aktivnih oblika izoprenskih jedinica. Kombinacijom više izoprenskih jedinica i postojanjem dvostrukih veza u tim jedinicama, mogućnosti povezivanja, ciklizacije i nastanka mono-, bi- i tricikličkih struktura su velike. Zbog velikih mogućnosti povezivanja intermedijara u mevalonskom i šikimatskom putu, sastav eteričnih ulja biljaka može biti vrlo složen i ovisiti o biljci iz koje je izolirano. Eterična ulja nastaju u biljnoj citoplazmi kao produkti metabolizma te se izlučuju u specifičnim uljnim stanicama ili šupljinama smještenim u biljnim organima viših biljaka. Imaju značajnu ulogu u zaštiti biljnog organizma od nepovoljnih životnih uvjeta poput nedostatka hrane, isušivanja, štite ih od predatorskih životinja, u privlačenju kukaca u svrhu oprašivanja i druge uloge. Prema nekim procjenama postoji više od 17 500 aromatičnih biljnih vrsta



Slika 1. Strukturni intermedijari sekundarnog metabolizma dolaze iz glavnih metaboličkih putova primarnog metabolizma. Reakcije i intermedijari primarnog metabolizma su uokvireni. (preuzeto i prilagođeno iz Mann, 1996).

TKO JE AUTORICA OVOG ČLANKA?

Dr. sc. Ivana Carev je viša asistentica na Zavodu za biokemiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu. Bavi se istraživanjem sastava i biološke aktivnosti eteričnih ulja u sklopu istraživačkog projekta IP-2014-09-6897 »Istraživanje bioaktivnih spojeva iz dalmatinskog bilja: njihov antioksidacijski karakter i utjecaj na enzimsku inhibiciju i zdravlje« kojeg financira Hrvatska nacionalna zaklada za znanost, a voditelj projekta je prof. dr. sc. Mladena Miloša.

koje pripadaju najčešće porodicama *Asteraceae*, *Lamiaceae*, *Lauraceae*, *Myrtaceae*, *Pinaceae*, *Rosaceae*, *Rutaceae*, *Umbeliferae* (sl. 2.).

Eterična ulja mogu imati značajan biološki učinak. S obzirom na to da su eterična ulja smjese spojeva, njihov učinak često se povezuje sa sastojcima koji su najzastupljeniji u eteričnim uljima poput terpineola, eugenola, timola, karvakrola, karvona, geraniola, linaloola, citronelola, nerola, safrola, eukaliptola, limonena, cinamaldehida i brojnih drugih. Mnoga eterična ulja zbog prisutstva biološki aktivnih spojeva pokazuju citotoksična svojstva, značajan antimikrobni učinak, dugoročan antitumorski učinak i dobar antioksidacijski potencijal. Biološka aktivnost eteričnih ulja čini ih dobrim antisepticima, fungicidima, baktericidima, insekticidima i otvara mogućnost njihovog korištenja u medicini, farmaceutskoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji.

Literatura

1. J. D. Mann, R. S. Hobbs, J. B. Dnathorpe, D. V. Harborne, Natural Products: their Chemistry and Biological Significance. *Longman Malaysia* (1996).
2. P. M. Dewick, Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach, 3rd Edition. 550, (2009).
3. L. Stryer, J. Berg, Biochemistry, 5th edition. W. H. Freeman, New York, 2002.
4. F. Bakkali, S. Averbek, D. Averbek, M. Idaomar, Biological effects of essential oils. *Review Food Chem. Toxicol.* **46** (2008) 446–75.



Slika 2. Porodica *Asteraceae*, vrsta *Centaurea rupestris* L. kamenjarska zečina (Autor: Ivana Carev). Sastav eteričnih ulja razlikuje se ovisno o vrsti iz koje je izolirano, biljnom organu iz kojeg se izolira, ekološkim uvjetima i geografskom položaju staništa na kojem raste vrste iz koje je izolirano.