

ŽELJKA
MARJANOVIĆ-BALABAN
PREDRAG MILETIĆ

Šumarski fakultet, Banja Luka,
Republika Srpska, Bosna i
Hercegovina

NAUČNI RAD

633.877 + 537-962 + 66.048.1:665.523

UTICAJ MIKROTALASA NA BRZINU DESTILACIJE I PRINOS ETERIČNOG ULJA IZ DRVNOG ZELENILA ČETINARA

Naša istraživanja su bila usmjerena na ispitivanje brzine destilacije i prinosa eteričnih ulja iz drvnog zelenila četinarara (jela, smrča, bor, kleka i duglazija) primjenom novog postupka. Navedeni četinari predstavljaju važnu sirovinsku bazu na našem prostoru, koja bi se mogla iskoristiti za industrijsku proizvodnju eteričnog ulja za farmaceutsku, kozmetičku i prehrambenu industriju. Rezultati ispitivanja su pokazali da je potrebno znatno kraće vrijeme da se postigne isti prinos tokom destilacije ako se uzorci prethodno tretiraju mikrotalasima, što može biti značajan ekonomski faktor kod procesa proizvodnje ovog eteričnog ulja.

Pod eteričnim uljima podrazumijevaju se mirisne lako isparljive supstance, koje se nalaze u najrazličitijim dijelovima biljke: cvjetovima, listovima, korijenu ili u biljnim izlučevinama (u balzamu–terpentinu–četinjača). Nagomilavaju se obično u specijalnim žljezdanim ćelijama ili u provodnim sudovima. Sadržaj eteričnih ulja je naročito karakterističan za sjedeće familije: *Umbelliferae*, *Myrtaceae*, *Lauraceae*, *Labiatae* i *Compositae*. Eterična ulja su jako isparljive materije o čemu uvjerava i njihovo prisustvo u vazduhu okoline biljke koja ih sintetizira. Uloga eteričnih ulja u biljkama je nepoznata, mada neki vjeruju da su ona od važnosti i za namamljivanje insekata kod oplodavanja biljaka.

Eterična ulja pod normalnim uslovima nalaze se obično u tečnom agregatnom stanju. Destiluju se obično vodenom parom, pa se ova njihova osobina koristi prilikom izolacije eteričnog ulja iz biljnog materijala. Njihova temperatura ključanja nalazi se između 50°C i 320°C [1].

Za određivanje sadržaja eteričnih ulja u biljnom materijalu u laboratorijskim uslovima najčešće se koristi destilacija pomoću specijalne aparature po Unger–u koja se sastoji od tikvice za destilaciju, graduisanog nastavka sa sifonom i povratnog hladnjaka [2, 3].

O eteričnim uljima iz drvnog zelenila četinarara sa područja Bosne i Hercegovine ima veoma malo podataka. Eterična ulja četinarara ovog područja bi trebalo detaljnije ispitati i to sa različitih aspekata (a naročito sa aspekta racionalnosti proizvodnje). Dobrom organizacijom proizvodnje ova ulja bi se mogla uspješno plasirati na domaćem i stranom tržištu [4].

Naime, bioaktivni proizvodi iz ljekovitih, aromatičnih, začinskih divljerastućih i kultivisanih biljnih sirovina su veoma značajne sirovine u farmaceutskoj,

kozmetičkoj i prehrambenoj industriji, kao i drugim granama hemijske industrije. Imaju široku primjenu za korekciju senzornih (miris, ukus) i vizuelnih karakteristika farmaceutskih, kozmetičkih i prehrambenih proizvoda. Eterična ulja i masna ulja koriste se i u industriji boja i lakova [5].

Za šumarstvo su važna samo ona eterična ulja koja se dobijaju od četinarara. Ona se nalaze u drvetu, kori, lišću i plodovima. Najviše se dobijaju iz četina (iglica) i mladih grančica [6].

Na našim prostorima važna sirovina za dobijanje eteričnih ulja je drveno zelenilo sljedećih četinarara: jela, smrča, bor, kleka i duglazija. Navedeni četinari mogli bi se iskoristiti kao značajna sirovina za proizvodnju eteričnih ulja potrebnih za pomenute industrije.

Cilj ovoga rada je usmjeren ka dobijanju kvantitativne informacije o prinosu eteričnog ulja iz drvnog zelenila navedenih četinarara primjenom novog postupka destilacije koji se do danas nije primjenjivao na ovoj sirovini. Iz radova koji su nam bili dostupni [7] vidljivo je jedino da je utvrđen kvalitativno drugačiji sastav eteričnih ulja dobijenih iz isitnjenih i homogenizovanih češnjeva bijelog luka primjenom ove i drugih metoda destilacije eteričnih ulja.

EKSPERIMENTALNI DIO

Materijal

Za ispitivanja u ovom radu korišteno je drveno zelenilo različitih četinarara. Uzorci su prikupljeni sa određenih plantaža (plantaže na lokalitetu opština Banja Luka i Doboju).

U radu je ispitano pet velikih grupa uzoraka:

- Prvu grupu čini svježe drveno zelenilo jele (rod: *Abies*);
- Drugu grupu obuhvata drveno zelenilo smrče (rod: *Picea*);
- Treću grupu uzoraka sačinjava drveno zelenilo bora (rod: *Pinus*);
- Četvrtu grupu čini drveno zelenilo kleke (rod: *Juniperus*);

*Rad je saopšten na VI Simpozijumu "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Leskovac, Oktobar 21–22, 2005

Adresa autora: Ž. Marjanović–Balaban, Šumarski fakultet, Vojvode Stepe Stepanovića 73, Banja Luka, Republika Srpska, BiH
Rad primljen: Septembar 13, 2005

Rad prihvaćen: Oktobar 3, 2005

• Petu grupu sačinjava drveno zelenilo duglazije (rod: *Pseudotsuga*).

Prva četiri roda navedenih četinarara rastu u prirodnim staništima na različitim lokalitetima, dok je peti rod unešen iz Amerike i na našim prostorima se gaji u silvikulturi.

Kod odabira uzoraka vodilo se računa o tome da se izaberu vrste koje su najzastupljenije na ovim prostorima i koje bi se mogle iskoristiti za industrijsku proizvodnju eteričnih ulja. Kod jele najzastupljenija je vrsta *Abies alba*, kod smrče *Picea abies*, kod bora *Pinus sylvestrus* (bijeli bor), a kod duglazije *Pseudotsuga menziesii*.

Procedura uzorkovanja za svih pet grupa uzoraka provodila se na sljedeći način: uzorci za analizu, koji su prikupljeni na terenu, činile su sve žive sitne grančice sa četinama prečnika do 1 cm na debljem kraju grančice. Jedna ovakva grančica sastoji se, prema tome, od jednogodišnjih i dvogodišnjih dijelova i novih dijelova koji se razvijaju u toku godine kad je zelenilo uzeto za analizu [8]. Nakon toga uzorci su prenešeni u laboratoriju, pojedinačni uzorci su pomiješani, zbirni uzorci usitnjeni i homogenizovani. Iz zbirnog uzorka se izdvajala količina od 100g±10g uzorka koji je korišten za analizu.

Metod rada

U ovome radu su se koristile dvije metode za proizvodnju eteričnog ulja iz drvnog zelenila četinarara:

- destilacija vodenom parom pomoću specijalne aparature po Unger-u koja se sastoji od tikvice za destilaciju, graduisanog nastavka sa sifonom i povratnog hladnjaka i
- destilacija vodenom parom nakon tretiranja uzorka mikrotalasima u komercijalnoj mikrotalasnoj pećnici.

Tehnika dobijanja eteričnih ulja tretiranjem uzorka mikrotalasima koristi elektromagnetsku energiju koja se lako transformiše u toplotnu energiju i u nekim slučajevima uzrokuje različite hemijske reakcije. U ovome radu mikrotalasno tretiranje homogenizata drvnog zelenila četinarara i vode se provodilo sa ciljem da se vidi da li takva procedura ima bilo kakav uticaj na proces djelovanja mikrotalasa na dužinu destilacije i prinos eteričnog ulja u odnosu na destilaciju vodenom parom. Usitnjeni uzorci sa vodom su tretirani mikrotalasima 10 minuta u komercijalnoj mikrotalasnoj pećnici snage 170W, pri čemu je temperatura u pećnici iznosila 32°C. Masa uzorka po jednoj destilaciji je iznosila 100g, što čini 1/3 zapremine tikvice za destilaciju, a druge 2/3 zapremine su bile ispunjene vodom. Tikvica koja je korištena u procesu destilacije je zapremine od 2 litre. Nakon tretiranja uzorka (četina i vode) sklopljena je aparatura po Unger-u i praćen tok destilacije i prinos ulja svakih 15 minuta od početka destilacije. Uporedo je sprovedena destilacija istih uzoraka na isti način, ali bez

prethodnog tretiranja mikrotalasima. Destilacije su trajale 120 minuta.

PRIKAZ REZULTATA

Rezultati ispitivanja u ovome radu prikazani su tabelarno i putem slika (dijagrama).

DISKUSIJA

U tabelama 1 do 5 prikazani su rezultati ispitivanja prinosa eteričnih ulja navedenih vrsta četinarara primjenom nove metode u odnosu na prinose koji se dobiju primjenom klasične metode destilacije.

Tabela 1. Prinos eteričnog ulja iz drvnog zelenila jele iz 100 g uzorka

Table 1. Etheric oil yield from 100 g of green pine

Vrijeme (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
Zapremina 1 (cm ³)	0,06	0,11	0,14	0,15	0,16	0,17	0,17	0,17
Zapremina 2 (cm ³)	0,05	0,07	0,10	0,13	0,16	0,18	0,20	0,21

Tabela 2. Prinos eteričnog ulja iz drvnog zelenila smrče iz 100 g uzorka

Table 2. Etheric oil yield from 100 g of spruce

Vrijeme (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
Zapremina 1 (cm ³)	0,01	0,03	0,05	0,06	0,06	0,07	0,08	0,08
Zapremina 2 (cm ³)	0,04	0,05	0,06	0,08	0,09	0,09	0,10	0,10

Tabela 3. Prinos eteričnog ulja iz drvnog zelenila bora iz 100 g uzorka

Table 3. Etheric oil yield from 100 g of green fir

Vrijeme (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
Zapremina 1 (cm ³)	0,08	0,11	0,14	0,15	0,18	0,20	0,22	0,23
Zapremina 2 (cm ³)	0,09	0,12	0,18	0,21	0,23	0,25	0,26	0,26

Tabela 4. Prinos eteričnog ulja iz bobica kleke iz 100 g uzorka

Table 4. Etheric oil yield from 100 g of juniper berries

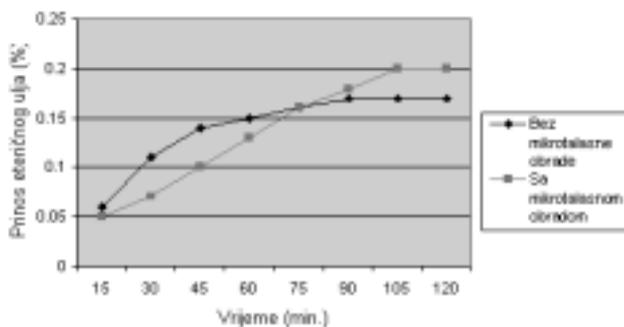
Vrijeme (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
Zapremina 1 (cm ³)	0,07	0,16	0,25	0,31	0,37	0,42	0,48	0,49
Zapremina 2 (cm ³)	0,25	0,36	0,42	0,47	0,52	0,55	0,58	0,60

Tabela 5. Prinos eteričnog ulja iz drvnog zelenila četinarara duglazije iz 100 g uzorka

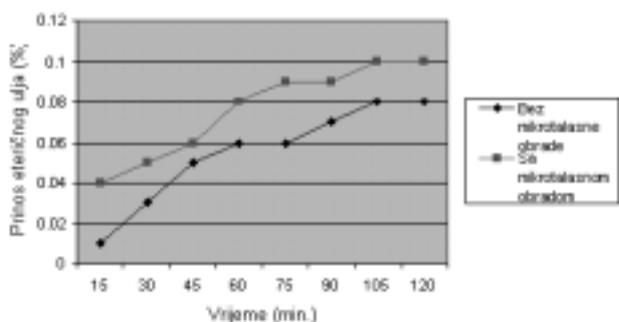
Table 5. Etheric oil yield from 100 g of wooded greenery of Douglas fir

Vrijeme (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
Zapremina 1 (cm ³)	0,03	0,05	0,08	0,12	0,19	0,21	0,21	0,22
Zapremina 2 (cm ³)	0,05	0,08	0,10	0,14	0,18	0,22	0,23	0,23

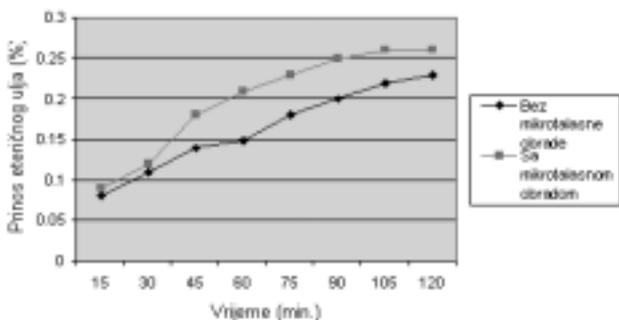
Na slikama 1 do 5 prikazani su dijagrami toka destilacije iz četina, pri čemu se jasno vidi razlika u dobi-



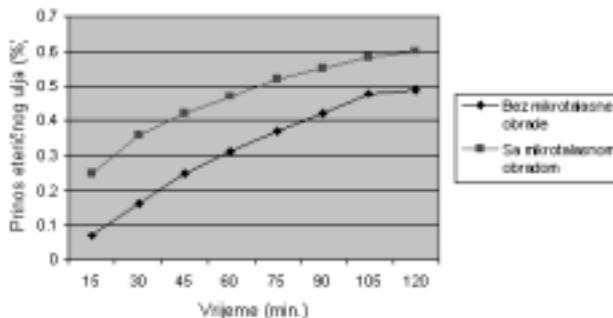
Slika 1. Uticaj djelovanja mikrotalasa na brzinu destilacije i prinos eteričnog ulja iz svježeg drvnog zelenila četina jele sa i bez mikrotalasne obrade praćeno svakih 15 min. od početka destilacije
Figure 1. The influence of MW heating on the rate of distillation and yield of fresh wooded green pine (with and without MW pretreatment) monitored at 15 minute intervals from the beginning of distillation



Slika 2. Uticaj djelovanja mikrotalasa na brzinu destilacije i prinos eteričnog ulja iz svježeg drvnog zelenila četina smrče sa i bez mikrotalasne obrade praćeno svakih 15 min. od početka destilacije
Figure 2. The influence of MW heating on the rate of distillation and yield of fresh wooded green spruce (with and without MW pretreatment) monitored at 15 minute intervals from the beginning of distillation

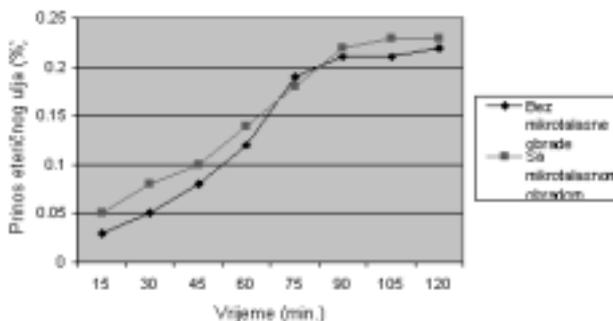


Slika 3. Uticaj djelovanja mikrotalasa na brzinu destilacije i prinos eteričnog ulja iz svježeg drvnog zelenila četina bora sa i bez mikrotalasne obrade praćeno svakih 15 min. od početka destilacije
Figure 3. The influence of MW heating on the rate of distillation and yield of fresh wooded green fir (with and without MW pretreatment) monitored at 15 minute intervals from the beginning of distillation



Slika 4. Uticaj djelovanja mikrotalasa na brzinu destilacije i prinos eteričnog ulja iz bobica kleke sa i bez mikrotalasne praćeno svakih 15 min. od početka destilacije

Figure 4. The influence of MW heating on the rate of distillation and yield of juniper berries (with and without MW pretreatment) monitored at 15 minute intervals from the beginning of distillation



Slika 5. Uticaj djelovanja mikrotalasa na brzinu destilacije i prinos eteričnog ulja iz svježeg drvnog zelenila četina duglazije sa i bez mikrotalasne obrade praćeno svakih 15 min. od početka destilacije
Figure 5. The influence of MW heating on the rate of distillation and yield of fresh wooded green Douglas fir (with and without MW pretreatment) monitored at 15 minute intervals from the beginning of distillation

jenim rezultatima bez prethodnog tretiranja uzorka mikrotalasa i sa tretiranjem uzoraka.

Iz dobijenih rezultata vidljivo je da tretiranje uzoraka mikrotalasa ima bitan pozitivan uticaj na prinos eteričnih ulja u određenom vremenskom intervalu.

Kod svih ispitanih uzoraka prinos ulja je veći ukoliko se uzorak tretira mikrotalasa.

Najmanji prinos eteričnog ulja dobijen je kod smrče i iznosi 0,08% bez djelovanja mikrotalasa nakon 2 sata destilacije, a 0,10% sa djelovanjem mikrotalasa, zatim kod jele 0,17% bez djelovanja mikrotalasa, a 0,21% sa djelovanjem mikrotalasa, kod duglazije 0,22% bez djelovanja mikrotalasa, a 0,23% sa djelovanjem mikrotalasa, kod bora 0,23% bez djelovanja mikrotalasa, a 0,26% sa djelovanjem mikrotalasa i kod kleke 0,49% bez djelovanja mikrotalasa, a 0,60% sa djelovanjem mikrotalasa. Najveći prinos eteričnog ulja dobijen je iz bobica kleke, a najmanji iz četina smrče. Međutim, treba imati u vidu da od niza faktora koji utiču na prinos izdvojenog eteričnog ulja veliku ulogu ima i vrijeme (godišnje doba) kada su uzeti uzorci za analizu. Dosadašnja ispitivanja

su pokazala da se znatno veći prinos izdvojenih eteričnih ulja dobije ukoliko se četine uzimaju u jesen, u vrijeme i pred kraj vegetacionog perioda nego zimi i u proljeće [9]. Analize koje su prikazane, sprovedene su u maju mjesecu (na početku vegetacionog perioda) tako da se očekuju znatno veći prinosi iz analiziranih četina ukoliko se analize realizuju na kraju vegetacije (septembar i oktobar).

Tretiranje uzoraka mikrotalasima prije početka destilacije smanjuje vrijeme destilacije za isti prinos, dok u toku istog vremenskog perioda daje veće prinose.

To može biti bitan ekonomski faktor proizvodnje ovih ulja, imajući u vidu njihovu široku primjenu u farmaceutskoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji, kao i u veterini [10].

ZAKLJUČAK

Rezultati ispitivanja su pokazali da je potrebno znatno kraće vrijeme da se postigne isti prinos tokom destilacije ako se uzorci prethodno tretiraju mikrotalasima, što može biti značajan ekonomski faktor kod procesa proizvodnje eteričnog ulja četina.

LITERATURA

- [1] S. Kapetanović, Hemija (Organska jedinjenja), Šumarski fakultet u Sarajevu, Univerzitet u Sarajevu, Sarajevo, (1986) 109–114
- [2] R. Grujić, N. Čegar, Željka Marjanović, Praktikum iz hemije, Šumarski fakultet, Univerzitet u Banja Luci (1999)
- [3] P. Miletić, R. Grujić, V. Bojanić, Željka Marjanović–Balaban, Ž. Topić, Hemija – zadaci i praktikum, Šumarski fakultet, Univerzitet u Banja Luci (2004)
- [4] P. Miletić, Željka Marjanović–Balaban, R. Oljača, R. Grujić, Četinari kao potencijalna sirovina za proizvodnju eteričnih ulja, Glasnik br. 1, Šumarski fakultet, Univerzitet u Banja Luci, Banja Luka, (2004) 97–109
- [5] M. Stanković, Ekstrakcija bioaktivnih proizvoda iz biljnih sirovina, Glasnik hemičara i tehnologa Republike Srpske, 41 (1999) 27–33
- [6] S. Kapetanović, Hemija (Organska jedinjenja), Univerzitet u Sarajevu, Sarajevo (1974)
- [7] D. Skala, Radmila Kužić, Irena Žižović, Vesna Nikolić, D. Jovanović, Etheric oil from garlic (*Allium sativum* L.) Obtained by CO₂-SFE: Comparison with steam distillation, Chem. Ind., Leskovac, 54 (2000) 539–545
- [8] S. Kapetanović, Eterično ulje od drvnog zelenila četinara-dobijanje i fizikalno-hemijske konstante, Šumarstvo i prerada drveta, Sarajevo, 7–9 (1988) 75–84
- [9] M. Stanković, V. Veljković, M. Lazić, Bioaktivni proizvodi iz ploda kleke, Monografija, Leskovac (1994)
- [10] S. Stanković, Studija o dinamici tehnološki značajnih sastojaka u lišću nekih zimzelenih biljaka, Doktorska disertacija, Beograd (1961)

SUMMARY

INFLUENCE OF MICROWAVES ON THE RATE OF THE DISTILLATION AND YIELD OF ETHERIC OIL FROM THE WOODED GREENERY OF CONIFERS

(Scientific paper)

Željka Marjanović–Balaban, Predrag Miletić
Faculty of Forestry Banja Luka, Republic Srpska, Bosnia and Herzegovina

It is known that many plants represent valuable raw materials for technological processing and that there has been an increase in the use of medicinal, aromatic and spice plants as raw materials in industry. Our research was directed toward studying the rate of the distillation and yield of etheric oils from the wooded greenery of conifers (fir, spruce, pine, juniper and Douglas fir) by using a new procedure. These conifers represent an important raw material basis in this area, which could be used for the industrial production of etheric oil for the pharmaceutical, cosmetic and food industry.

Before distillation, the samples were treated with microwaves under laboratory conditions, and the influence of microwaves on the duration of the distillation and yield of etheric oil compared to steam distillation was analyzed.

The results showed that less time was required to achieve the same yield during the distillation, if the samples were treated with microwaves, which can be a significant economic factor in the production of this etheric oil.

Key words: Microwaves • Distillation • Etheric oil • Needles •

Ključne riječi: Mikrotalasi • Destilacija • Eterično ulje • Četine •