

# Izolacija i usporedba sastava eteričnih ulja iz hrvatskih biljnih vrsta roda *Salvia*

---

**Božić, Vlado**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, School of Medicine / Sveučilište u Splitu, Medicinski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:171:750360>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-03**



*Repository / Repozitorij:*

[MEFST Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET I**  
**MEDICINSKI FAKULTET**

**Vlado Božić**

**IZOLACIJA I USPOREDBA SASTAVA ETERIČNIH ULJA IZ HRVATSKIH**  
**BILJNIH VRSTA RODA *Salvia***

**Diplomski rad**

**Akadska godina: 2018./2019.**

**Mentor: prof. dr. sc. Valerija Dunkić**

**Split, siječanj 2019.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET I**  
**MEDICINSKI FAKULTET**

**Vlado Božić**

**IZOLACIJA I USPOREDBA SASTAVA ETERIČNIH ULJA IZ HRVATSKIH**  
**BILJNIH VRSTA RODA *Salvia***

**Diplomski rad**

**Akadska godina: 2018./2019.**

**Mentor: prof. dr. sc. Valerija Dunkić**

**Split, siječanj 2019.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

### DIPLOMSKI RAD

**Kemijsko-tehnološki fakultet i Medicinski fakultet**  
**Integrirani preddiplomski i diplomski studij FARMACIJA**  
**Sveučilište u Splitu, Republika Hrvatska**

**Znanstveno područje:** Biomedicinske znanosti  
**Znanstveno polje:** Farmacija  
**Nastavni predmet:** Farmakognozija/Botanika  
**Tema rada:** je prihvaćena na XX. sjednici vijeća studija Farmacija te potvrđena na XX. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta i sjednici Fakultetskog vijeća Medicinskog fakulteta  
**Mentor:** prof. dr. sc. Valerija Dunkić  
**Pomoć pri izradi:** Marija Nazlić, asistent, mag.educ.biol.et.chem.

### **IZOLACIJA I USPOREDBA SASTAVA ETERIČNIH ULJA IZ HRVATSKIH BILJNIH VRSTA RODA *Salvia***

Vlado Božić, 117

**Sažetak:** Eterična ulja nastaju kao specijalizirani metaboliti aromatičnih biljaka. Najčešće se dobivaju postupkom destilacije zbog svojstva hlapljivosti. To su uglavnom bistre i bezbojne tekućine. Gustoća im je najčešće manja od gustoće vode. Eterična ulja se danas najviše primjenjuju u kozmetologiji, za proizvodnju dermatokozmetičkih pripravaka i parfema, a zbog svog repelentnog djelovanja koriste se u različitim pripravcima za zaštitu od kukaca. Određena eterična ulja se primjenjuju u farmakologiji. Hidrolati su nusprodukti destilacije biljnog materijala pri ekstrakciji eteričnih ulja. Hidrolati se koriste u kozmetičke svrhe kao prirodni tonici ili kao vodena faza u izradi krema, gelova, emulzija i maski. Rod *Salvia* pripada porodici Lamiaceae koja ima veliki farmaceutsko–ekonomski značaj. Iz biljnog materijala vrsta *Salvia officinalis* L., *Salvia sclarea* L., *Salvia bertolonii* Vis. i *Salvia verticillata* L. izolirana su eterična ulja vodenom destilacijom u aparaturi po Clevenger – u. Dobiveni uzorci eteričnih ulja i hidrolata analizirani su sustavom plinske kromatografije – masene spektrometrije i plinske kromatografije – plameno-ionizacijske kromatografije. Rezultati su pokazali da postoje razlike u kvalitativnom i kvantitativnom sastavu eteričnih ulja istraživanih vrsta roda *Salvia*, te razlike u sastavu eteričnih ulja i hidrolata iste vrste.

**Ključne riječi:** *Salvia officinalis* L., *Salvia sclarea* L., *Salvia bertolonii* Vis., *Salvia verticillata* L., eterična ulja, hidrolati

**Rad sadrži:** 87 stranica, 22 slike, 8 tablica, 55 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. izv.prof.dr.sc Olivera Politeo – predsjednik
2. izv.prof.dr.sc. Mirko Ruščić – član
3. prof.dr.sc. Valerija Dunkić – član – mentor

**Datum obrane:** 11. siječnja 2019. godine

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35 i Medicinskog fakulteta Split, Šoltanska 2.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### GRADUATE THESIS

**Faculty of Chemistry and Technology and School of Medicine**  
**Integrated Undergraduate and Graduate Study of Pharmacy**  
**University of Split, Croatia**

**Scientific area:** Biomedical sciences  
**Scientific field:** Pharmacy  
**Course title:** Pharmacognosy/Botany  
**Thesis subject:** was approved by Council of Integrated Undergraduate and Graduate Study of Pharmacy, session no. XX. as well as by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology and Faculty Council of School of Medicine  
**Mentor:** prof. dr. sc. Valerija Dunkić, full prof.  
**Technical assistance:** Marija Nazlić, research assistant, mag.educ.biol.et.chem.

### **ISOLATION AND COMPARISON OF ESSENTIAL OIL COMPONENTS OF CROATIAN PLANT SPECIES *Salvia***

Vlado Božić, 117

**Summary:** Essential oils are the specialized metabolites of aromatic herbs. The most common way of isolation is by the distillation process because of their volatility properties. They are generally clear and colorless liquids. Their density is usually smaller than the water density. Essential oils are mostly used in cosmetic industry, for the preparation of dermatocosmetics and perfumes, and are often used in the various insect protection formulations because of their repellent activity. Some essential oils are being used in pharmacology. Hydrosols are by-products of the distillation of herb material while extracting essential oils. They are used in cosmetic industry as natural tonics, or as a waters phase while preparing creams, gels, emulsions and masks. Genus *Salvia* belongs to the Lamiaceae family which has pharmaceutical-economic significance. From the herb material of *Salvia officinalis* L., *Salvia sclarea* L., *Salvia bertolonii* Vis. and *Salvia verticillata* L., essential oils are isolated by the distillation in Clevenger apparatus. Samples of the essential oils and hydrosols are analysed by gas chromatography - mass spectrometry and gas chromatography - flame ionization chromatography. The results showed that there are differences in qualitative and quantitative composition of the essential oils from *Salvia* species and differences in composition of the essential oils and hydrosols from the same species.

**Keywords:** *Salvia officinalis* L., *Salvia sclarea* L., *Salvia bertolonii* Vis., *Salvia verticillata* L., essential oils, hydrosols.

**Thesis contains:** 87 pages, 22 figures, 8 tables, 55 references

**Original in:** Croatian

**Defense committee:**

1. associate prof.dr.sc. Olivera Politeo – chair person
2. associate prof.dr.sc. Mirko Ruščić – member
3. full prof.dr.sc. Valerija Dunkić – supervisor

**Defense date:** January 11<sup>th</sup> 2019

**Printed and electronic (pdf format) version of the thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35 and Library of School of Medicine, Split, Šoltanska 2.

# SADRŽAJ

## 1. UVOD

### Error! Bookmark not defined.

1.1. Porodica <i>Lamiaceae</i>	1
1.2. Rod <i>Salvia</i>	2
1.2.1. Botanička pripadnost vrste <i>Salvia officinalis</i> L.	3
1.2.2. Ekološka i morfološka svojstva vrste <i>Salvia officinalis</i> L.	4
1.2.3. Botanička pripadnost vrste <i>Salvia sclarea</i> L.	7
1.2.4. Ekološka i morfološka svojstva vrste <i>Salvia sclarea</i> L.	8
1.2.5. Botanička pripadnost vrste <i>Salvia bertolonii</i> Vis.	10
1.2.6. Ekološka i morfološka svojstva vrste <i>Salvia bertolonii</i> Vis.	11
1.2.7. Botanička pripadnost vrste <i>Salvia verticillata</i> L.	13
1.2.8. Ekološka i morfološka svojstva vrste <i>Salvia verticillata</i> L.	14
1.3. Primjena eteričnih ulja biljnih vrsta roda <i>Salvia</i>	16
1.4. Primjena hidrolata biljnih vrsta roda <i>Salvia</i>	18

## 2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Error! Bookmark not defined.

## 3. MATERIJALI I METODE

Error! Bookmark not defined.

3.1. Sakupljanje materijala	21
3.2. Izolacija eteričnih ulja vrsta: <i>Salvia officinalis</i> L., <i>Salvia sclarea</i> L., <i>Salvia bertolonii</i> Vis. i <i>Salvia verticillata</i> L.	23
3.3. GC/MS I GC/FID	24
3.3.1. GC/MS i GC/FID analiza eteričnih ulja	24
3.3.2. GC/MS i GC/FID hidrolata	25

## 4. REZULTATI

4.1. Sastav eteričnih ulja	27
4.1.1. Sastav eteričnog ulja vrste <i>Salvia officinalis</i> L.	27
4.1.2. Sastav eteričnog ulja vrste <i>Salvia sclarea</i> L.	30



4.1.3. Sastav eteričnog ulja vrste <i>Salvia bertolonii</i> Vis.	33
4.1.4. Sastav eteričnog ulja vrste <i>Salvia verticillata</i> L.	36
4.2. Sastav hidrolata	39
4.2.1. Sastav hidrolata ljekovite kadulje <i>Salvia officinalis</i>	39
4.2.2. Sastav hidrolata vrste <i>Salvia sclarea</i>	41
4.2.3. Sastav hidrolata vrste <i>Salvia bertolonii</i> Vis.	43
4.2.4. Sastav hidrolata vrste <i>Salvia verticillata</i> L.	45
5. RASPRAVA	47
6. ZAKLJUČAK	55
7. POPIS CITIRANE LITERATURE	58
8. SAŽETAK	64
9. SUMMARY	66
10. ŽIVOTOPIS	68
11. PRILOG	70



## 1.1. Porodica Lamiaceae

Biljna porodica usnatice, lat. Lamiaceae (Labiatae) iz reda Lamiales je vrlo rasprostranjena diljem svijeta, a obuhvaća 7886 vrsta raspoređenih u 245 rodova među kojima su rod *Salvia*, *Thyums*, *Origanum*, *Micromeria* i ostali (1). Riječ je o trajnicama koje su polugrmovi ili zeljaste biljke s četverobridnom stabljikom, nasuprotno postavljenim listovima i dvousnatim cvjetovima po kojima je i sama porodica dobila naziv usnatice (usnače) (2). Ljekovita kadulja, ružmarin, mravinac, majčina dušica, primorski vrisak samo su neke od vrsta porodice usnača. Riječ je o aromatičnim, začinskim ili ljekovitim biljkama koje se primjenjuju u prehrambenoj, kozmetičkoj te farmaceutskoj industriji (3). Mnoge od njih su samonikle, ali zbog sadržaja eteričnog ulja i aromatičnih spojeva sve se više uzgajaju diljem svijeta te primjenjuju u različite svrhe. Nastanjuju Sredozemlje i središnju Aziju zbog tople klime koja im pogoduje, a u Hrvatskoj područje Jadrana (kamenjari i kamenjarski pašnjaci) (3,4)

## 1.2. Rod *Salvia*

Jedan od najvećih rodova porodice Lamiaceae je rod *Salvia* kojem pripada 986 vrsta (5). *Salvia* je kozmopolitski rod. Pripadnici tog roda uglavnom su rasprostranjeni u tropskim i suptropskim krajevima obiju polutki (3), a najviše u središnjoj i južnoj Americi, središnjoj i istočnoj Aziji, te Sredozemlju. Rod je naziv dobio po najznačajnijoj vrsti ljekovitoj kadulji, lat. *Salvia officinalis*, a naziv potječe od latinske riječi *salvus* što znači zdrav, odnosno glagola *salvare* što znači spasiti, liječiti (6). Na području Hrvatske raste 18 vrsta, među kojima su *Salvia officinalis* L., *Salvia sclarea* L., *Salvia bertolonii* Vis. te *Salvia verticillata* L. koje su ujedno i predmet ovog istraživanja (7).

### 1.2.1. Botanička pripadnost vrste *Salvia officinalis* L.

Sistematski položaj istraživane vrste je sljedeći:

**Odjeljak:** Spermatophyta (sjemenjače)

**Pododjeljak:** Magnoliophytina (kritosjemenjače)

**Razred:** Magnoliatae (dvosupnice)

**Podrazred:** Asteridae

**Nadred:** Lamiales

**Red:** Lamiales

**Porodica:** Lamiaceae (usnjače)

**Rod:** *Salvia*

**Vrsta:** *Salvia officinalis* L.

**Mjesto objavljivanja:** Sp. Pl. 23 (1753)

**Autor vrste:** Carl von Linnæus, Linné

**Narodna imena:** mirisava kadulja (Hr), Domac, R., 1994. ,  
ljekovita kadulja (Hr), Domac, R., 1994. ,  
mirisava žalfija (Hr), Domac, R., 1994. ,  
ljekovita žalfija (Hr), Domac, R., 1994. ,  
kuš (Hr), A. Andreškić,  
kadulja (Hr),  
žalfija (Hr), Šimić, F., 1980.

### 1.2.2. Ekološka i morfološka svojstva vrste *Salvia officinalis* L.

*Salvia officinalis* L. je višegodišnji polugrm ili mali grm, visine 30-70 cm s drvenastom stabljikom i jakim korijenom. Biljka je prekrivena dlakama, pa je sivozelene do srebrnaste boje (slika 1). Stabljika je četverobridna, nerazgranata ili slabo razgranata. Uski i eliptični listovi nasuprotno su smješteni na stabljici (slika 2) (3). Na vrhu stapke formira se do petnaest pršljenastih cvjetova ljubičaste boje (8). Čaška je dvousnata, a njeni zupci produljeni. Prašnici na nitima imaju po jedan privjesak u obliku poluge, a njihove antere imaju samo jednu polutku. Uz gornju usnu vjenčića prilegnut je vrat tučka (9). Plod je kalavac koji se raspada u četiri oraščića (3).



**Slika 1.** Ljekovita kadulja u cvatu, *Salvia officinalis* L.

[Internet]. [pristupljeno: 07.10.2018.]; Dostupno na:

<https://www.plantea.com.hr/ljekovita-kadulja/ljekovita-kadulja-11/>

Ljekovita kadulja je velikim dijelom samonikla, u nekim zemljama se uzgaja i to najviše u Mađarskoj, Francuskoj i Njemačkoj. Kao samonikla raste u području Sredozemlja, po našem priobalju i otocima, a zalazi duboko u unutrašnjost krškog područja (na Velebitu, Veliko Rujno i do 1000 m nadmorske visine) (slika 3) (3).

Raste uglavnom na prisojnim pristrancima te suhim kamenjarskim pašnjacima u zajednici *Stipo-Salvietum officinalis* koja obrasta degradirana tla kamenjara izložena udarima bure (9).



**Slika 2.** Ljekovita kadulja, *Salvia officinalis*

[Internet]. [pristupljeno: 08.10.2018.]; Dostupno na:  
<https://www.plantea.com.hr/ljekovita-kadulja/ljekovita-kadulja-0014/>



**Slika 3.** Rasprostranjenost ljekovite kadulje *Salvia officinalis* L. u Hrvatskoj (Nikolić T. ur. 2018: Flora Croatica baza podataka (<http://hirc.botanic.hr/fcd>). Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu (datum pristupa:20.10.2018).

### 1.2.3. Botanička pripadnost vrste *Salvia sclarea* L.

**Odjeljak:** Spermatophyta (sjemenjače)

**Pododjeljak:** Magnoliophytina (kritosjemenjače)

**Razred:** Magnoliatae (dvosupnice)

**Podrazred:** Asteridae

**Nadred:** Lamiales

**Red:** Lamiales

**Porodica:** Lamiaceae (usnače)

**Rod:** *Salvia*

**Vrsta:** *Salvia sclarea* L.

**Mjesto objavljivanja:** Sp. Pl. 27 (1753)

**Autor vrste:** Carl von Linnæus, Linné

**Sinonimi:** *Salvia lucana* Cavaraet Grande

**Narodno ime:** muškatna kadulja (Hr), Domac, R., 1994. ,

muškatna žalfija (Hr), Domac, R., 1994. ,

ivanovo zelje (Hr), 1847. ,

cviće ivanovo (Hr), Šulek, B., 1879. ,

trava svetog Ivana (Hr), Šulek, B., 1854. ,

zelje ivanjsko (Hr).



#### 1.2.4. Ekološka i morfološka svojstva vrste *Salvia sclarea* L.

*Salvia sclarea* L. je dvogodišnja zeljasta biljka iz roda *Salvia* sa stabljikom visokom 30 cm do 1 m. Stabljika je uspravna, debljine do 1 cm, ima male izbojke koji u doba cvatnje postaju metličasto razgranati (slika 4, slika 5). Donji listovi su sjedeći, jajoliko – srcoliki, putenasti duljine 7 – 18 cm, a širine 3– 13 cm. Gornji listovi su jajoliko – srcoliki i šiljasti. Pricvjetni listovi su crvene do ljubičaste boje. Cvjetovi su crvenkasti ili modrikasti sa žućkastom donjom usnom, veličine 2 – 2,5 cm. Cvjetovi se nalaze u gornjem dijelu stabljike i ogranaka u vrlo gustim pršljenovima (3). U cvijetu se nalaze 4 prašnika od kojih su najčešće 2 plodna, a 2 sterilna. Prašnici imaju privjesak u obliku poluge (9).



**Slika 4.** Muškatna kadulja u cvatu, *Salvia sclarea* L.

[Internet]. [pristupljeno: 09.10.2018.]; Dostupno na:

<https://www.kelways.co.uk/product/salvia-sclarea-l-var-turkestanica-hort-9cm/22672/>

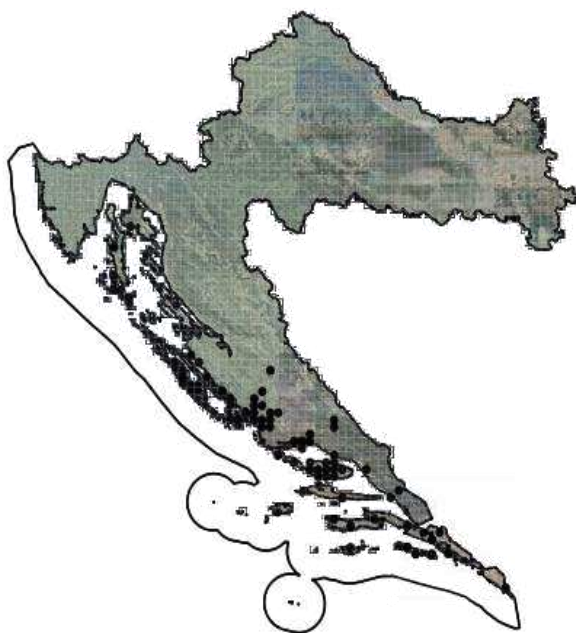
*Salvia sclarea* nastanjuje kamenjare u suhim i toplim mediteranskim i submediteranskim područjima. U Hrvatskoj raste kao samonikla u poljima i kamenjarima Dalmacije (slika 6) (3). Odgovaraju joj porozna i vapnenačka tla (9).



**Slika 5.** List muškatne kadulje, *Salvia sclarea folium* L.

[Internet]. [pristupljeno: 07.10.2018.]; Dostupno na:

<https://www.plantea.com.hr/muskatna-kadulja/>



**Slika 6.** Rasprostranjenost muškatne kadulje, *Salvia sclarea* L. u Hrvatskoj, Flora Croatica baza Nikolić T. ur. (2015): Flora Croatica baza podataka (<http://hirc.botanic.hr/fcd>). Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu (datum pristupa:20.10.2018).

### 1.2.5. Botanička pripadnost vrste *Salvia bertolonii* Vis.

**Odjeljak:** Spermatophyta (sjemenjače)

**Pododjeljak:** Magnoliophytina (kritosjemenjače)

**Razred:** Magnoliata (dvosupnice)

**Podrazred:** Asteridae

**Nadred:** Lamiales

**Red:** Lamiales

**Porodica:** Lamiaceae (usnjače)

**Rod:** *Salvia*

**Vrsta:** *Salvia bertolonii* Vis.

**Mjesto objavljivanja:** Fl. Dalmat. 2: 189 (1847)

**Autor vrste:** Roberto de, Roberto Visiani, de Visiani

**Sinonimi:** *Salvia officinalis* ssp. *bertolonii* (Vis.) Soó, sinonim (s),

*Salvia pratensis* ssp. *bertolonii* (Vis.) Soó, sinonim (s).

**Narodno ime:** Bertolonijeva kadulja (Hr), Domac, R., 1994 4,

Bertolonijeva žalfija (Hr), Domac, R., 1994 4,

hrapasta kadulja (Hr), Schlosser, J.C.K.; Vukotinović, Lj., 1876 141

### 1.2.6. Ekološka i morfološka svojstva vrste *Salvia bertolonii* Vis.

Taksonomska veza između *Salvia pratensis* L. i *Salvia bertolonii* Vis. dugo vremena je bila nejasna. *Salvia bertolonii* Vis. se smatra sinonimom, odnosno podvrstom vrste *Salvia pratensis* L. te su kao takve opisane u Flora Europea pod jednim nazivom *Salvia pratensis* L. Istraživanje koje se temeljilo na proučavanju sastava eteričnih ulja, mikromorfologije (gustoća i raspored žljezdanih dlaka), morfologije i anatomije lista razjasnilo je bitne razlike između te dvije vrste.

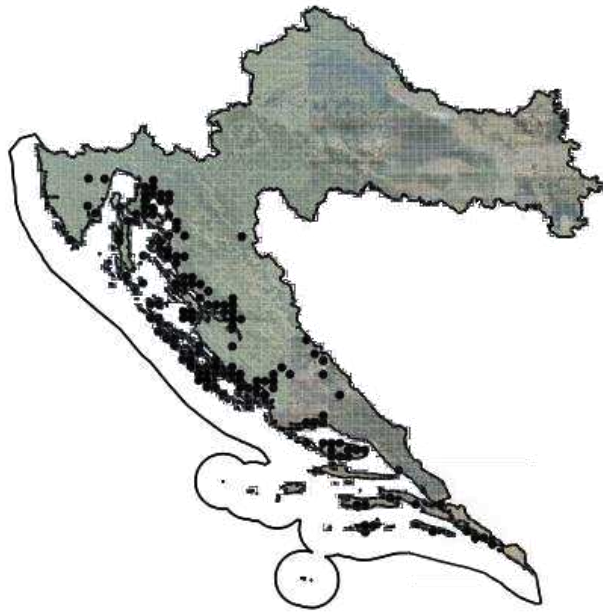
*Salvia bertolonii* Vis. ima dvostruko nazubljene listove zaobljena vrha (slika 7). Palisadno tkivo se sastoji od 2-3 sloja stanica, a epidermalne stanice su veće i deblje nego kod *Salvia pratensis* L. pa su stoga i listovi deblji. Zbog razlike u gustoći i rasporedu žljezdanih dlaka *Salvia bertolonii* Vis. proizvodi manje količine eteričnog ulja u odnosu na *Salvia pratensis* L. (10).



**Slika 7.** Bertolonijeva kadulja u cvatu, *Salvia bertolonii* Vis.

[Internet]. [pristupljeno: 09.10.2018.]; Dostupno na:

<https://www.summitpost.org/salvia-bertolonii-visiani/419973>



**Slika 8.** Rasprostranjenost bertolonijeve kadulje *Salvia bertolonii* Vis. u Hrvatskoj (Nikolić T. ur. 2018: Flora Croatica baza podataka (<http://hirc.botanic.hr/fcd>). Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu (datum pristupa:20.10.2018).

### 1.2.7. Botanička pripadnost vrste *Salvia verticillata* L.

**Odjeljak:** Spermatophyta (sjemenjače)

**Pododjeljak:** Magnoliophytina (kritosjemenjače)

**Razred:** Magnoliata (dvosupnice)

**Podrazred:** Asteridae

**Nadred:** Lamiales

**Red:** Lamiales

**Porodica:** Lamiaceae (usnače)

**Rod:** *Salvia*

**Vrsta:** *Salvia verticillata* L.

**Mjesto objavljivanja:** Sp. Pl. 26 (1753)

**Autor vrste:** Carl von Linnæus, Linné

**Narodno ime:** pršljenasta kadulja (Hr), Domac, R., 1994. 4,

pršljenasta žalfija (Hr), Domac, R., 1994. 4,

baburina (Hr), Šulek, B., 1879. 1256,

vretenčasta kadulja (Hr), Šimić, F., 1980. 7722.

### 1.2.8. Ekološka i morfološka svojstva vrste *Salvia verticillata* L.

Biljka je kratko dlakava (slika 9). Cvat je prividni pršljen koji se sastoji od 20-40 cvjetova. Gornja usna vjenčića je cjelovita ili izrubljena, srpasto ili kacigasto svinuta, a donja je na 3 dijela rascijepana. Cvijet vjenčića nema dlakav prsten s unutarnje strane. U cvijetu se nalaze 4 prašnika, dva su najčešće plodna, a dva sterilna. Prašnici imaju privjesak u obliku poluge. Prašnici su jednako dugi kao i vjenčić ili su kraći od njega. Uz donju usnu vjenčića prilegnut je vrat tučka. Donji listovi su pri dnu srcasto trokutasti, s obje strane su s krpastim izbočenjima (9).

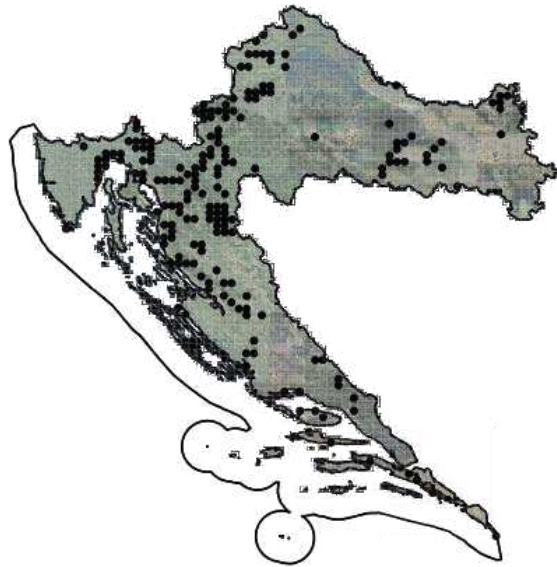


**Slika 9.** Pršljenasta kadulja u cvatu, *Salvia verticillata* L.

[Internet]. [pristupljeno: 07.10.2018.]; Dostupno na:

<https://www.plantea.com.hr/prsljenasta-kadulja/>

*Salvia verticillata* L. nastanjuje vlažna područja, travnjake i kamenjarske pašnjake, te rubove putova i cesta (slika 10) (9).



**Slika 10.** Rasprostranjenost pršljenaste kadulje *Salvia verticillata* L. u Hrvatskoj (Nikolić T. ur. 2018: Flora Croatica baza podataka (<http://hirc.botanic.hr/fcd>). Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu (datum pristupa:20.10.2018).



### 1.3. Primjena eteričnih ulja biljnih vrsta roda *Salvia*

Eterična ulja nastaju kao specijalizirani metaboliti aromatičnih biljaka. Najčešće se dobivaju postupkom destilacije zbog svojstva hlapljivosti. To su uglavnom bistre i bezbojne tekućine topljive u organskim otapalima, a gustoća im je najčešće manje od gustoće vode. Pokazuju baktericidno, virucidno, antiparazitsko, fungicidno, antimikrobno, insekticidno, sedativno, protuupalno djelovanje i dr. Široko se upotrebljavaju u prehrambenoj, farmaceutskoj, kozmetičkoj i poljoprivrednoj industriji (11). U prirodi, biljkama služe kao zaštita od biljojeda ili za privlačenje željenih kukaca, odnosno odbijanje neželjenih tijekom razdoblja oprašivanja. Svaki dio biljke može sintetizirati eterično ulje (npr. pupoljci, cvjetovi, lišće ...), a obično se pohranjuju u sekretorne ili epidermalne stanice te u žlijezde. Na sastav i kvalitetu eteričnog ulja utječu mnogi čimbenici, a to su starost i podvrsta biljke, organ biljke koji sintetizira ulje, uvjeti okoliša (klima, tlo, vegetacija) te način ekstrakcije ulja. Danas je poznato oko 3000 eteričnih ulja, a njih 300-tinjak ima komercijalni značaj. Primjeri eteričnih ulja su: eterično ulje ljekovite kadulje (*Salvia officinalis* L.) koje sadrži  $\alpha$ -tujon, 1-8 cineol, kamfor (12); ulje origana (*Origanum vulgare* L.) i timijana (*Thymus vulgaris* L.) koja sadrže karvakrol, timol,  $\gamma$ -terpinen i *p*-cimen (13); ulje cimeta (*Cinnamomum zeylanic* Blume) koje sadrži cimetnu kiselinu i *trans*-cinamaldehyd (14); eugenol je glavna komponenta eteričnog ulja klinčića (*Syzygium aromaticum* L.) (15).

Biljke roda *Salvia* su u upotrebi već dugi niz godina. U narodnoj medicini su se koristile za liječenje groznice, reumatskih bolesti, kod problema sa prekomjernim znojenjem, poremećaja seksualne funkcije, kroničnog bronhitisa te različitih mentalnih i živčanih bolesti (16). Najpoznatija vrsta hrvatskih kadulja u rodu *Salvia* je *Salvia officinalis* L., odnosno ljekovita kadulja. Izvorno je biljka mediteranskog područja, ali danas se uzgaja u različitim zemljama zbog njene široke primjene (17) (18). Kadulja je jedna od najstarijih ljekovitih biljaka, a etimologija latinskog imena upućuje na njezina ljekovita svojstva. Eterično ulje ljekovite kadulje *Salviae aetheroleum* službeno je u švicarskim farmakopejama (Ph. Helv. VII i Helv. 8). Monografiju tog ulja ima i DAC 1986. Kao droga za dobivanje ulja koristi se osušeno lišće ljekovite kadulje *Salviae folium*. Kaduljino lišće je vrlo aromatičnog mirisa te aromatičnog, gorkastog i oporog okusa.

Kaduljino eterično ulje koristi se u farmaceutskoj, prehrambenoj i kozmetičkoj industriji zbog svog antiseptičkog, antifungalnog i protuupalnog djelovanja (3) (19). Protuupalno djelovanje temelji se na inhibiciji sinteze markera upale dušikova oksida NO stoga je eterično ulje kadulje korisno kod različitih upalnih bolesti (19).

Koristi se u izradi različitih pripravaka za njegu usne šupljine i ždrijela. Nadražuje kožu što dovodi do širenja kapilara i povećanja prokrvljenosti tkiva. Koristi se u proizvodnji sredstava za njegu za njegu kože, kose, zubi te u proizvodnji deterdženata, sapuna i tekućih sapuna. Najveće količine ulja se koriste kao začini u konzerviranoj i pakiranoj hrani, juhama, mesu i kobasicama. Ima baktericidan učinak naročito na *Bacillus subtilis* i vrste *Sarcina flava* te fungicidan učinak na *Candida albicans* i *Candida tropicalis*. Osim svojih ljekovitih svojstava eterično ulje kadulje zbog sadržaja tujona ima i toksična svojstva (20). Čisto ulje u malim dozama podražuje srce i mozak, pa izaziva snažne reakcije: povraćanje, proljev, krvarenje i jaku hiperemiju trbuha dok u visokim dozama izaziva grčeve i oduzetost (3).

#### 1.4. Primjena hidrolata biljnih vrsta roda *Salvia*

Hidrolati se već dugo upotrebljavaju kao napitci, korigensi okusa te su sastavni dio fitomedicine u mnogim zemljama (21). To su kondenzirane vodene pare koje sadrže otopljene molekule eteričnih ulja i više vodotopljivih (polarnih) isparljivih spojeva. Zbog različite topljivosti isparljivih spojeva u vodi cjelokupni sastav pa tako i biološka aktivnost hidrolata razlikuje se od eteričnih ulja (22).

U usporedbi s eteričnim uljima hidrolati su vrlo blaži, neiritativni i neškodljivi. Upotrebljavaju se u kozmetici kao tonici za kožu, sredstva za higijenu te su sastavni dio maski za lice. U terapiji se koriste peroralno, nazalno te u obliku obloga (23). Istraživanja su pokazala da se zbog svog antibakterijskog djelovanja mogu koristiti za ispiranje svježeg voća i povrća jer smanjuju populaciju bakterija (24). Kvaliteta hidrolata jako je bitna. Hidrolat koji se koristi u terapijske svrhe ne smije biti patvoren, ne smije sadržavati konzervans i alkohol, te treba biti prirodan. Najveći problem kod hidrolata je nestabilnost, zbog nedostatka konzervansa. Stoga se filtriraju kroz mikrofiltere i na taj način im se osigurava stabilnost i čistoća (23).

Zbog svoje vodene baze hidrolat kadulje prodire duboko u kožu te tako snažno djeluje na sve njene slojeve. Svojim protuupalnim, antivirusnim i antibakterijskim djelovanjem pomaže pri otklanjanju mnogih kožnih tegoba poput: herpesa zostera, vodenih kozica, ekcema, hemeroida, akni, uboda kukaca... Također stimulira mikrocirkulaciju kože te potiče njezinu ubrzanu regeneraciju. Zbog svog antiseptičkog djelovanja koristi se za grgljanje i ispiranje usne šupljine kod upale grla, afti i problema sa desnama. Spojevi hidrolata kadulje imaju djelovanje slično estrogenu pa se tako hidrolat može koristiti u reguliranju ženskih hormonalnih poremećaja (25).

## **2. CILJ ISTRAŽIVANJA**

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada su četiri vrste iz roda *Salvia*, a to su *Salvia officinalis* L., *Salvia sclarea* L., *Salvia bertolonii* Vis. i *Salvia verticillata* L. Sve ove vrste nastanjuju određena područja Republike Hrvatske. Rod *Salvia* je dio velike porodice usnača lat. Lamiaceae. Biljke iz porodice Lamiaceae danas se primjenjuju u različite svrhe, te imaju sve veći farmaceutsko–ekonomski značaj u flori Republike Hrvatske.

Rod *Salvia* je dio kontinuiranog istraživanja Laboratorija za botaniku, Odjela za biologiju, Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu. Zbog toga su za ovo istraživanje odabrana četiri predstavnika roda *Salvia*. U sklopu ovog istraživanja izolirana su eterična ulja iz sve četiri vrste, odvojeni su hidrolati od eteričnih ulja, potom su ispitane količine i sastav eteričnih ulja i hidrolata. Sve biljke su samonikle, sakupljene 2018. godine na području Splitsko - dalmatinske županije.

Cilj ovog istraživanja je na osnovu dobivenih rezultata pomoću GC/MS i GC/FID međusobno usporediti sastave eteričnih ulja, te sastave hidrolata. Eterična ulja i hidrolati osim što se razlikuju u gustoći, uvelike se razlikuju i u sastavu. Dok su eterična ulja bogata nepolarnim komponentama, hidrolati sadrže i polarnije hlapljive komponente. Na razlike u sastavu eteričnih ulja vrsta iz roda *Salvia* utječu zemljopisi i klimatski čimbenici. Na sastav i udio eteričnih ulja utječu i stupanj razvitka biljke zbog različitih aktivnosti biljnih enzima koji su značajni u sintezi hlapljivih spojeva. Na sastav ulja utječe i vrsta tla na kojoj biljka raste. Kada su promjene u sastavu eteričnih ulja uzrokovane različitim čimbenicima toliko značajne da utječu i na kemijsko djelovanje nekog ulja tada se te promjene klasificira kao poseban kemotip. Prirodne promjene u biljkama dovode do razlika u sastavu eteričnih ulja, a kvaliteta izoliranih ulja određena je farmakopejski.

Cilj i značaj ovog diplomskog rada je u utvrđivanju sličnosti i razlika u kvalitativnom i kvantitativnom sastavu eteričnih ulja i hidrolata istraživanih vrsta roda *Salvia*.

### **3. MATERIJALI I METODE**

### 3.1. Sakupljanje materijala

a) **Vrsta:** *Salvia officinalis* L.

**Datum sakupljanja:** 03.07. 2018

**Mjesto sakupljanja:** područje između Žrnovnice i Srinjina

b) **Vrsta:** *Salvia sclarea* L.

**Datum sakupljanja:** 01.07.2018

**Mjesto sakupljanja:** otok Drvenik mali

c) **Vrsta:** *Salvia bertolonii* Vis.

**Datum sakupljanja:** 03.07.2018

**Mjesto sakupljanja:** Katalinića brig, Split

d) **Vrsta:** *Salvia verticillata* L.

**Datum sakupljanja:** 22.07.2018

**Mjesto sakupljanja:** Tijarica, Repić

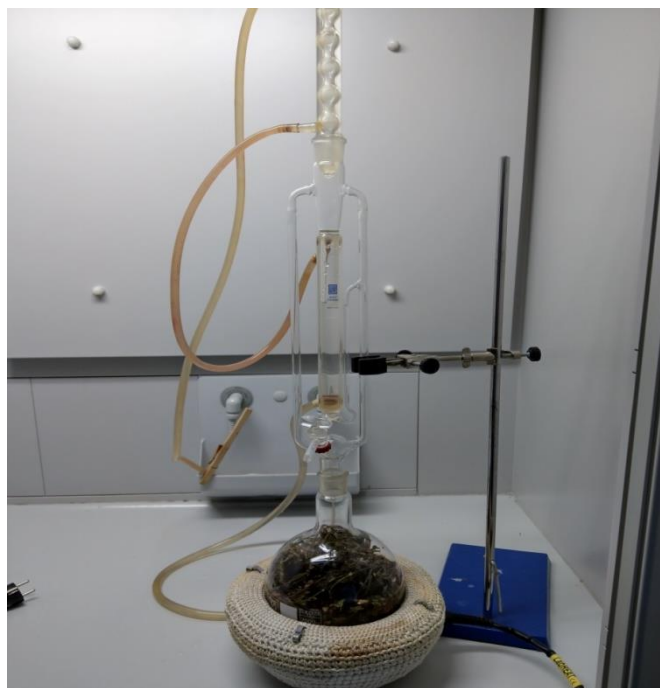
### 3.2. Izolacija eteričnih ulja vrsta:

*Salvia officinalis* L., *Salvia sclarea* L., *Salvia bertolonii* Vis. i *Salvia verticillata* L.

Iz sakupljenog biljnog materijala izolirali smo eterična ulja pomoću vodene destilacije po Clevenger-u (slika 11).

Aparatura za destilaciju se sastoji od: kalote, tikvice od 1000 mL, hladila i graduirane cijevi.

Koristilo se oko 100 g suhog materijala u 500 mL vode, te 2 mL pentana ( $C_5H_{12}$ ;  $M=72,15\text{g/mol}$ ) koji je dodan u unutarnji dio graduirane cijevi kako bi se spriječio mogući gubitak otopljenih hlapljivih spojeva. Destilacija je trajala tri sata nakon čega je otopina eteričnog ulja u pentanu odijeljena od vode. Odvagana je prazna bočica  $m_1$ , a zatim bočica sa uzorkom eteričnog ulja  $m_2$ . Iz razlike masa  $m_2-m_1$  dobivena je masa eteričnog ulja te je izračunat maseni udio ulja u biljnom materijalu. Eterično ulje se čuva u tamnoj, staklenoj i hermetički zatvorenoj bočici u hladnjaku sve do analize.



**Slika 11.** Aparatura po Clevengeru.



### 3.3. GC/MS I GC/FID

#### 3.3.1 GC/MS i GC/FID analiza eteričnih ulja

GC/FID analiza rađena je na plinskom kromatografu Varian 3900 s plameno ionizacijskim detektorom FID i kapilarnom kolonom VF-5ms (30m x 0,25mm debljina sloja adsorbensa 0,25 $\mu$ m) sa stacionarnom fazom 5%-fenil-95%-dimetilpoliksilanom.

Plin nositelj je vodik protoka 1,2 mL min<sup>-1</sup>, injekcijski volumen je 1  $\mu$ L, omjer cijepanja 1:10, temperatura injekcijskog bloka 250°C.

GC/MS analiza obavljena je na sustavu Varian Saturn 2100 na kapilarnoj koloni VF-5ms s istim temperaturnim programom kao i GC. Plin nositelj je helij s linearnim vektorom 3,5cm/s, omjerom cijepanja 1:60, ionizacijskom energijom 70 eV, temperaturom 280°C, i jedinicama mase 40 – 600 m/z.

Identifikacija je provedena usporedbom masenih spektara nepoznatih tvari s masenim spektrima iz komercijalne biblioteke masenih spektara (NIST/02MS library) (26).

Za svaki analizirani uzorak eteričnog ulja dobili smo:

- kromatogram ukupne ionske struje,
- vrijeme zadržavanja svake komponente, koja je predstavljena pikom,
- udio pojedine komponente izražen u postocima, tj. udio površine pika u ukupnoj površini,
- naziv spoja/spojeva čiji spektar je najbliži spektru nepoznate komponente, sličnosti spektara koji su uspoređivani izraženi su u postocima.

### 3.3.2. GC/MS i GC/FID hidrolata

GC/FID analiza rađena je na plinskom kromatografu Varian 3900 s plameno ionizacijskim detektorom FID i kapilarnom kolonom VF-5ms (30m x 0,25mm debljina sloja adsorbensa 0,25 $\mu$ m) sa stacionarnom fazom 5%-fenil-95%-dimetilpoliksilanom.

Plin nositelj je vodik protoka 1,2 mL min<sup>-1</sup>, injekcijski volumen je 1  $\mu$ L, bez cijepanja, temperatura injekcijskog bloka 250°C.

GC/MS analiza obavljena je na sustavu Varian Saturn 2100 na kapilarnoj koloni VF-5ms s istim temperaturnim programom kao i GC. Plin nositelj je helij s linearnim vektorom 3,5cm/s, omjerom cijepanja 1:60, ionizacijskom energijom 70 eV, temperaturom 280°C, i jedinicama mase 40 – 600 m/z.

Identifikacija je provedena usporedbom masenih spektara nepoznatih tvari s masenim spektrima iz komercijalne biblioteke masenih spektara (NIST/02MS library) (26).

Za svaki analizirani uzorak hidrolata dobili smo:

- kromatogram ukupne ionske struje,
- vrijeme zadržavanja svake komponente, koja je predstavljena pikom,
- udio pojedine komponente izražen u postocima, tj. udio površine pika u ukupnoj površini,
- naziv spoja/spojeva čiji spektar je najbliži spektru nepoznate komponente, sličnosti spektara koji su uspoređivani izraženi su u postocima.

#### **4. REZULTATI**

## 4.1. Sastavi eteričnih ulja

### 4.1.1 Sastav eteričnog ulja vrste *Salvia officinalis* L.

Pomoću GC/MS analize koja je korištena u ovom radu kod vrste *Salvia officinalis* L. identificirana su trideset i dva spoja koji predstavljaju 85.4 % cjelokupnog ulja s postotkom ulja u 100 g suhog materijala 0.61 % (Tablica 1 i Prilog – Graf 1).

Eterično ulje vrste *Salvia officinalis* L. sastoji se od: monoterpenkih ugljikovodika (29.8 %), oksigeniranih monoterpena (35.2 %), seskviterpenkih ugljikovodika (17.7 %) i oksigeniranih seskviterpena (2.7 %) (Prilog – Graf 1).

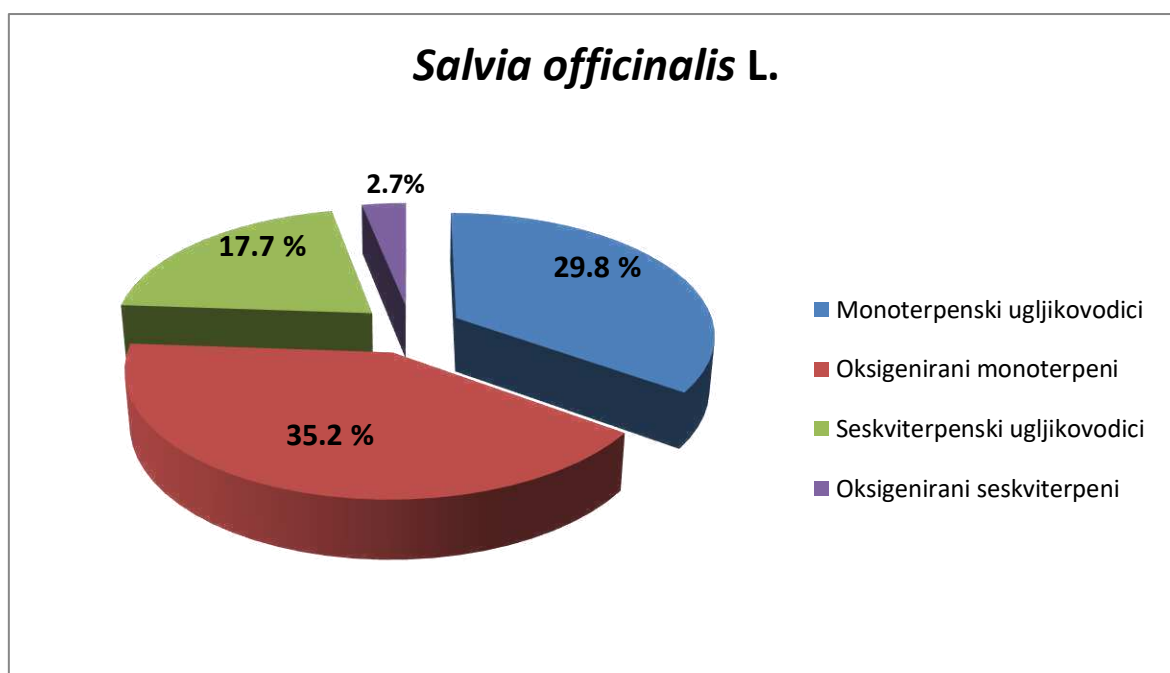
Glavni sastojak monoterpenkih ugljikovodika je  $\alpha$ -pinen (14.5 %), oksigeniranih monoterpena kamfor (23.6 %), seskviterpenkih ugljikovodika viridifloren (9.7 %) i oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (2.4 %).

**Tablica 1.\*** Fitokemijski sastav (%) eteričnog ulja vrste *Salvia officinalis* L. iskorištenje 0.61 %

KOMPONENTE	RI (retencijski indeks na koloni)	%	IDENTIFIKACIJA
<b>monoterpenki ugljikovodici</b>		<b>29.8</b>	
$\alpha$ -tujen	924	0.3	RI, MS
$\alpha$ -pinen	935	14.5	RI, MS, S
kamfen	947	2.5	RI, MS
1-okten-3-ol	974	0.8	RI, MS
mircen	988	0.7	RI, MS
$\delta$ -3-karan	1008	1.1	RI, MS
$\alpha$ -terpinen	1016	1.9	RI, MS
p-cimen	1021	1.7	RI, MS
limonen	1028	1.8	RI, MS

(Z)- $\beta$ -ocimen	1032	1.6	RI, MS
$\gamma$ -terpinen	1057	2.9	RI, MS
terpinolen	1085	0.4	RI, MS
<b>oksigenirani monoterpeni</b>		<b>35.2</b>	
1,8-cineol	1026	2.9	RI, MS
cis-tujon	1105	5.2	RI, MS
$\alpha$ -kamfolenal	1122	0.3	RI, MS
<i>allo</i> -ocimen	1128	0.5	RI, MS
cis-verbenol	1137	0.5	RI, MS
kamfor	1143	23.6	RI, MS
borneol	1165	0.2	RI, MS
timol	1290	0.6	RI, MS, S
karvakrol	1298	1.4	RI, MS, S
<b>seskviterpenski ugljikovodici</b>		<b>17.7</b>	
$\alpha$ -kubeben	1345	2.7	RI, MS
E-kariofilen	1417	1.8	RI, MS, S
$\beta$ -kopaen	1430	0.9	RI, MS
aromadendren	1439	1.1	RI, MS
$\beta$ -arnezen	1454	0.2	RI, MS
germakren D	1484	1.2	RI, MS, S
viridifloren	1496	9.7	RI, MS
$\delta$ -kadinen	1522	0.1	RI, MS
<b>oksigenirani seskviterpeni</b>		<b>2.7</b>	
spatulenol	1578	0.3	RI, MS
kariofilen oksid	1582	2.4	RI, MS, S
<b>ukupno identificirano (%)</b>		<b>85.4</b>	

\*RI = VF- 5MS, RI identifikacija prema literaturi (Adams, 2007) i/ili prema našoj bazi podataka; MS = identificirani spojevi prema NIST02 i Wiley 7 bazi podataka; S = identifikacija pomoću referentnih spojeva, - = nije pronađeno.



**Slika 12.** Maseni udjeli (w/w) zastupljenih skupina spojeva u eteričnom ulju vrste *Salvia officinalis* L.

#### 4.1.2. Sastav eteričnog ulja vrste *Salvia sclarea* L.

Pomoću GC/MS analize koja je korištena u ovom radu kod vrste *Salvia sclarea* L. identificirana su dvadeset i četiri spoja koji predstavljaju 80.9 % cjelokupnog ulja s postotkom ulja u 100 g suhog materijala 0.14 % (Tablica 2 i Prilog – Graf 2).

Eterično ulje vrste *Salvia sclarea* L. sastoji se od: monoterpenkih ugljikovodika (7.3 %), oksigeniranih monoterpena (55 %), seskviterpenkih ugljikovodika (13.7 %) i oksigeniranih seskviterpena (4.9 %) (Prilog – Graf 2).

Glavni sastojak monoterpenkih ugljikovodika je terpinolen (2.4 %), oksigeniranih monoterpena linalol (35.2 %), seskviterpenkih ugljikovodika germakren D (7.6 %) i oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (2.7 %).

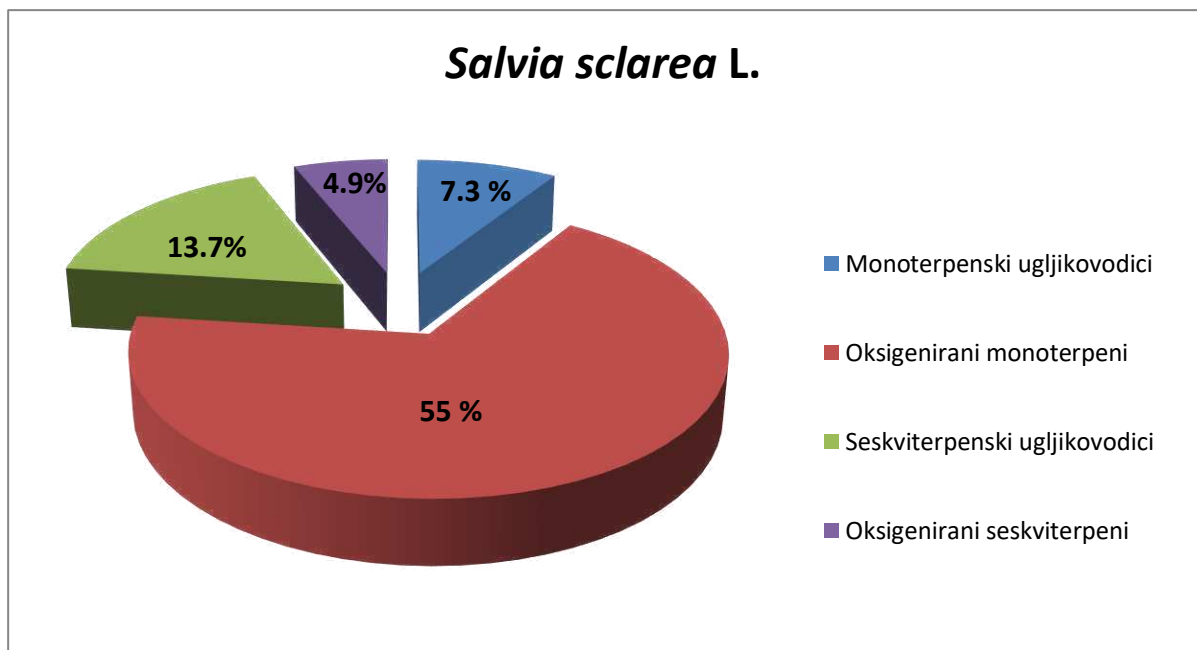
**Tablica 2.\*** Fitokemijski sastav (%) eteričnog ulja vrste *Salvia sclarea* L. iskorištenje 0.14 %

KOMPONENTE	RI (retencijski indeks na koloni)	%	IDENTIFIKACIJA
<b>monoterpenki ugljikovodici</b>		<b>7.3</b>	
$\alpha$ -pinen	935	1.9	RI, MS, S
kamfen	947	0.5	RI, MS
mircen	988	0.9	RI, MS
$\gamma$ -terpinen	1057	1.6	RI, MS
terpinolen	1085	2.4	RI, MS
<b>oksigenirani monoterpeni</b>		<b>55</b>	
linalol	1095	36.2	RI, MS
$\alpha$ -kamfolenal	1122	0.3	RI, MS
<i>allo</i> -ocimen	1128	0.3	RI, MS
<i>cis</i> -verbenol	1137	0.5	RI, MS

kamfor	1143	0.4	RI, MS
borneol	1165	0.2	RI, MS
$\alpha$ -terpineol	1184	10.6	RI, MS
linalol acetat	1254	6.5	RI, MS
<b>seskviterpenski ugljikovodici</b>		<b>13.7</b>	
$\alpha$ -kubeben	1345	0.5	RI, MS
E-kariofilen	1417	2.2	RI, MS, S
$\beta$ -kopaen	1430	0.9	RI, MS
aromadendren	1439	1.6	RI, MS
$\beta$ -farnezen	1454	0.2	RI, MS
germakren D	1484	7.6	RI, MS, S
viridifloren	1496	0.3	RI, MS
$\delta$ -kadinen	1522	0.4	RI, MS
<b>oksigenirani seskviterpeni</b>		<b>4.9</b>	
spatulanol	1578	0.9	RI, MS
kariofilen oksid	1582	2.7	RI, MS, S
$\alpha$ -bisabolol	1688	1.3	RI, MS
<b>ukupno identificirano (%)</b>		<b>80.9</b>	

\*RI = VF- 5MS, RI identifikacija prema literaturi (Adams, 2007) i/ili prema našoj bazi podataka; MS = identificirani spojevi prema NIST02 i Wiley 7 bazi podataka; S = identifikacija pomoću referentnih spojeva, - = nije pronađeno.





**Slika 14.** Maseni udjeli (w/w) zastupljenih skupina spojeva u eteričnom ulju vrste *Salvia sclarea* L.

#### 4.1.3. Sastav eteričnog ulja vrste *Salvia bertolonii* Vis.

Pomoću GC/MS analize koja je korištena u ovom radu kod vrste *Salvia bertolonii* Vis. identificirano je dvadeset spojeva koji predstavljaju 87.4 % cjelokupnog ulja s postotkom ulja u 80 g suhog materijala 0.06 % (Tablica 3 i Prilog – Graf 3).

Eterično ulje vrste *Salvia bertolonii* Vis. sastoji se od: monoterpenkih ugljikovodika (2.1 %), oksigeniranih monoterpena (3.4 %), seskviterpenkih ugljikovodika (51.1 %), oksigeniranih seskviterpena (27.7 %) i ugljikovih spojeva (8.6 %) (Prilog – Graf 3).

Glavni sastojak monoterpenkih ugljikovodika je terpinolen (1.2 %), oksigeniranih monoterpena  $\alpha$ -terpineol (0.9 %), seskviterpenkih ugljikovodika E-kariofilen (21.8 %), oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (27.4 %) i ugljikovih spojeva 6,10,14-trimeil-2-pentadekan (8.6 %).

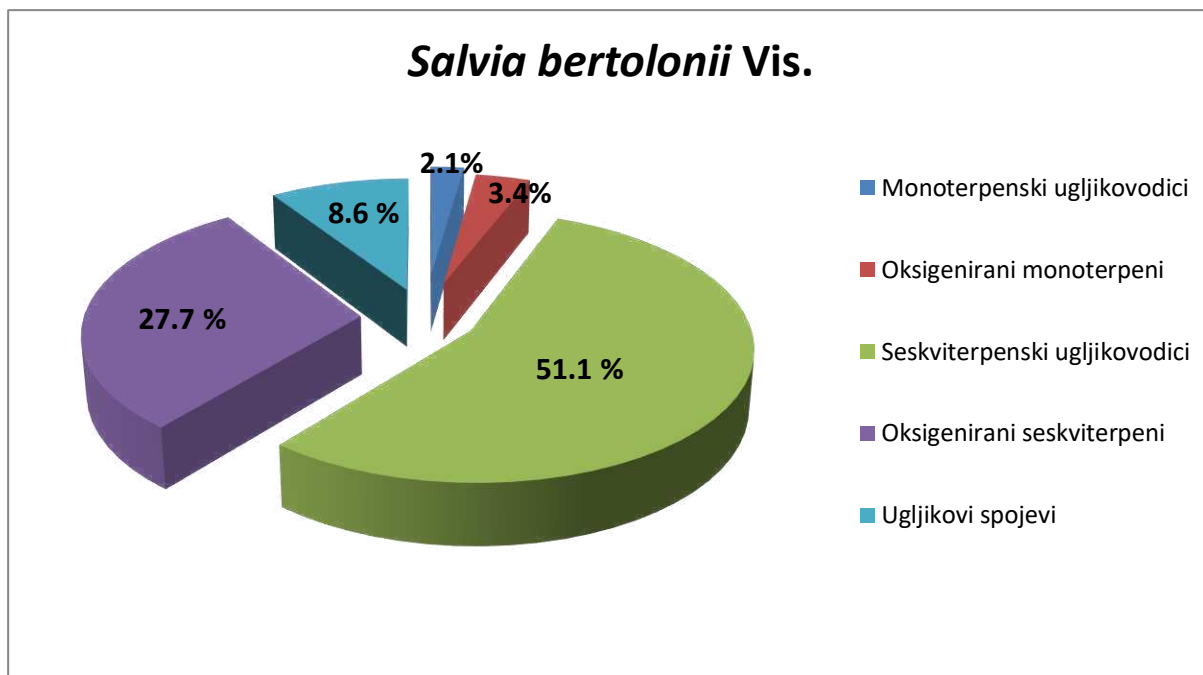
**Tablica 3.\*** Fitokemijski sastav (%) eteričnog ulja vrste *Salvia bertolonii* Vis.

iskorištenje 0.06 %

KOMPONENTE	RI (retencijski indeks na koloni)	%	IDENTIFIKACIJA
<b>monoterpenki ugljikovodici</b>		<b>2.1</b>	
$\alpha$ -tujen	924	0.6	RI, MS
$\alpha$ -pinen	935	0.3	RI, MS
terpinolen	1085	1.2	RI, MS
<b>oksigenirani monoterpeni</b>		<b>3.4</b>	
$\alpha$ -kamfolenal	1122	0.3	RI, MS
<i>cis</i> -verbenol	1137	0.5	RI, MS
kamfor	1143	0.6	RI, MS
borneol	1165	0.2	RI, MS

terpinen-4-ol	1174	0.1	RI, MS
$\alpha$ -terpineol	1186	0.9	RI, MS
mirtenol	1194	0.8	RI, MS
<b>seskviterpenski ugljikovodici</b>		<b>51.1</b>	
$\alpha$ -kubeben	1345	2.7	RI, MS
E-kariofilen	1417	21.8	RI, MS, S
$\beta$ -kopaen	1430	0.2	RI, MS
aromadendren	1439	9.1	RI, MS
germakren D	1484	17.2	RI, MS, S
$\delta$ -kadinen	1522	0.1	RI, MS
<b>oksigenirani seskviterpeni</b>		<b>27.7</b>	
spatulenol	1578	0.3	RI, MS
kariofilen oksid	1582	27.4	RI, MS, S
<b>ugljikovi spojevi</b>		<b>8.6</b>	
6,10,14-trimetil-2-pentadekan	1846	8.6	RI, MS
<b>ukupno identificirano (%)</b>		<b>87.4</b>	

\*RI = VF- 5MS, RI identifikacija prema literaturi (Adams, 2007) i/ili prema našoj bazi podataka; MS = identificirani spojevi prema NIST02 i Wiley 7 bazi podataka; S = identifikacija pomoću referentnih spojeva, - = nije pronađeno.



**Slika 16.** Maseni udjeli (w/w) zastupljenih skupina spojeva u eteričnom ulju vrste *Salvia bertolonii* Vis.

#### 4.1.4. Sastav eteričnog ulja vrste *Salvia verticillata* L.

Pomoću GC/MS analize koja je korištena u ovom radu kod vrste *Salvia verticillata* L. identificirana su dvadeset i četiri spoja koji predstavljaju 91.8 % cjelokupnog ulja s postotkom ulja u 80 g suhog materijala 0.09 % (Tablica 4 i Prilog – Graf 4).

Eterično ulje vrste *Salvia verticillata* L. sastoji se od: monoterpenkih ugljikovodika (5.7 %), oksigeniranih monoterpena (10.5 %), seskviterpenkih ugljikovodika (57.6 %), oksigeniranih seskviterpena (18 %) (Prilog – Graf 4).

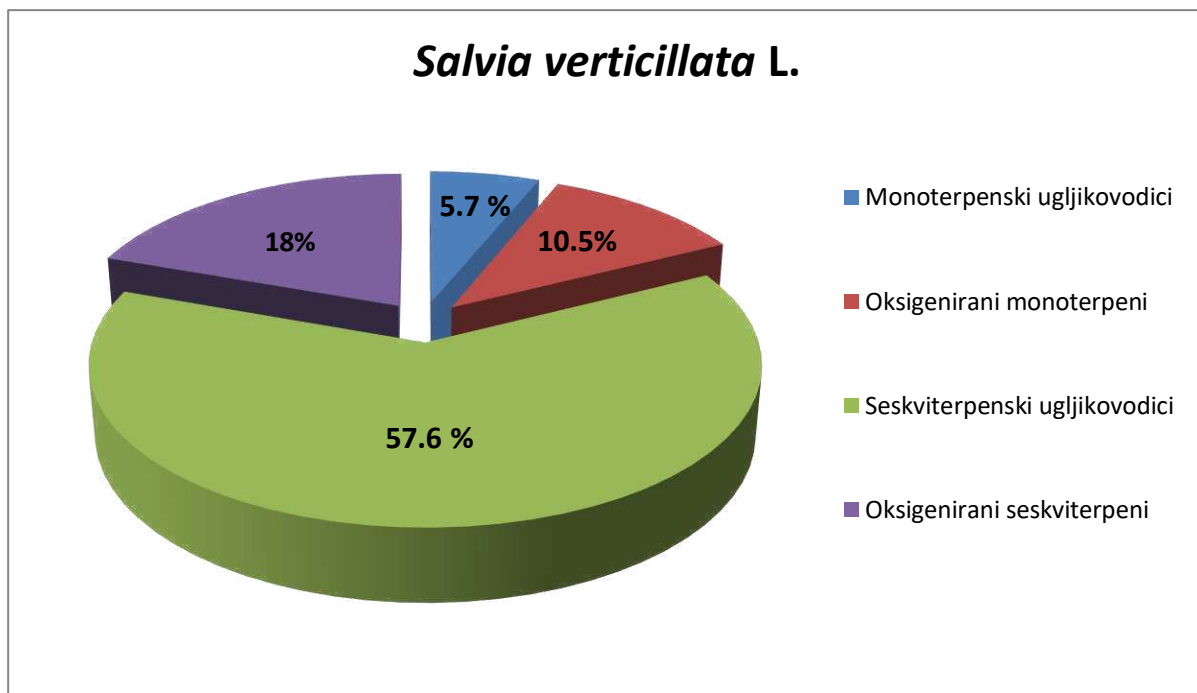
Glavni sastojak monoterpenkih ugljikovodika je  $\delta$ -3-karen (2.8 %), oksigeniranih monoterpena linalol (3.2 %), seskviterpenkih ugljikovodika E-kariofilen (37.6 %) i oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (12.6 %).

**Tablica 4.\*** Fitokemijski sastav (%) eteričnog ulja vrste *Salvia verticillata* L. iskorištenje 0.09 %

KOMPONENTE	RI (retencijski indeks na koloni)	%	IDENTIFIKACIJA
<b>monoterpenki ugljikovodici</b>		<b>5.7</b>	
$\alpha$ -pinen	935	0.3	RI, MS
mircen	988	0.9	RI, MS
$\delta$ -3-karen	1008	2.8	RI, MS
$\beta$ -felandren	1025	1.7	RI, MS
<b>oksigenirani monoterpeni</b>		<b>10.5</b>	
linalol	1095	3.2	RI, MS
<i>allo</i> -ocimen	1128	0.9	RI, MS
<i>cis</i> -verbenol	1137	1.8	RI, MS
kamfor	1143	1.5	RI, MS

borneol	1165	0.9	RI, MS
$\alpha$ -terpineol	1184	1.7	RI, MS
linalol acetat	1254	0.5	RI, MS
<b>seskviterpenski ugljikovodici</b>		<b>57.6</b>	
$\alpha$ -kubeben	1345	1.1	RI, MS
E-kariofilen	1417	37.6	RI, MS, S
$\beta$ -kopaen	1430	1.9	RI, MS
aromadendren	1439	2.2	RI, MS
$\beta$ -farnezen	1454	0.6	RI, MS
germakren D	1484	10.1	RI, MS, S
viridifloren	1496	0.9	RI, MS
biciklogermakren	1500	2.6	RI, MS
$\delta$ -kadinen	1522	0.6	RI, MS
<b>oksigenirani seskviterpeni</b>		<b>18</b>	
spatulenol	1578	1.6	RI, MS
kariofilen oksid	1582	12.6	RI, MS, S
$\alpha$ -kadinol	1655	2.9	RI, MS
$\alpha$ -bisabolol	1688	0.9	RI, MS
<b>ukupno identificirano (%)</b>		<b>91.8</b>	

\*RI = VF- 5MS, RI identifikacija prema literaturi (Adams, 2007) i/ili prema našoj bazi podataka; MS = identificirani spojevi prema NIST02 i Wiley 7 bazi podataka; S = identifikacija pomoću referentnih spojeva, - = nije pronađeno.



**Slika 18.** Maseni udjeli (w/w) zastupljenih skupina spojeva u eteričnom ulju vrste *Salvia verticillata* L.

## 4.2. Sastavi hidrolata

### 4.2.1. Sastav hidrolata ljekovite kadulje *Salvia officinalis* L.

Pomoću GC/MS analize u hidrolatu vrste *Salvia officinalis* L. identificirano je šest spojeva koji predstavljaju 59.8 % cjelokupnog hidrolata (Tablica 5 i Prilog – Graf 5).

Hidrolat vrste *Salvia officinalis* L. sastoji se od: monoterpenih ugljikovodika (3.9 %) i oksigeniranih monoterpena (55.9 %) (Prilog – Graf 5).

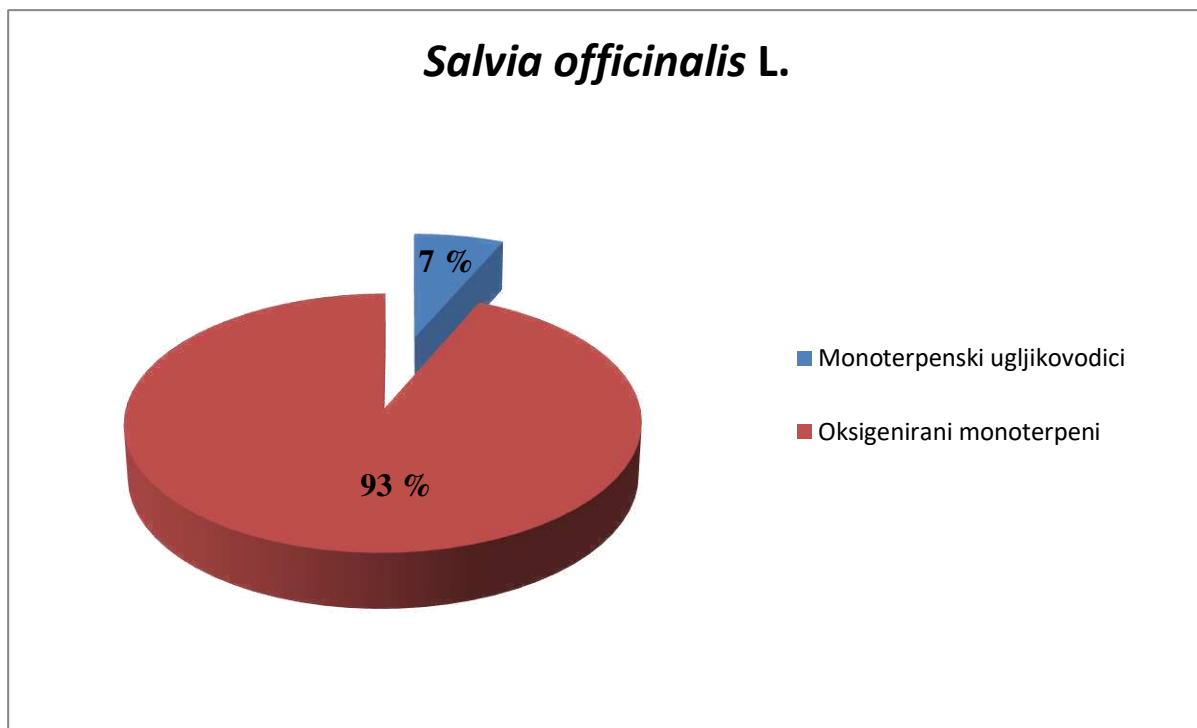
Glavni sastojak monoterpenih ugljikovodika je  $\alpha$ -pinen (3.9 %), a oksigeniranih monoterpena *cis* – tujon (38.3 %).

**Tablica 5.\*** Fitokemijski sastav (%) hidrolata vrste *Salvia officinalis* L.

KOMPONENTE	RI (retencijski indeks na koloni)	%	IDENTIFIKACIJA
<b>monoterpeni ugljikovodici</b>		<b>3.9</b>	
$\alpha$ -pinen	935	3.9	RI, MS, S
<b>oksigenirani monoterpeni</b>		<b>55.9</b>	
1,8 cineol	1026	7.4	RI, MS
<i>cis</i> -tujon	1105	38.3	RI, MS
<i>allo</i> -ocimen	1128	0.3	RI, MS
kamfor	1143	7.1	RI, MS
borneol	1165	2.8	RI, MS
<b>ukupno identificirano</b>		<b>59.8</b>	

\*RI = VF- 5MS, RI identifikacija prema literaturi (Adams, 2007) i/ili prema našoj bazi podataka; MS = identificirani spojevi prema NIST02 i Wiley 7 bazi podataka; S = identifikacija pomoću referentnih spojeva, - = nije pronađeno.





**Slika 19.** Maseni udjeli (w/w) zastupljenih skupina spojeva u hidrolatu vrste *Salvia officinalis* L.

#### 4.2.2. Sastav hidrolata vrste *Salvia sclarea* L.

Pomoću GC/MS analize u hidrolatu vrste *Salvia sclarea* L. identificirano je pet spojeva koji predstavljaju 80.3 % cjelokupnog hidrolata (Tablica 6 i Prilog – Graf 6).

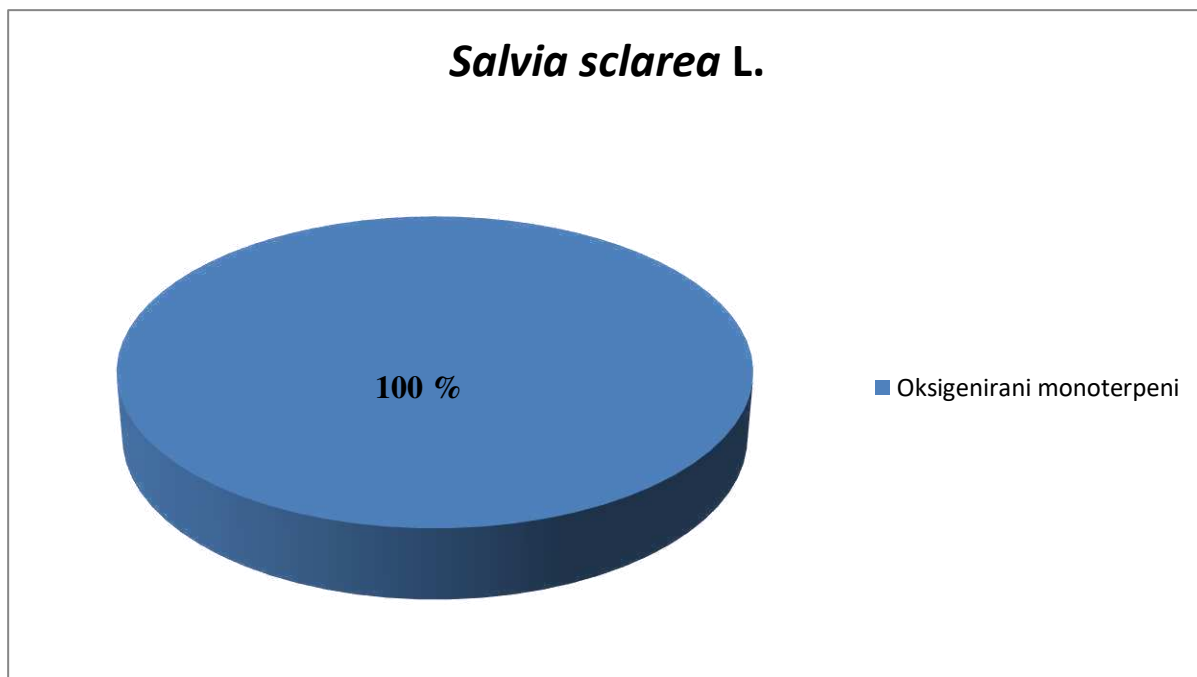
Hidrolat vrste *Salvia sclarea* L. sastoji se od: oksigeniranih monoterpena (80.3 %) (Prilog – Graf 6)

Glavni sastojak oksigeniranih monoterpena je kamfor (26.3 %).

**Tablica 6.\*** Fitokemijski sastav (%) hidrolata vrste *Salvia sclarea* L.

KOMPONENTE	RI	%	IDENTIFIKACIJA
<b>oksigenirani monoterpeni</b>			
linalol	1095	17.9	RI, MS
kamfor	1143	26.3	RI, MS
$\alpha$ -terpineol	1184	21.2	RI, MS
linalol acetat	1254	11.7	RI, MS
kravakrol	1298	3.2	RI, MS, S
<b>ukupno identificirano</b>		<b>80.3</b>	

\*RI = VF- 5MS, RI identifikacija prema literaturi (Adams, 2007) i/ili prema našoj bazi podataka; MS = identificirani spojevi prema NIST02 i Wiley 7 bazi podataka; S = identifikacija pomoću referentnih spojeva, - = nije pronađeno.



**Slika 20.** Maseni udjeli (w/w) zastupljenih skupina spojeva u hidrolatu vrste *Salvia sclarea* L.

#### 4.2.3. Sastav hidrolata vrste *Salvia bertolonii* Vis.

Pomoću GC/MS analize u hidrolatu vrste *Salvia bertolonii* Vis. identificirano je šest spojeva koji predstavljaju 74.4 % cjelokupnog hidrolata (Tablica 7 i Prilog – Graf 7).

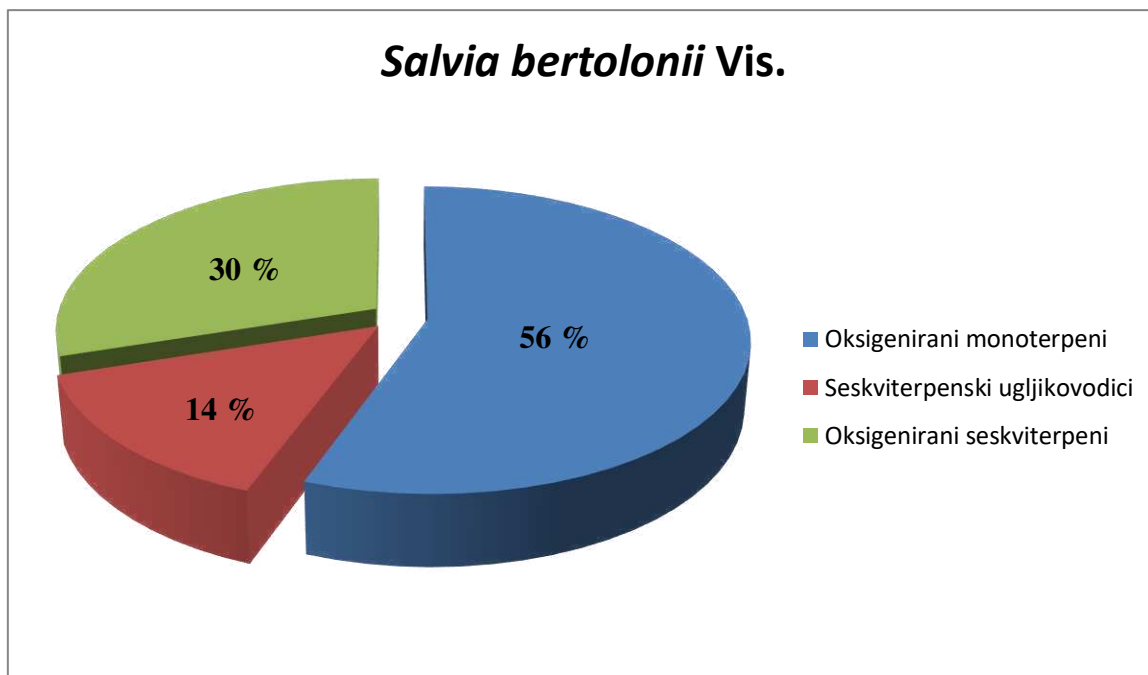
Hidrolat vrste *Salvia bertolonii* Vis. sastoji se od: oksigeniranih monoterpena (41.4 %) seskviterpenskih ugljikovodika (10.7 %) i oksigeniranih seskviterpena (22.3 %). (Prilog – Graf 7).

Glavni sastojak oksigeniranih monoterpena je bornil acetat (36.1 %), seskviterpenskih ugljikovodika je E-kariofilen (7.2 %) te oksigeniranih seskviterpena je kariofilen oksid (22.3 %).

**Tablica 7.\*** Fitokemijski sastav (%) hidrolata vrste *Salvia bertolonii* Vis.

KOMPONENTE	RI	%	IDENTIFIKACIJA
<b>oksigenirani monoterpeni</b>		<b>41.4</b>	
borneol	1165	5.3	RI, MS
bornil acetat	1287	36.1	RI, MS
<b>seskviterpenski ugljikovodici</b>		<b>10.7</b>	
E-kariofilen	1417	7.2	RI, MS, S
aomadendren	1439	2.4	RI, MS
germakren D	1484	1.1	RI, MS, S
<b>oksigenirani seskviterpeni</b>		<b>22.3</b>	
kariofilen oksid	1582	22.3	RI, MS, S
<b>ukupno identificirano (%)</b>		<b>74.4</b>	

\*RI = VF- 5MS, RI identifikacija prema literaturi (Adams, 2007) i/ili prema našoj bazi podataka; MS = identificirani spojevi prema NIST02 i Wiley 7 bazi podataka; S = identifikacija pomoću referentnih spojeva, - = nije pronađeno.



**Slika 21.** Maseni udjeli (w/w) zastupljenih skupina spojeva u hidrolatu vrste *Salvia bertolonii* Vis.

#### 4.2.4 Sastav hidrolata vrste *Salvia verticillata* L.

Pomoću GC/MS analize u hidrolatu vrste *Salvia verticillata* L. identificirano je pet spojeva koji predstavljaju 60.8 % cjelokupnog hidrolata (Tablica 8 i Prilog – Graf 8).

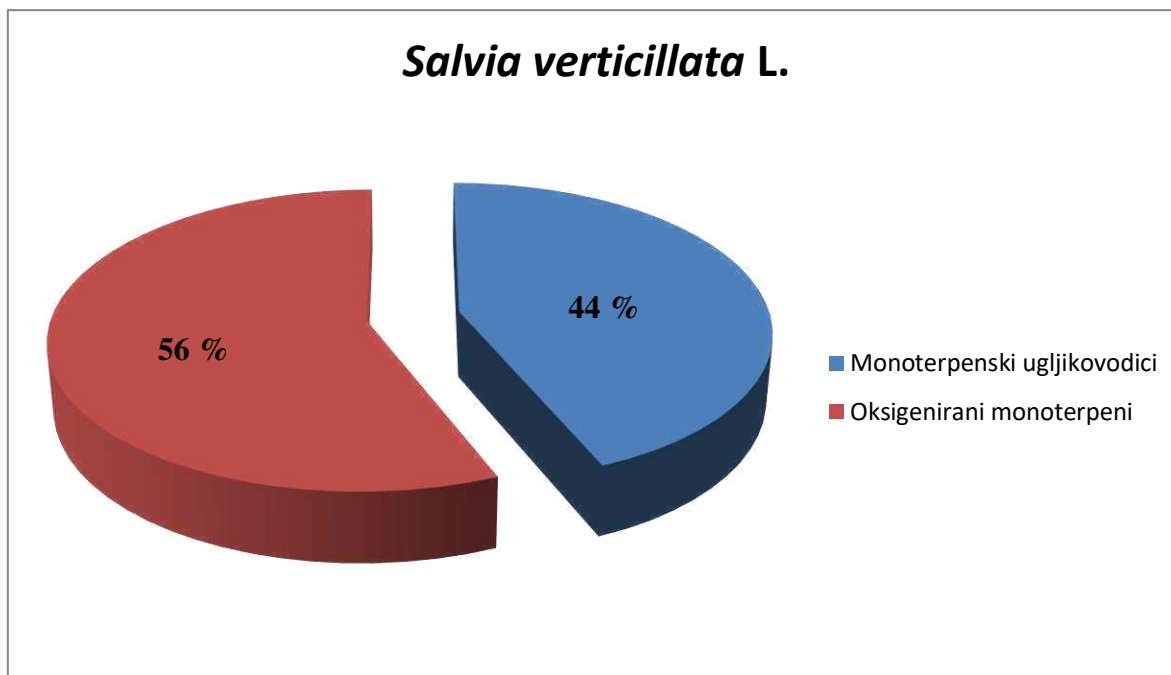
Hidrolat vrste *Salvia verticillata* L. sastoji se od: monoterpenkih ugljikovodika (26.6 %) i oksigeniranih monoterpena (34.2 %) (Prilog – Graf 8).

Glavni sastojak monoterpenkih ugljikovodika je  $\beta$ -felandren (15.2 %), a oksigeniranih monoterpena linalol (34.2 %).

**Tablica 8.\*** Fitokemijski sastav (%) hidrolata vrste *Salvia verticillata* L.

KOMPONENTE	RI	%	IDENTIFIKACIJA
<b>monoterpenki ugljikovodici</b>		<b>26.6</b>	
$\alpha$ -pinen	935	8.6	RI, MS
$\delta$ -3-karen	1008	2.8	RI, MS
$\beta$ -felandren	1025	15.2	RI, MS
<b>oksigenirani monoterpeni</b>		<b>34.2</b>	
linalol	1095	34.2	RI, MS
<b>ukupno identificirano (%)</b>		<b>60.8</b>	

\*RI = VF- 5MS, RI identifikacija prema literaturi (Adams, 2007) i/ili prema našoj bazi podataka; MS = identificirani spojevi prema NIST02 i Wiley 7 bazi podataka; S = identifikacija pomoću referentnih spojeva, - = nije pronađeno.



**Slika 22.** Maseni udjeli (w/w) zastupljenih skupina spojeva u hidrolatu vrste *Salvia verticillata* L.





U ovom radu istraživane su četiri vrste biljaka roda *Salvia* koje pripadaju porodici Lamiaceae (usnače). Sve su sakupljene u Splitsko – dalmatinskoj županiji 2018. godine, ali na različitim lokacijama. Karakterizira ih aromatičan miris koji potječe od raznih spojeva koji se nalaze u sastavu njihovih eteričnih ulja. Riječ je o vrstama *Salvia officinalis* L. (ljekovita kadulja), *Salvia sclarea* L. (muškatna kadulja), *Salvia bertolonii* Vis. (bertolonijeva kadulja) te *Salvia verticillata* L. (pršljenasta kadulja).

Prema ranijim objavljenim podacima, od 50 vrsta roda *Salvia* samo nekoliko njih (*S. officinalis*, *S. grandiflora*, *S. triloba* i *S. sclarea*) sadrži značajnu količinu eteričnog ulja (27,28).

Eterična ulja izolirana su iz biljnog materijala vodenom destilacijom po Clevenger-u. Izolirana ulja su odvojena od hidrolata te im je određen sastav vezanom tehnikom plinska kromatografija - masena spektrometrija, GC-MS (eng. Gas Chromatography–Mass spectrometry). GC – MS se smatra zlatnim standardom za identifikaciju spojeva prisutnih u eteričnim uljima zbog svojih prednosti, a to su visoka osjetljivost, preciznost, selektivnost i mala količina uzoraka. Postupak analize objedinjuje plinsku kromatografiju (separacija i kvantifikacija) i spektrometriju masa (kvalitativno određivanje i analiza pojedinačnih sastojaka). Prolaskom uzorka kroz kolonu molekule smjese se razdvajaju zbog različitih kemijskih svojstava, odnosno afiniteta prema stacionarnoj fazi. Molekule trebaju različito vrijeme (retencijsko vrijeme, vrijeme zadržavanja) za izlazak iz plinskog kromatografa što masenom spektrometru omogućuje da ionizirane molekule "hvata" i detektira pojedinačno. Detektor na kraju plinskog kromatografa mjeri signal razdvojenih tvari na kraju kolone. Na osi apscisa na dobivenom kromatogramu nalazi se vrijeme prolaska nekog spoja kroz kolonu, a na osi ordinata signal u obliku vrška koji je proporcionalan koncentraciji određene tvari.

Na osi apscisa na grafičkom prikazu spektrometra masa označava se omjer mase i naboja ( $m/z$ ) karakterističan za pojedinu kemijsku skupinu, dok su na ordinati njihovi relativni intenziteti. Omjer  $m/z$  te omjeri visina pika na osi y moraju se poklopiti ako se radi o istom spoju. Primjenom računalnih baza uspoređuju se spektri masa i postotak slaganja te određuje struktura spoja. Kao i sve metode analize tako i GC – MS ima svoje nedostatke, a jedan od njih je razgradnja termolabilnih spojeva prilikom prolaska kroz kolonu zbog visoke temperature injektora. U ovoj metodi koriste se tvari koje se mogu prevesti u plinovito stanje pri temperaturama nižim od 400° C, a da se pri tom ne raspadnu (29,30).

GC/MS analizom korištenom u ovom radu kod vrste *Salvia officinalis* L. identificirana su 32 spoja koji predstavljaju 85.4 % cjelokupnog ulja. Ista metoda analize korištena je i za preostale vrste *Salvia sclarea* L., *Salvia bertolonii* Vis. i *Salvia verticillata* L. U eteričnom ulju vrste *Salvia sclarea* L. identificirana su 24 spoja koji predstavljaju 80.9 % cjelokupnog ulja, u eteričnom ulju vrste *Salvia bertolonii* Vis. identificirano je 20 spojeva koji predstavljaju 87.4 % cjelokupnog ulja, dok su u eteričnom ulju vrste *Salvia verticillata* L. identificirana 24 spoja koja predstavljaju 91.8 % cjelokupnog ulja. Kako se razlikuje broj identificiranih spojeva u eteričnim uljima istraživanih vrsta, tako postoje i razlike u iskorištenju odnosno masi dobivenog ulja te razlike u samom sastavu eteričnih ulja.

Kod vrste *Salvia officinalis* L. postotak eteričnog ulja u 100 g suhog materijala iznosi 0.61 %, kod vrste *Salvia sclarea* L. postotak eteričnog ulja u 100 g suhog materijala iznosi 0.14 %, kod vrste *Salvia bertolonii* Vis. postotak eteričnog ulja u 80 g suhog materijala iznosi 0.06 %, dok je kod vrste *Salvia verticillata* L. postotak eteričnog ulja u 80 g suhog materijala 0.09 %.

Eterična ulja istraživanih vrsta sadrže iste skupine spojeva, iznimka je eterično ulje vrste *Salvia bertolonii* Vis. kod koje je osim monoterpenkih ugljikovodika, oksigeniranih monoterpena, seskviterpenkih ugljikovodika i oksigeniranih seskviterpena identificiran i jedan ugljikov spoj, kojeg nema u preostale tri vrste. Dobivena eterična ulja razlikuju se u količini skupina spojeva prisutnih u ulju kao i u predstavnicima tih skupina kemijskih spojeva. Sastav i kvaliteta eteričnog ulja ovisi o starosti i podvrsti biljke, organu biljke koji sintetizira ulje, uvjetima okoliša (klima, tlo, vegetacija) te načinu ekstrakcije ulja.

Eterično ulje vrste *Salvia officinalis* L. sastoji se od: monoterpenkih ugljikovodika (29.8 %), oksigeniranih monoterpena (35.2 %), seskviterpenkih ugljikovodika (17.7 %) i oksigeniranih seskviterpena (2.7 %). Glavni sastojak monoterpenkih ugljikovodika je  $\alpha$ -pinen (14.5 %), oksigeniranih monoterpena je kamfor (23.6 %), seskviterpenkih ugljikovodika je viridifloren (9.7 %) i oksigeniranih seskviterpena je kariofilen oksid (2.4 %) (Tablica 1 i Prilog – Graf 1).

Eterično ulje vrste *Salvia sclarea* L. sastoji se od: monoterpenkih ugljikovodika (7.3 %), oksigeniranih monoterpena (55 %), seskviterpenkih ugljikovodika (13.7 %) i oksigeniranih seskviterpena (4.9 %) (Slika). Glavni sastojak monoterpenkih ugljikovodika je terpinolen (2.4 %), oksigeniranih monoterpena linalol (35.2 %), seskviterpenkih

ugljikovodika germakren D (7.6 %) i oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (2.7 %) (Tablica 2 i Prilog – Graf 2).

Eterično ulje vrste *Salvia bertolonii* Vis. sastoji se od: monoterpenkih ugljikovodika (2.1 %), oksigeniranih monoterpena (3.4 %), seskviterpenkih ugljikovodika (51.1 %), oksigeniranih seskviterpena (27.7 %) i ugljikovih spojeva (8.6 %). Glavni sastojak monoterpenkih ugljikovodika je terpinolen (1.2 %), oksigeniranih monoterpena  $\alpha$ -terpineol (0.9 %), seskviterpenkih ugljikovodika E-kariofilen (21.8 %), oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (27.4 %) i ugljikovih spojeva 6,10,14-trimetil-2-pentadekan (8.6 %) (Tablica 3 i Prilog – Graf 3).

Eterično ulje vrste *Salvia verticillata* L. sastoji se od: monoterpenkih ugljikovodika (5.7 %), oksigeniranih monoterpena (10.5 %), seskviterpenkih ugljikovodika (57.6 %), oksigeniranih seskviterpena (18 %) (Slika). Glavni sastojak monoterpenkih ugljikovodika je  $\delta$ -3-karen (2.8 %), oksigeniranih monoterpena linalol (3.2 %), seskviterpenkih ugljikovodika E-kariofilen (37.6 %) i oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (12.6 %) (Tablica 4 i Prilog – Graf 4).

Osim eteričnih ulja izdvojili smo i hidrolate istraživanih vrsta kojima je također određen sastav pomoću GC – MS (bez cijepanja prilikom injektiranja uzorka). Hidrolati se smatraju nusproduktima destilacije prilikom izdvajanja eteričnih ulja iz biljnog materijala (31). Hidrolati su vodena faza, sastoje se uglavnom od vode a sadrže i male količine hlapljivih aromatičnih spojeva za razliku od eteričnih ulja koja su visoko koncentrirana (32), što pokazuju i naši rezultati kad uspoređujemo sastav eteričnog ulja i hidrolata iste vrste. Dokazano je da hidrolati sadrže polarnije spojeve odnosno spojeve topljivije u vodi u odnosu na eterična ulja koja obiluju nepolarnim spojevima (32,33).

Uspoređujući sastav eteričnog ulja sa sastavom hidrolata istraživanih vrsta uočavamo veliku razliku u vrsti i količini identificiranih spojeva. Tako su u eteričnom ulju vrste *Salvia officinalis* L. identificirana 32 spoja koji predstavljaju 85.4 % cjelokupnog ulja, dok je u hidrolatu iste vrste identificirano 6 spojeva koji predstavljaju 59.8 % cjelokupnog hidrolata. Eterično ulje vrste *Salvia officinalis* L. sastoji se od: monoterpenkih ugljikovodika (29.8 %), oksigeniranih monoterpena (35.2 %), seskviterpenkih ugljikovodika (17.7 %) i oksigeniranih seskviterpena (2.7 %). Glavni sastojak monoterpenkih ugljikovodika je  $\alpha$ -pinen (14.5 %), oksigeniranih monoterpena je kamfor (23.6 %), seskviterpenkih ugljikovodika je viridifloren (9.7 %) i oksigeniranih seskviterpena je kariofilen oksid (2.4 %) (Tablica 1 i Prilog – Graf 1).

Hidrolat vrste *Salvia officinalis* L. sastoji se od: monoterpenkih ugljikovodika (3.9 %) i oksigeniranih monoterpena (55.9 %).

Glavni sastojak monoterpenkih ugljikovodika je  $\alpha$ -pinen (3.9 %), a oksigeniranih monoterpena cis – tujon (38.3 %) (Tablica 5 i Prilog – Graf 5).

U eteričnom ulju vrste *Salvia sclarea* L. identificirana su 24 spoja koji predstavljaju 80.9 % cjelokupnog ulja, dok je u hidrolatu identificirano 5 spojeva koji predstavljaju 80.3 % cjelokupnog hidrolata. Eterično ulje vrste *Salvia sclarea* L. sastoji se od: monoterpenkih ugljikovodika (7.3 %), oksigeniranih monoterpena (55 %), seskviterpenkih ugljikovodika (13.7 %) i oksigeniranih seskviterpena (4.9 %). Glavni sastojak monoterpenkih ugljikovodika je terpinolen (2.4 %), oksigeniranih monoterpena linalol (35.2 %), seskviterpenkih ugljikovodika germakren D (7.6 %) i oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (2.7 %) (Tablica 2 i Prilog – Graf 6)

Hidrolat vrste *Salvia sclarea* L. sastoji se od: oksigeniranih monoterpena (80.3 %) Glavni sastojak oksigeniranih monoterpena je kamfor (26.3 %) (Tablica 6 i Prilog – Graf 6).

U eteričnom ulju vrste *Salvia bertolonii* Vis. identificirano je 20 spojeva koji predstavljaju 87.4 % cjelokupnog ulja dok je u hidrolatu identificirano je 6 spojeva koji predstavljaju 74.4 % cjelokupnog hidrolata. Eterično ulje vrste *Salvia bertolonii* Vis. sastoji se od: monoterpenkih ugljikovodika (2.1 %), oksigeniranih monoterpena (3.4 %), seskviterpenkih ugljikovodika (51.1 %), oksigeniranih seskviterpena (27.7 %) i ugljikovih spojeva (8.6 %). Glavni sastojak monoterpenkih ugljikovodika je terpinolen (1.2 %), oksigeniranih monoterpena  $\alpha$  -terpineol (0.9 %), seskviterpenkih ugljikovodika E-kariofilen (21.8 %), oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (27.4 %) i ugljikovih spojeva 6,10,14-trimetil-2-pentadekan (8.6 %) (Tablica 3 i Prilog – Graf 3).

Hidrolat vrste *Salvia bertolonii* Vis. sastoji se od: oksigeniranih monoterpena (41.4 %) seskviterpenkih ugljikovodika (10.7 %) i oksigeniranih seskviterpena (22.3 %). Glavni sastojak oksigeniranih monoterpena je bornil acetat (36.1 %), seskviterpenkih ugljikovodika je E-kariofilen (7.2 %) te oksigeniranih seskviterpena je kariofilen oksid (22.3 %) (Tablica 7 i Prilog – Graf 7).

U eteričnom ulju vrste *Salvia verticillata* L. identificirana su 24 spoja koja predstavljaju 91.8 % cjelokupnog ulja dok je u hidrolatu identificirano je 5 spojeva koji predstavljaju 60.8 % cjelokupnog hidrolata. Eterično ulje vrste *Salvia verticillata* L. sastoji se

od: monoterpenih ugljikovodika (5.7%), oksigeniranih monoterpena (10.5%), seskviterpenih ugljikovodika (57.6%), oksigeniranih seskviterpena (18%).

Glavni sastojak monoterpenih ugljikovodika je  $\delta$ -3-karen (2.8 %), oksigeniranih monoterpena linalol (3.2 %), seskviterpenih ugljikovodika E-kariofilen (37.6 %) i oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (12.6 %) (Tablica 4 i Prilog – Graf 4).

Hidrolat vrste *Salvia verticillata* L. sastoji se od: monoterpenih ugljikovodika (26.6 %) i oksigeniranih monoterpena (34.2 %). Glavni sastojak monoterpenih ugljikovodika je  $\beta$ -felandren (15.2 %), a oksigeniranih monoterpena linalol (34.2 %) (Tablica 8 i Prilog – Graf 8).

Najzastupljeniji spoj u našem uzorku eteričnog ulja vrste *Salvia officinalis* L. i uzorku hidrolata vrste *Salvia sclarea* L. je kamfor što se jasno vidi na dobivenim kromatogramima gdje najveći pik predstavlja spoj kamfor (Prilog – Graf 1 i Prilog – Graf 6).

Kamfor (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O), keton iz skupine bicikličkih monoterpena, ima dugogodišnju povijest opsežne i raznovrsne primjene na Dalekom Istoku: Kinezi su ga koristili kao sredstvo za poticanje cirkulacije (rubefacijens) i kao analeptik, dok se u Japanu koristio pri izradi baklji i u malim količinama pri izradi vatrometa. Korišten je kao fumigant tijekom epidemije kuge koja je zahvatila Europu u 14. stoljeću (tkz. Black Death), te tijekom epidemije velikih boginja i kolere. U Indiji se kamfor obično spaljuje u hramovima tijekom vjerskih rituala, zbog toga što njegove pare ne iritiraju oči (34). Kamfor je spoj koji pokazuje biološku aktivnost, ima dokazan antimikrobni i antivirusni učinak (35, 36, 37, 38, 39). Brojna istraživanja su pokazala da eterična ulja nekoliko biljnih vrsta koja sadrže kamfor kao glavnu komponentu, pokazuju antimikrobnu aktivnost (34). Kamfor je čest sastojak lokalnih, topikalnih analgetika i rubefacijensa koji se koriste za ublažavanje blage boli i bolova u mišićima (34). Uglavnom se koristi sintetički kamfor koji dolazi u obliku racemata, dok se rijetko primjenjuje prirodni kamfor iz kamforovca (*Cinnamomu camphora* (L.) J.Presl). Nakon apliciranja na kožu, kamfor izaziva osjećaj hlađenja. Kao i mentol, kamfor se veže na TRPM-8, ali na drukčije vezno mjesto ili ga drukčije aktivira (40). Izazvana hladnoća je slabija nego nakon primjene mentola, no dovoljna za postizanje analgetskog učinka. Kamfor aktivira i TRPV-3 receptor putem kojeg se stvara osjećaj topline. Kamfor dakle, izaziva kombinaciju hlađenja i grijanja te uzrokuje vazodilataciju (širenje krvnih žila) na mjestu aplikacije. Zbog djelovanja na ova dva receptora popularan je sastojak analgetičkih pripravaka (41). Kamfor je pokazao antitusički učinak tj. suprimira refleks suhog kašlja (42).

Koristi se kao repelent odnosno sredstvo za zaštitu od kukaca, a dokazana je i toksičnost kamfora (43). Unošenje 3,5 g kamfora u organizam može uzrokovati smrt, dok već 2 g uzrokuje toksične učinke kod odraslih kao što su kongestija gastrointestinalnog sustava, bubrega i mozga; zabilježen je i kolaps cirkulacije djeteta nakon primjene male doze u nosnice (44). Kod ljudi, karakteristični simptomi trovanja kamforom su mučnina, povraćanje, glavobolja, vrtoglavica, tremor i trzanje mišića, konvulzije i delirij ovisno o dozi. Predoziranje u konačnici uzrokuje komu i smrt (45, 46, 47).

Linalol ( $C_{10}H_{18}O$ ) je najzastupljeniji spoj u našem uzorku eteričnog ulja vrste *Salvia sclarea* L. i hidrolata vrste *Salvia verticillata* L. što prikazuju dobiveni kromatogrami na kojima se linalol vidi kao najveći pik (Prilog – Graf 2 i Prilog – Graf 8). Linalol djeluje kao antioksidans. Sprječava nastajanje slobodnih radikala (reaktivnih kisikovih spojeva, ROS) u stanicama pod utjecajem UV-B zračenja, te posljedično sprječava oštećenja DNA, oksidativni stres, upalu i promjene ljudskih stanica kože (48). Dokazano je da linalol dodan u eterična ulja nekih biljnih vrsta povećava njihov antimikrobni učinak, pa tako aditivno povećava antimikrobnu aktivnost eteričnog ulja vrste *Thymus vulgaris* L. protiv *Pseudomonas aeruginosa* (49). Rezultati istraživanja pokazuju da (-) - linalol ima neuroprotektivne učinke protiv OGD / R-inducirane neuronske ozljede, što može biti posljedica njegovih antioksidacijskih i protuupalnih aktivnosti (50).

$\beta$  – kariofilen oksid ( $C_{15}H_{24}O$ ) je najzastupljeniji spoj u našem uzorku eteričnog ulja vrste *Salvia bertolonii* Vis., dok je (E) –  $\beta$  – kariofilen ( $C_{15}H_{24}$ ) najzastupljeniji spoj u uzorku eteričnog ulja vrste *Salvia verticillata* L. što se vidi na dobivenim kromatogramima (Prilog – Graf 3 i Prilog – Graf 4).  $\beta$  – kariofilen (BCP) je biljni spoj iz skupine bicikličkih seskviterpena. U prirodi se uglavnom javlja kao trans – kariofilen ((E) -BCP) pomiješan s malim količinama njegovih izomera, (Z) –  $\beta$  – kariofilena i  $\alpha$  – humulena ( $\alpha$ -kariofilen) te kao njegov oksidacijski derivat  $\beta$  – kariofililen oksid (BCPO). U znanstvenoj literaturi,  $\beta$  – kariofilen (BCP) uglavnom označava (E) –BCP ili prirodnu smjesu izomera BCP.  $\beta$  – kariofilen (BCP) i  $\beta$  – kariofilen oksid (BCPO) imaju snažan miris te se koriste kao kozmetički i prehrambeni aditivi. Ove dvije prirodne tvari odobrene su kao arome od strane Agencije za hranu i lijekove (FDA) i Europske agencije za sigurnost hrane (EFSA). Oba seskviterpena pokazala su citotoksični učinak protiv nekoliko tipova stanica raka. Unatoč brojnim izvješćima o antiproliferativnim i citotoksičnim svojstvima BCP (O) prema brojnim staničnim linijama raka, postoji samo ograničen broj podataka koji podupire antitumorsku učinkovitost ovih spojeva u životinjskim modelima (51). Djeluju kao nesteroidna protuupalna

sredstva (52). Kao odgovor na stimulaciju boli, BCP i BCPO pokazuju različite mehanizme djelovanja. Analgetski učinak  $\beta$  – kariofilena (BCP) dobiven je preko endokanabinoidnog sustava (ECS). BCP se veže na periferni kanabinoidni receptor tipa 2 (CB2) koji dovodi do otpuštanja  $\beta$ -endorfina iz keratinocita i aktivacije opioidnih receptora. Nasuprot tome  $\beta$  – kariofilen oksid analgetski učinak postiže inhibicijom središnjih receptora boli. Oba spoja inhibiraju oslobađanje medijatora upale (51). Oni djeluju tako da blokiraju sintezu prostaglandina inhibiranjem ciklooksigenaze, koja pretvara arahidonsku kiselinu u cikličke endoperokside tj. prekursore prostaglandina (52).

*Cis* – tujon ( $C_{10}H_{16}O$ ) je najzastupljeniji spoj u uzorku hidrolata vrste *Salvia officinalis* L. što se vidi na dobivenom kromatogramu gdje *cis* – tujon predstavlja najveći pik (Prilog – Graf 5). *Cis* – tujon je prirodni spoj iz skupine monoterpenskih ketona, a uglavnom se nalazi u pelinu i kadulji. Studije su pokazale da ima različite farmakološke učinke kao što su antitumorski, analgetski i insekticidni (53). Istraživanja pokazuju da tujon može inhibirati metastazu pluća B16F-10 stanica inhibiranjem proliferacije tumora, adhezije i invazije, kao i regulacijom ekspresije MMP, VEGF, ERK-1, ERK-2, TIMP, nm23 i razine proupalnih citokina i IL-2 u metastazirajućim životinjama.

Bornil acetat ( $C_{12}H_{20}O_2$ ) ,ester borneola i acetatne kiseline, je najzastupljeniji spoj u uzorku hidrolata vrste *Salvia bertolonii* Vis. što se vidi na kromatogramu gdje predstavlja najveći pik (Prilog – Graf 7). Bornil acetat i nezukol koji su frakcionirani iz eteričnog ulja vrste *Cryptomeria japonica* pokazuju visoku sposobnost izbjeljivanja kao i antioksidativnu aktivnosti, stoga imaju potencijal primjene u kozmetičkim sredstvima (54). Nedavna studija pokazala je da bronil acetat snižava proizvodnju LPS-induciranih proupalnih citokina kao što su TNF-a, IL-1 $\beta$  i IL-6 7 što upućuje na moguće terapijske potencijale kod pacijenata sa osteoartritisom (55).

U svim izolatima, postotnim udjelom dominira tek nekoliko komponenti, a poznato je kako za različite biološke aktivnosti hlapljivih spojeva važnu ulogu mogu imati i komponente s manjim udjelom. Za farmakološku primjenu važno je često i pravilno uzorkovanje, te obavljanje analiza izolata u svakom razdoblju sakupljanja biljnog materijala.

## **6. ZAKLJUČAK**



Rezultati ovog istraživanja ukazuju na razlike u kvalitativnom i kvantitativnom sastavu eteričnih ulja između četiri vrste roda *Salvia*, kao i da postoje razlike u sastavu eteričnog ulja i hidrolata iste vrste. Biljne vrste korištene u istraživanju pripadaju rodu *Salvia*, sabrane su 2018. godine na različitim područjima Splitsko – dalmatinske županije, Republika Hrvatska. Riječ je o vrstama *Salvia officinalis* L., *Salvia sclarea* L., *Salvia bertolonii* Vis. i *Salvia verticillata* L. Utvrđena je međuvrsna varijabilnost u količini i sastavu eteričnih ulja, isto tako su utvrđene značajne razlike u sastavu eteričnog ulja i hidrolata iste vrste što je ujedno bio i cilj ovog istraživanja.

Pomoću GC/MS analize koja je korištena u ovom radu kod vrste *Salvia officinalis* L. identificirana su trideset i dva spoja koji predstavljaju 85.4 % cjelokupnog ulja s postotkom ulja u 100 g suhog materijala 0.61 %. Eterično ulje vrste *Salvia officinalis* L. sastoji se od: monoterpenskih ugljikovodika (29.8 %), oksigeniranih monoterpena (35.2 %), seskviterpenskih ugljikovodika (17.7 %) i oksigeniranih seskviterpena (2.7 %). Glavni sastojak monoterpenskih ugljikovodika je  $\alpha$ -Pinen (14.5 %), oksigeniranih monoterpena kamfor (23.6 %), seskviterpenskih ugljikovodika viridifloren (9.7 %) i oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (2.4 %).

GC/MS analizom u hidrolatu vrste *Salvia officinalis* L. identificirano je šest spojeva koji predstavljaju 59.8 % cjelokupnog hidrolata. Hidrolat vrste *Salvia officinalis* L. sastoji se od: monoterpenskih ugljikovodika (3.9 %) i oksigeniranih monoterpena (55.9 %). Glavni sastojak monoterpenskih ugljikovodika je  $\alpha$ -pinen (3.9 %), a oksigeniranih monoterpena *cis* – tujon (38.3 %).

GC/MS analizom kod vrste *Salvia sclarea* L. identificirana su dvadeset i četiri spoja koji predstavljaju 80.9 % cjelokupnog ulja s postotkom ulja u 100 g suhog materijala 0.14 %. Eterično ulje vrste *Salvia sclarea* L. sastoji se od: monoterpenskih ugljikovodika (7.3 %), oksigeniranih monoterpena (55 %), seskviterpenskih ugljikovodika (13.7 %) i oksigeniranih seskviterpena (4.9 %). Glavni sastojak monoterpenskih ugljikovodika je terpinolen (2.4 %), oksigeniranih monoterpena linalol (35.2 %), seskviterpenskih ugljikovodika germakren D (7.6 %) i oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (2.7 %).

GC/MS analizom u hidrolatu vrste *Salvia sclarea* L. identificirano je pet spojeva koji predstavljaju 80.3 % cjelokupnog hidrolata. Hidrolat vrste *Salvia sclarea* L. sastoji se od: oksigeniranih monoterpena (80.3 %). Glavni sastojak oksigeniranih monoterpena je kamfor (26.3 %).

GC/MS analizom koja je korištena u ovom radu kod vrste *Salvia bertolonii* Vis. identificirano je dvadeset spojeva koji predstavljaju 87.4 % cjelokupnog ulja s postotkom ulja u 80 g suhog materijala 0.06 %. Eterično ulje vrste *Salvia bertolonii* Vis. sastoji se od: monoterpenских ugljikovodika (2.1 %), oksigeniranih monoterpena (3.4 %), seskviterpenских ugljikovodika (51.1 %), oksigeniranih seskviterpena (27.7 %) i ugljikovih spojeva (8.6 %). Glavni sastojak monoterpenских ugljikovodika je terpinolen (1.2 %), oksigeniranih monoterpena  $\alpha$ -terpineol (0.9 %), seskviterpenских ugljikovodika E-kariofilen (21.8 %), oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (27.4 %) i ugljikovih spojeva 6,10,14-trimetil-2-pentadekan (8.6 %).

GC/MS analizom u hidrolatu vrste *Salvia bertolonii* Vis. identificirano je šest spojeva koji predstavljaju 74.4 % cjelokupnog hidrolata. Hidrolat vrste *Salvia bertolonii* Vis. sastoji se od: oksigeniranih monoterpena (41.4 %) seskviterpenских ugljikovodika (10.7 %) i oksigeniranih seskviterpena (22.3 %). Glavni sastojak oksigeniranih monoterpena je bornil acetat (36.1 %), seskviterpenских ugljikovodika je E-kariofilen (7.2 %) te oksigeniranih seskviterpena je kariofilen oksid (22.3 %).

GC/MS analizom koja je korištena u ovom radu kod vrste *Salvia verticillata* L. identificirana su dvadeset i četiri spoja koji predstavljaju 91.8 % cjelokupnog ulja s postotkom ulja u 80 g suhog materijala 0.09 %. Eterično ulje vrste *Salvia verticillata* L. sastoji se od: monoterpenских ugljikovodika (5.7%), oksigeniranih monoterpena (10.5%), seskviterpenских ugljikovodika (57.6%), oksigeniranih seskviterpena (18%). Glavni sastojak monoterpenских ugljikovodika je  $\delta$ -3-karen (2.8%), oksigeniranih monoterpena linalol (3.2%), seskviterpenских ugljikovodika E-kariofilen (37.6%) i oksigeniranih seskviterpena kariofilen oksid (12.6%).

GC/MS analizom u hidrolatu vrste *Salvia verticillata* L. identificirano je pet spojeva koji predstavljaju 60.8 % cjelokupnog hidrolata. Hidrolat vrste *Salvia verticillata* L. sastoji se od: monoterpenских ugljikovodika (26.6 %) i oksigeniranih monoterpena (34.2 %). Glavni sastojak monoterpenских ugljikovodika je  $\beta$ -felandren (15.2 %), a oksigeniranih monoterpena linalol (34.2 %).

## **7. POPIS CITIRANE LITERATURE**

1. Lamiaceae — The Plant List [Internet]. Theplantlist.org. 2018 [pristupljeno: 07. listopada 2018]. Dostupno na: <http://www.theplantlist.org/1.1/browse/A/Lamiaceae/>
2. usnače | Struna | Hrvatsko strukovno nazivlje [Internet]. Struna.ihjj.hr. 2018 [pristupljeno: 07. listopada 2018]. Dostupno na: <http://struna.ihjj.hr/naziv/usnace/33761/>
3. Kuštrak D. Farmakognozija- fitofarmacija. Zagreb: Golden marketing- Tehnička knjiga; 2005.
4. Kuštrak D. Morfološka i mikroskopska analiza začina. Zagreb: Golden marketing- Tehnička knjiga; 2014.
5. Salvia — The Plant List [Internet]. Theplantlist.org. 2018 [pristupljeno 08. listopada 2018]. Dostupno na: <http://www.theplantlist.org/1.1/browse/A/Lamiaceae/Salvia/>
6. Hr-Glavna [Internet]. Hirc.botanic.hr. 2018 [pristupljeno 08. listopada 2018]. Dostupno na: <http://hirc.botanic.hr/EpiSalvia/hr/hr-vrste.htm>
7. Flora Croatica Database [Internet]. 2018 [pristupljeno 11. listopada 2018]. Dostupno na: <https://hirc.botanic.hr/fcd/Search.aspx>
8. Križanić J. Fitoterapija. Koprivnica: Ergon; 2005.
9. Rogošić J. Bilinar cvjetnjača hrvatske flore. Zadar: Sveučilište u Zadru; 2011.
10. Anačkov G, Božin B, Zorić L, Vukov D, Mimica-Dukić N, Merkulov L et al. Chemical Composition of Essential Oil and Leaf Anatomy of *Salvia bertolonii* Vis. and *Salvia pratensis* L. (Sect. Plethiosphace, Lamiaceae). *Molecules*. 2008;14(1):1-9.
11. Bakkali F, Averbeck S, Averbeck D, Idaomar M. Biological effects of essential oils – A review. *Food Chem Toxicol*. 2008;446–475.
12. Craft JD, Satyal P, Setzer WN. The Chemotaxonomy of Common Sage (*Salvia officinalis*) Based on the Volatile Constituents. *Medicines*. 2017;4(3):47.
13. Burt SA, Vlieland R, Haagsman HP, Veldhuizen EJA. Increase in activity of essential oil components carvacrol and thymol against *Escherichia coli* O157:H7 by addition of food stabilizers. *J Food Prot*. 2005;919–926.
14. Woehrlin F, Fry H, Abraham K, Preiss-Weigert A. Quantification of flavoring constituents in cinnamon: high variation of coumarin in cassia bark from the German retail market and in authentic samples from Indonesia. *J Agric Food Chem*. 2010;10568–10575.
15. Moon SE, Kim HY, Cha JD. Synergistic effect between clove oil and its major compounds and antibiotics against oral bacteria. *Arch Oral Biol*. 2011;907–916.

16. Kamatou GPP, Viljoen AM, Gono-Bwalya AB, et al. The in vitro pharmacological activities and a chemical investigation of three South African *Salvia* species. *Journal of Ethnopharmacology*. 2005;102(3):382–390.
17. Raal A, Orav A, Arak E. Composition of the essential oil of *Salvia officinalis* L. from various European countries. *Natural Product Research*. 2007;21(5):406–411.
18. Mirjalili MH, Salehi P, Sonboli A, Vala MM. Essential oil variation of *Salvia officinalis* aerial parts during its phenological cycle. *Chemistry of Natural Compounds*. 2006;42(1):19–23.
19. Abu-Darwish M, Cabral C, Ferreira I, Gonçalves M, Cavaleiro C, Cruz M et al. Essential Oil of Common Sage (*Salvia officinalis* L.) from Jordan: Assessment of Safety in Mammalian Cells and Its Antifungal and Anti-Inflammatory Potential. *BioMed Research International*. 2013;2013:1-9.
20. Radulović N, Genčić M, Stojanović N, Randjelović P, Stojanović-Radić Z, Stojiljković N. Toxic essential oils. Part V: Behaviour modulating and toxic properties of thujones and thujone-containing essential oils of *Salvia officinalis* L., *Artemisia absinthium* L., *Thuja occidentalis* L. and *Tanacetum vulgare* L. *Food and Chemical Toxicology*. 2017;105:355-369.
21. Shirani K, Hassani F, Azar-Khiavi K, Moghaddam Z, Karimi G. Determination of methanol in Iranian herbal distillates. *Journal of Complementary and Integrative Medicine*. 2016;13(2).
22. Hamed A, Pasdaran A, Zebarjad Z, Moein M. A Survey on Chemical Constituents and Indications of Aromatic Waters Soft Drinks (Hydrosols) Used in Persian Nutrition Culture and Folk Medicine for Neurological Disorders and Mental Health. *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine*. 2017;22(4):744-752.
23. Hidrolati - blagi aromaterapeutski potencijal / Kemig [Internet]. Kemig.hr. 2018 [pristupljeno 01. studenog 2018]. Dostupno na: <https://www.kemig.hr/kozmetika/brandovi/florame/hidrolati-blagi-aromaterapeutski-potencijal>
24. Tornuk F, Cankurt H, Ozturk I, Sagdic O, Bayram O, Yetim H. Efficacy of various plant hydrosols as natural food sanitizers in reducing *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella typhimurium* on fresh cut carrots and apples. *International Journal of Food Microbiology*. 2011;148(1):30-35.

25. Kornati S. Salvia Hidrolat ljekovite kadulje - Salvia Kornati [Internet]. Salvia Kornati. 2018 [pristupljeno 01. studenog 2018]. Dostupno na: [https://kadulja.com/proizvod/hidrolat-ljekovite-kadulje/?gclid=CjwKCAjwpeXeBRA6EiwAyoJPKicNv0weVu2sCZt-J\\_\\_3xgtZg0U\\_1uswCme86HBwbQED5R-TfkFSURoCCz4QAvD\\_BwE](https://kadulja.com/proizvod/hidrolat-ljekovite-kadulje/?gclid=CjwKCAjwpeXeBRA6EiwAyoJPKicNv0weVu2sCZt-J__3xgtZg0U_1uswCme86HBwbQED5R-TfkFSURoCCz4QAvD_BwE)
26. Adams R. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography / Mass Spectrometry [Internet]. 4th ed. Carol Stream; 2007 [pristupljeno 2. studenog 2018]. Available from: [https://www.amazon.com/Identification-Essential-Components-Chromatography-Spectrometry/dp/1932633219#reader\\_1932633219](https://www.amazon.com/Identification-Essential-Components-Chromatography-Spectrometry/dp/1932633219#reader_1932633219)
27. Mathe I, Mathe A, Olah L, Blunden G, Miklossy V, Bernath J. i sur. Essential oil content as chemotaxonomic marker for the genus *Salvia* with references to its variation in *Salvia officinalis* L. Acta Horticult. 1993;330:123-132.
28. Mimica-Dukić N, Boža P, Igić R, Spasić-Adjanski Lj, Štajner D. Volatile constituents of wild growing *Salvia* species in Province Vojvodina in Serbia. J. Essent. Oil Bearing Plants. 2002;5:19-29.
29. Pravdić M. Kemijska i biološka aktivnost meda manuke. Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet i Medicinski fakultet; 2017.
30. Tegetelija A. Određivanje parabena u kozmetičkim proizvodima primjenom GC-MS metode. Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet i Medicinski fakultet; 2015/2016.
31. Verma RS, Padalia RC, Chauhan A. Analysis of the hydrosol aroma of Indian oregano. Med. Aromatic Plants. 2012;7:1-7.
32. Dyer J, Ashley S, Shaw C. A study to look at the effects of a hydrolat spray on hot flushes in women being treated for breast cancer. Complement. Ther. Clin. Pract. 2008;14:273-279.
33. Rao BRR. Hydrosols and water-soluble essential oils of aromatic plants: future economic products. Indian Perfum. 2012;56:29-33.
34. Chen W, Vermaak I, Viljoen A. Camphor—A Fumigant during the Black Death and a Coveted Fragrant Wood in Ancient Egypt and Babylon—A Review. Molecules. 2013;18(5):5434-5454.
35. Juteau F, Masotti V, Bessière JM, Dherbomez M, Viano J. Antibacterial and antioxidant activities of *Artemisia annua* essential oil. Fitoterapia. 2002;73:532-535.

36. Tirillini B, Velasquez ER, Pellegrino R. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil of *Piper angustifolium*. *Planta Med.* 1996;62:372–373.
37. Kamdem DP, Gage DA. Chemical composition of essential oil from the root bark of *Sassafras albidum*. *Planta Med.* 1995;61:574–575
38. Viljoen A, van Vuuren S, Ernst E, Klepser M, Demirci B, Baser H. i sur. *Osmitopsis astericoides* (Asteraceae)—The antimicrobial activity and essential oil composition of a Cape-Dutch remedy. *J. Ethnopharmacol.* 2003;88:137–143.
39. Hammerschmidt FJ, Clark AM, Soliman FM, El-Kashoury ES, Abd EK, Fishawy AM. i sur. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils of *Jasonia candicans* and *J. montana*. *Planta Med.* 1993;59:68–70.
40. Selescu T, Ciobanu AC, Dobre C, Reid G, Babes A. Camphor activates and sensitizes transient receptor potential melastatin 8 (TRPM8) to cooling and icilin. *Chem Senses.* 2013;563-75.
41. Ketoni - Plantagea [Internet]. Plantagea. 2018 [pristupljeno 25. studenog 2018]. Dostupno na: <http://www.plantagea.hr/aromaterapija/etericna-ulja/kemizam-i-djelovanje-eterienih-ulja-2/ketoni-2/>
42. Laude EA, Morice AH, Grattan TJ. The antitussive effects of menthol, camphor and cineole in conscious guinea-pigs. *Pulm. Pharmacol.* 1994;7:179–184.
43. MacKinney T, Soti K, Shrestha P, Basnyat B. Camphor: an herbal medicine causing grand mal seizures. *Case Reports.* 2015;2015:bcr2014209101
44. Arena J. Poisoning: Toxicology, Symptoms, Treatments [Internet]. 2018 [pristupljeno: 23. studenog 2018]. Dostupno na: [https://books.google.hr/books?id=G9a5L\\_D\\_cUYC&pg=PA385&lpg=PA385&dq=44.%09Arena+JM.+Poisoning:+Toxicology,+Symptoms,+Treatments&source=bl&ots=DwezfrBYGc&sig=rMPq8TIyRUG2nBTx1LonHyAeSY0&hl=hr&sa=X&ved=2ahUKEwjzwdzeuMLfAhVCiywKHRbHC1gQ6AEwBnoECAkQAQ#v=onepage&q=44.%09Arena%20J.M.%20Poisoning%3A%20Toxicology%2C%20Symptoms%2C%20Treatments&f=false](https://books.google.hr/books?id=G9a5L_D_cUYC&pg=PA385&lpg=PA385&dq=44.%09Arena+JM.+Poisoning:+Toxicology,+Symptoms,+Treatments&source=bl&ots=DwezfrBYGc&sig=rMPq8TIyRUG2nBTx1LonHyAeSY0&hl=hr&sa=X&ved=2ahUKEwjzwdzeuMLfAhVCiywKHRbHC1gQ6AEwBnoECAkQAQ#v=onepage&q=44.%09Arena%20J.M.%20Poisoning%3A%20Toxicology%2C%20Symptoms%2C%20Treatments&f=false)
45. Rabl W, Katzgraber F, Steinlechner M. Camphor ingestion for abortion (case report). *Forensic Sci. Int.* 1997;89:137–140.
46. Love JN, Sammon M, Smereck J. Are one or two dangerous? Camphor exposure in toddlers. *J. Emerg. Med.* 2003;27:49–54.
47. Phelan WJ. Camphor poisoning: Over-the-counter dangers. *Pediatrics.* 1976;57: 428–431.

48. Gunaseelan S, Balupillai A, Govindasamy K, Ramasamy K, Muthusamy G, Shanmugam M et al. Linalool prevents oxidative stress activated protein kinases in single UVB-exposed human skin cells. PLOS ONE. 2017;12(5):e0176699.
49. Herman A, Tambor K, Herman A. Linalool Affects the Antimicrobial Efficacy of Essential Oils. Current Microbiology. 2015;72(2):165-172.
50. Park H, Seol G, Ryu S, Choi I. Neuroprotective effects of (-)-linalool against oxygen-glucose deprivation-induced neuronal injury. Archives of Pharmacal Research. 2016;39(4):555-564.
51. Fidyk K, Fiedorowicz A, Strzdała L, Szumny A.  $\beta$ -caryophyllene and  $\beta$ -caryophyllene oxide-natural compounds of anticancer and analgesic properties. Cancer Medicine. 2016;5(10):3007-3017.
52. Pubchem.ncbi.nlm.nih.gov. (2018). *Caryophyllene*. [Internet]. [pristupljeno 26. studenog 2018]. Dostupno na: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5281515#section=Pharmacology-and-Biochemistry>
53. Zhou Y, Liu J, Zhou Z, LV X, Chen Y, Sun L et al. Enhancement of CD3AK cell proliferation and killing ability by  $\alpha$ -Thujone. International Immunopharmacology. 2016;30:57-61.
54. Kim S, Lee S, Hong C, Gwak K, Park M, Smith D et al. Whitening and antioxidant activities of bornyl acetate and nezukol fractionated from *Cryptomeria japonica* essential oil. International Journal of Cosmetic Science. 2013;35(5):484-490.
55. Yang H, Zhao R, Chen H, Jia P, Bao L, Tang H. Bornyl acetate has an anti-inflammatory effect in human chondrocytes via induction of IL-11. IUBMB Life. 2014;66(12):854-859.



## **8. SAŽETAK**

Eterična ulja nastaju kao specijalizirani metaboliti aromatičnih biljaka. Najčešće se dobivaju postupkom destilacije zbog svojstva hlapljivosti. To su uglavnom bistre i bezbojne tekućine topljive u organskim otapalima, a gustoća im je najčešće manja od gustoće vode. U kemijskom sastavu dominiraju dvije ili više komponenti, dok su ostale prisutne u tragovima. Eterična ulja se danas najviše primjenjuju u kozmetologiji, za proizvodnju dermatokozmetičkih pripravaka i parfema, a zbog svog repelentnog i insekticidnog djelovanja koriste se u različitim pripravcima za zaštitu od kukaca. U prehrambenoj industriji se koriste kao začini, a zbog dokazanog djelovanja određena eterična ulja se primjenjuju u farmakologiji. Hidrolati su nusprodukti destilacije biljnog materijala pri proizvodnji eteričnih ulja. Hidrolate u kozmetičke svrhe koristimo kao prirodne tonike ili kao vodenu fazu u izradi krema, gelova, emulzija i maski. Osim u kozmetici, hidrolati se mogu koristiti i u kulinarstvu, ali i u terapijske svrhe: kao kapi za nos, oči, uši kao i za vaginalna ispiranja. Rod *Salvia* pripada porodici Lamiaceae koja ima veliki farmaceutsko – ekonomski značaj. Iz biljnog materijala vrsta *Salvia officinalis* L., *Salvia sclarea* L., *Salvia bertolonii* Vis. i *Salvia verticillata* izolirana su eterična ulja vodenom destilacijom u aparaturi po Clevenger – u. Hidrolati su odvojeni od eteričnih ulja. Dobiveni uzorci eteričnih ulja i hidrolata analizirani su sustavom plinske kromatografije – masene spektrometrije (GC/MS analiza) i plinske kromatografije – plameno-ionizacijske kromatografije (GC/FID). Rezultati su pokazali da postoje razlike u kvalitativnom i kvantitativnom sastavu eteričnih ulja istraživanih vrsta roda *Salvia*. Isto tako postoje razlike u kvalitativnom i kvantitativnom sastavu eteričnih ulja i hidrolata iste vrste.

## **9. SUMMARY**

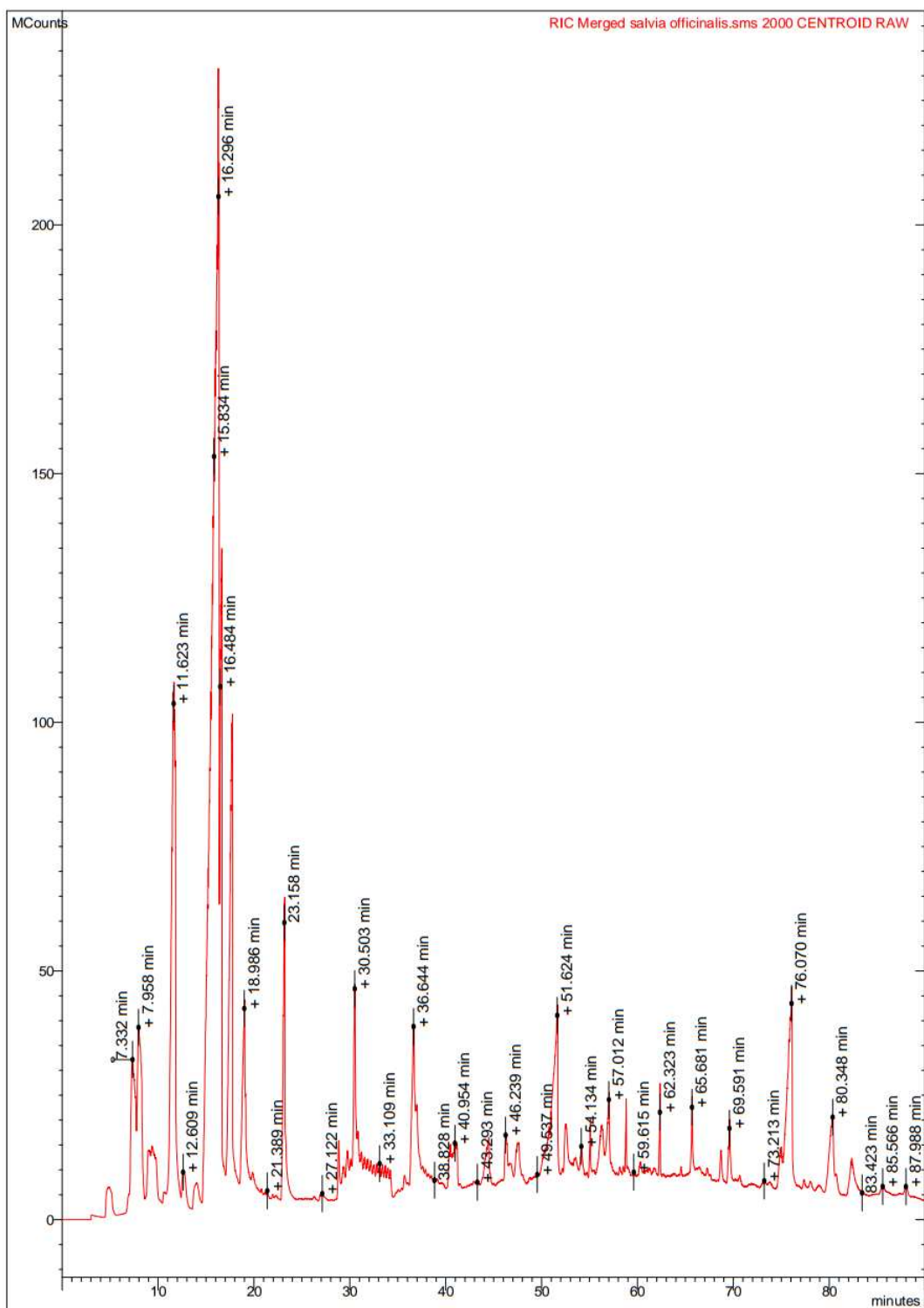
Essential oils are the specialized metabolites of aromatic herbs. The most common way of isolation is by the distillation process because of their volatility properties. They are generally clear and colorless liquids soluble in the organic solvents and their density is usually smaller than the water density. The chemical composition is dominated by two or more components, while others are traceable. Essential oils are mostly used in cosmetic industry, for the preparation of dermatocosmetics and perfumes, and are often used in the various insect protection formulations because of their repellent and insecticidal activity. They are also used as spices in food industry, and because of the proven effects some essential oils are being used in pharmacology. Hydrosols are by-products of the distillation of herb material while extracting essential oils. They are used in cosmetic industry as natural tonics, or as a water phase while preparing creams, gels, emulsions and masks. Beside the cosmetics, they can also be used in cooking or in therapeutical purposes such as eye, nose or ear drops or vaginal rinses. Genus *Salvia* belongs to the Lamiaceae family which has pharmaceutical-economic significance. From the herb material of *Salvia officinalis* L., *Salvia sclarea* L., *Salvia bertolonii* Vis. and *Salvia verticillata* L., essential oils are isolated by the distillation in Clevenger apparatus. Hydrosols are separated from the essential oils. Samples of the essential oils and hydrosols are analysed by gas chromatography - mass spectrometry (GC/MS analysis) and gas chromatography - flame ionization chromatography (GC/FID). The results showed that there are differences in qualitative and quantitative composition of the essential oils from *Salvia* species. There are also differences in qualitative and quantitative composition of the essential oils and hydrosols from the same species.

## **10. ŽIVOTOPIS**

Vlado Božić rođen je 03. rujna 1994. godine u Splitu.

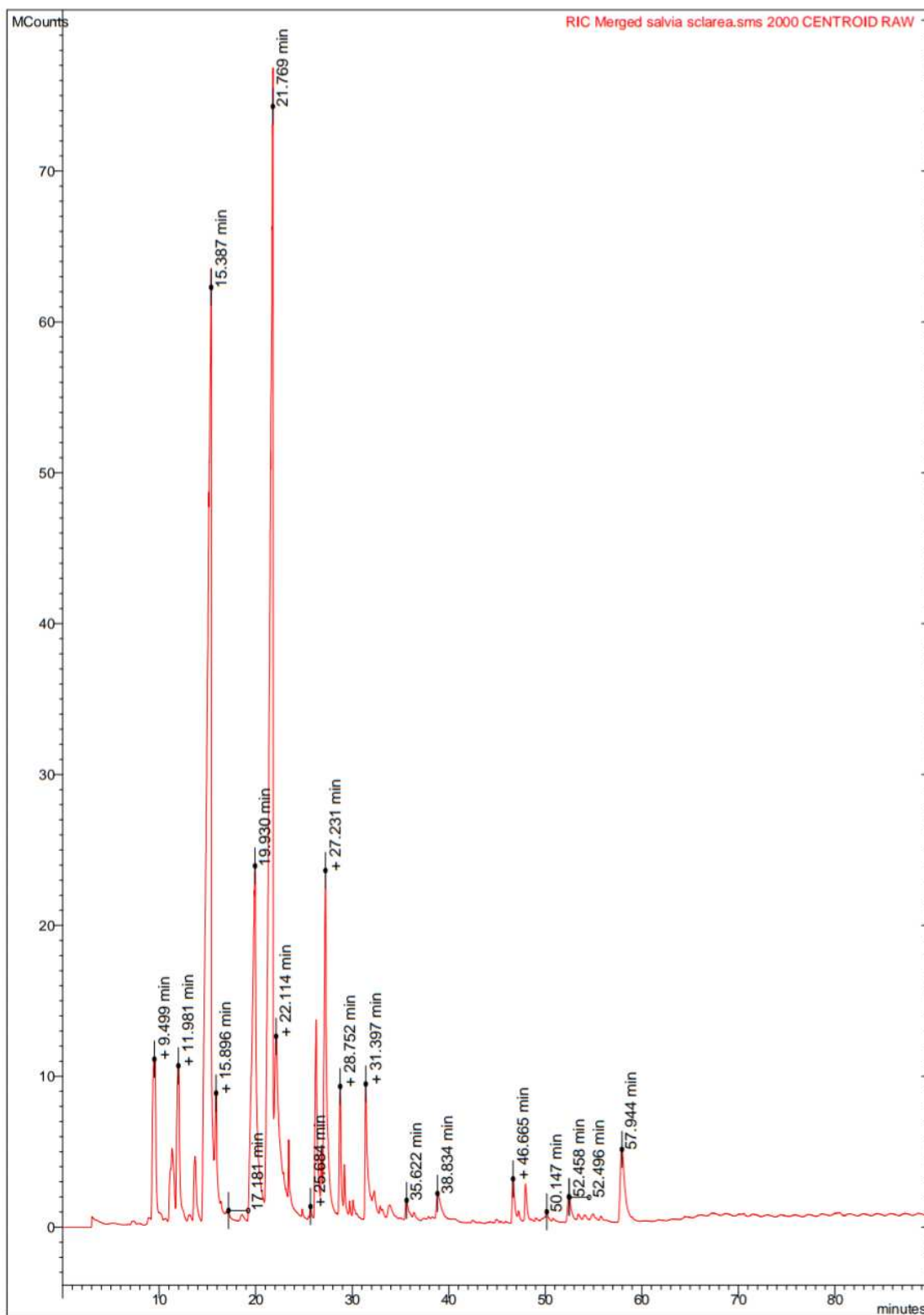
Osnovnu školu O.Š Jesenice Dugi Rat završio je 2009. godine. Tijekom osnovne škole je sudjelovao u mnogim školskim i županijskim natjecanjima. Zdravstvenu školu Split, smjer farmaceutski tehničar upisuje 2009. godine. Ostvarivši odličan rezultat tijekom sve 4 godine pohađanja srednje škole, 2013. godine upisuje Integrirani preddiplomski i diplomski studij Farmacija u Splitu. Od ožujka do rujna odrađuje stručno osposobljavanje u ljekarnama Splitsko-dalmatinske županije, u ljekarničkoj jedinici Brda.



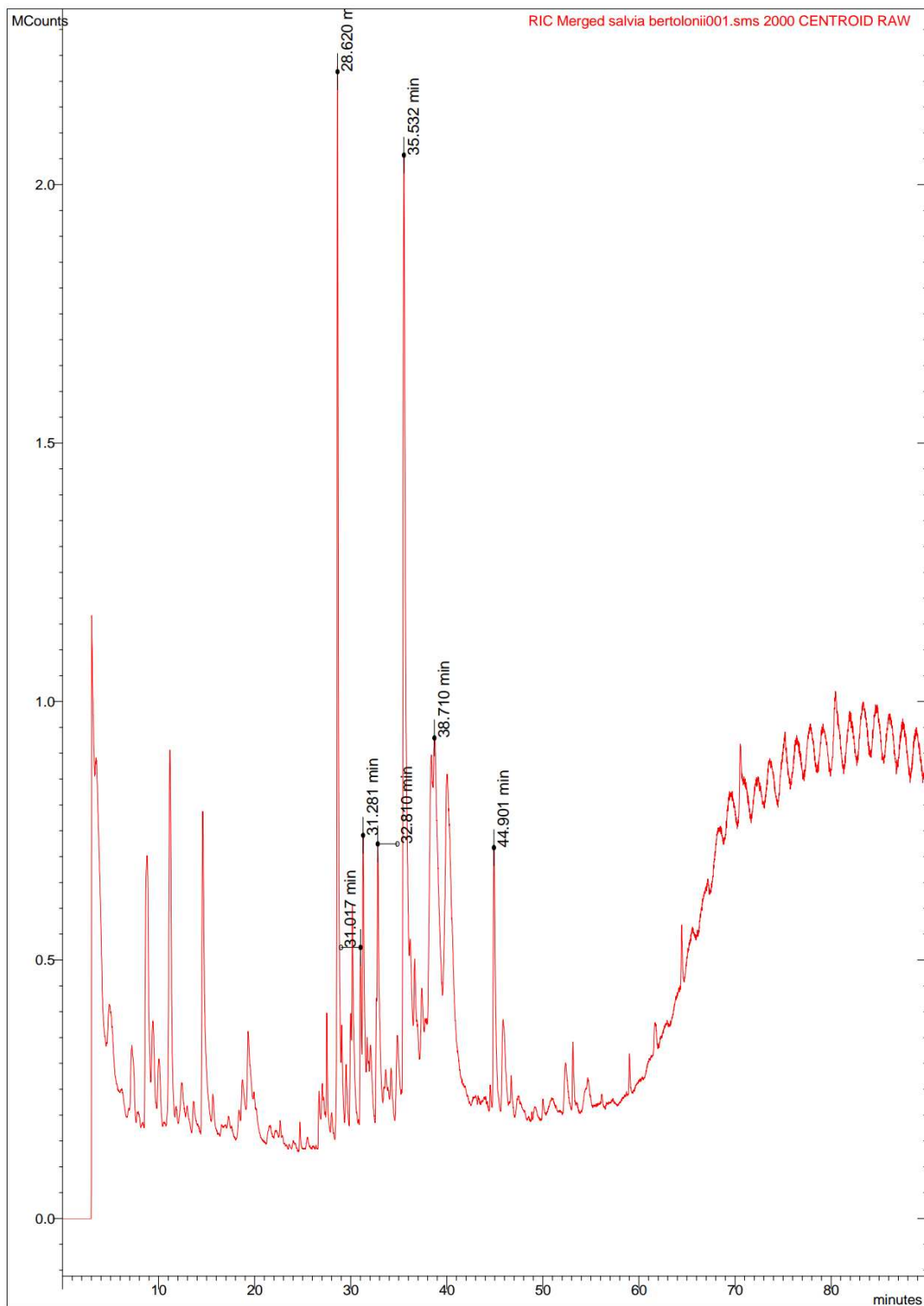


**Graf 1.** Kromatogram ukupne ionske struje za eterično ulje vrste *Salvia officinalis* L. na koloni VF-5 MS. Najzastupljeniji spoj je kamfor.

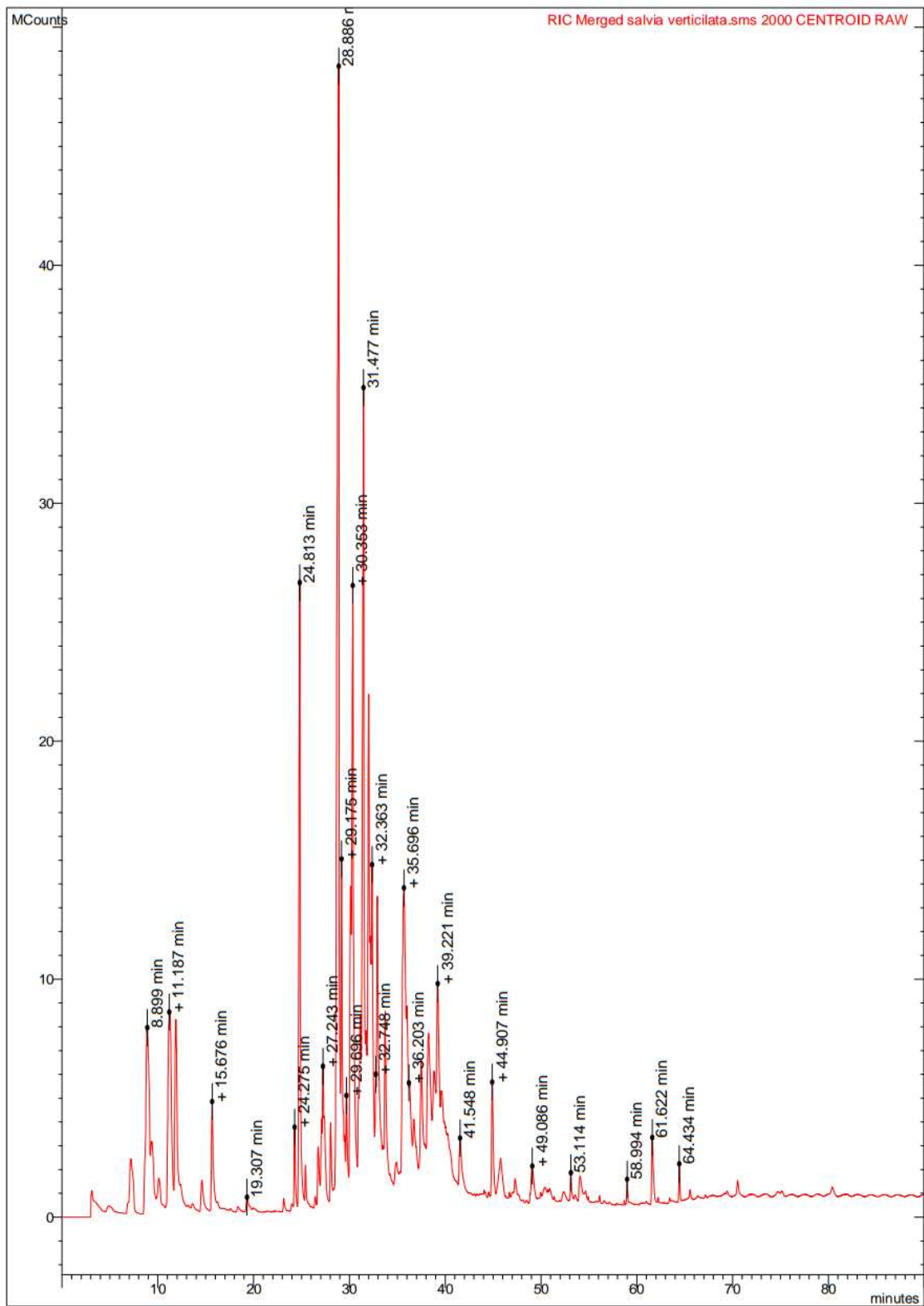




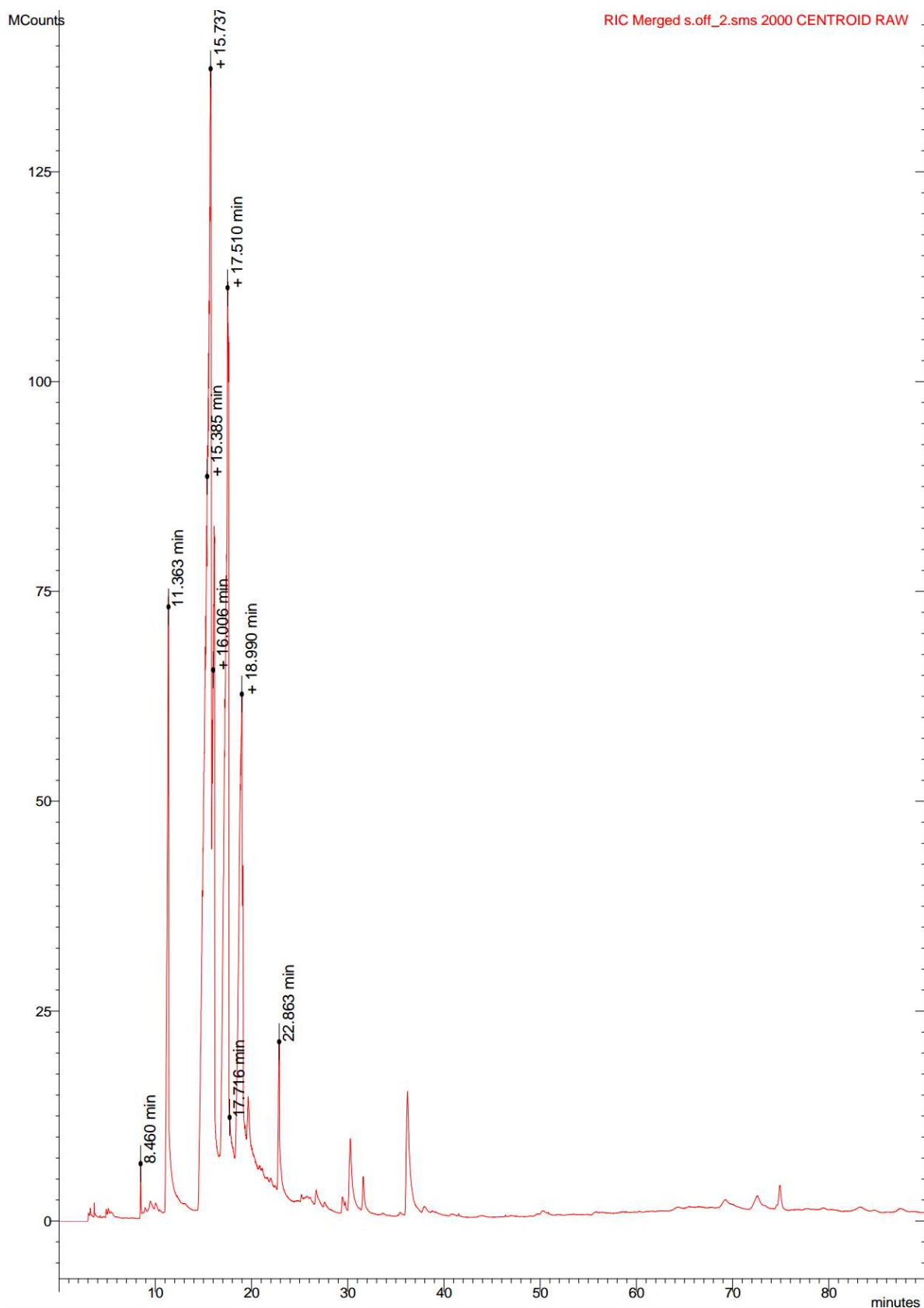
**Graf 2.** Kromatogram ukupne ionske struje za eterično ulje vrste *Salvia sclarea* L. na koloni VF-5 MS. Najzastupljeniji spoj je linalol.



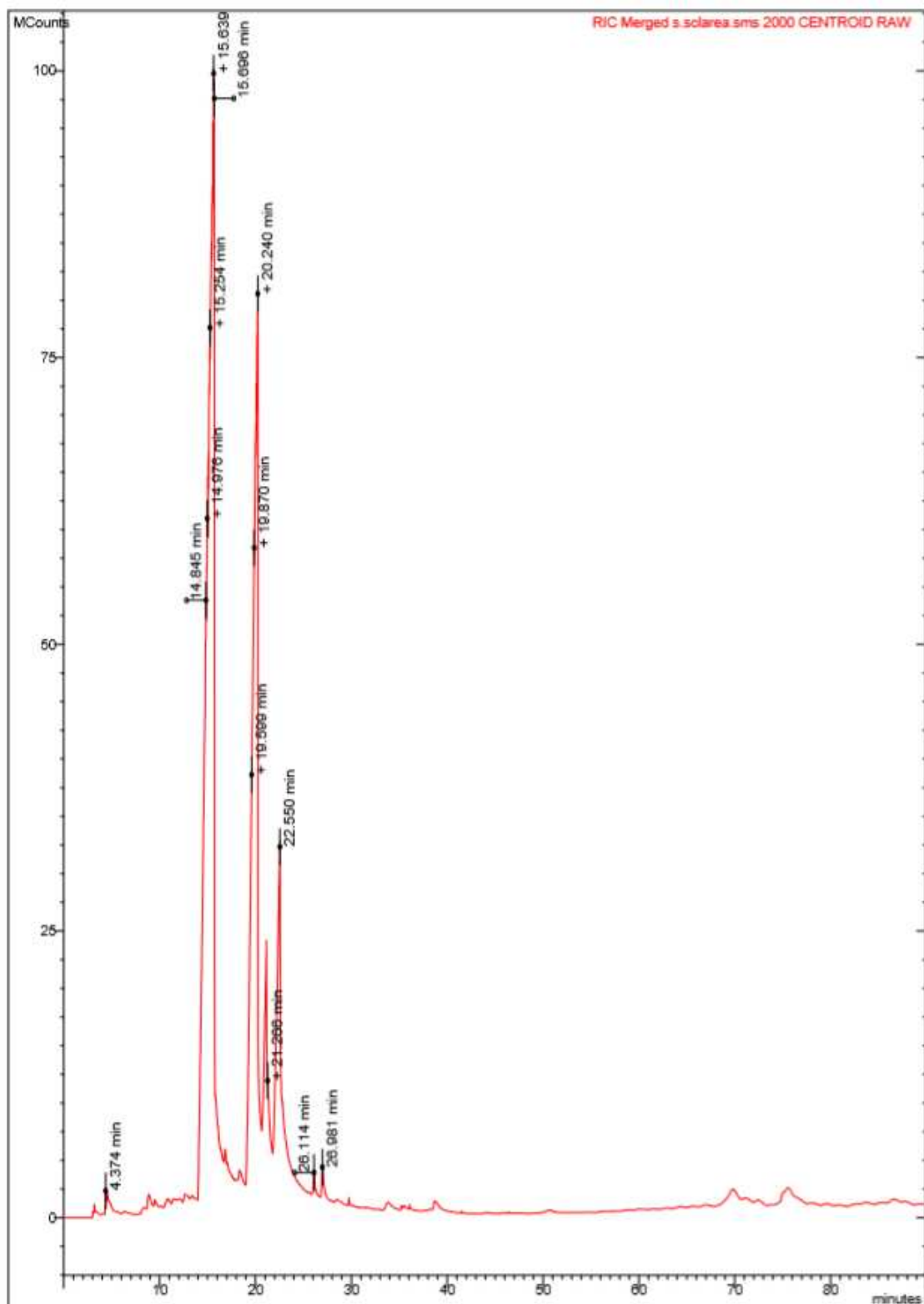
**Graf 3.** Kromatogram ukupne ionske struje za eterično ulje vrste *Salvia bertolonii* Vis. na koloni VF-5 MS. Najzastupljeniji spoj je kariofilen oksid.



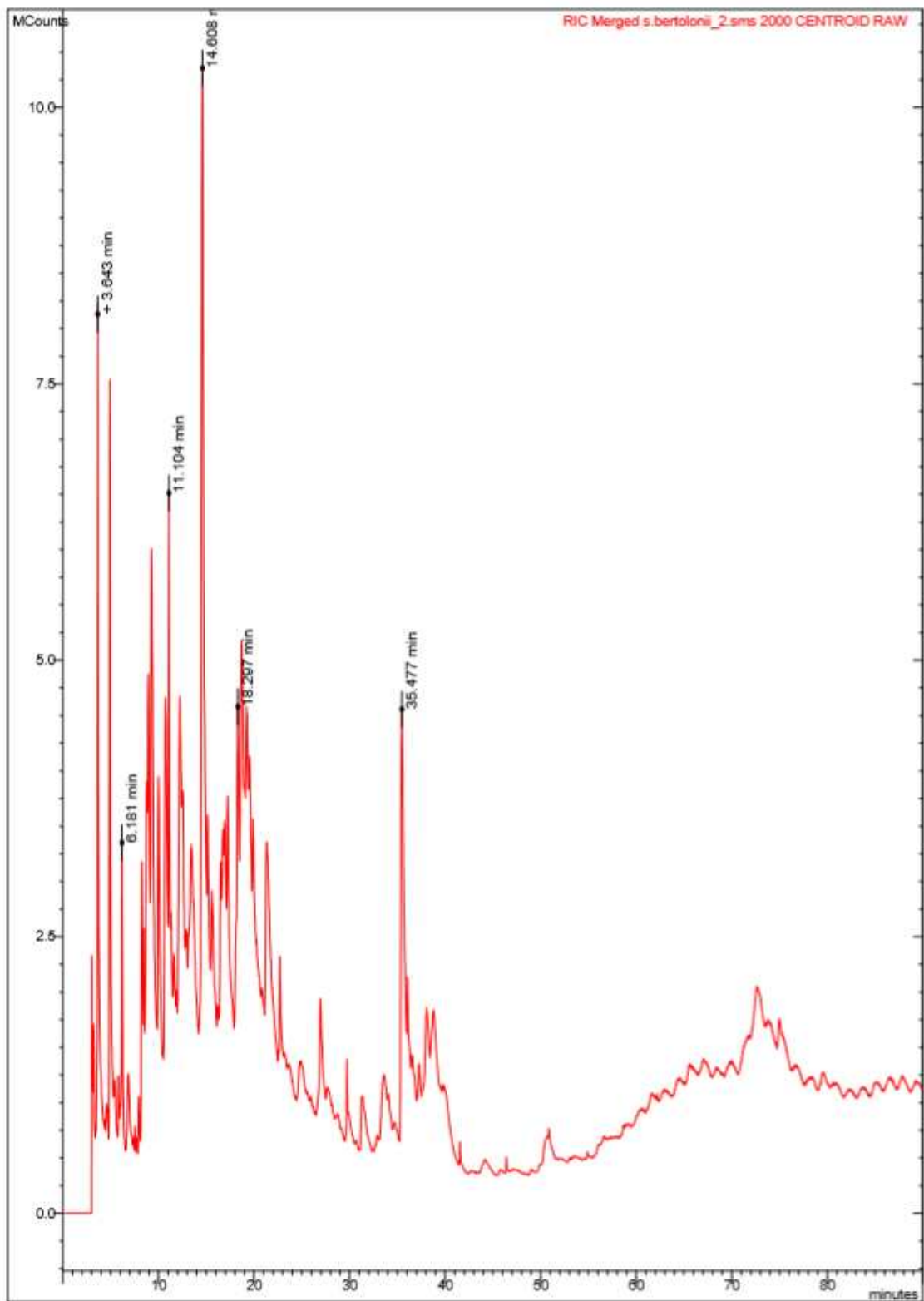
**Graf 4.** Kromatogram ukupne ionske struje za eterično ulje vrste *Salvia verticillata* L. na koloni VF-5 MS. Najzastupljeniji spoj je E-kariofilen.



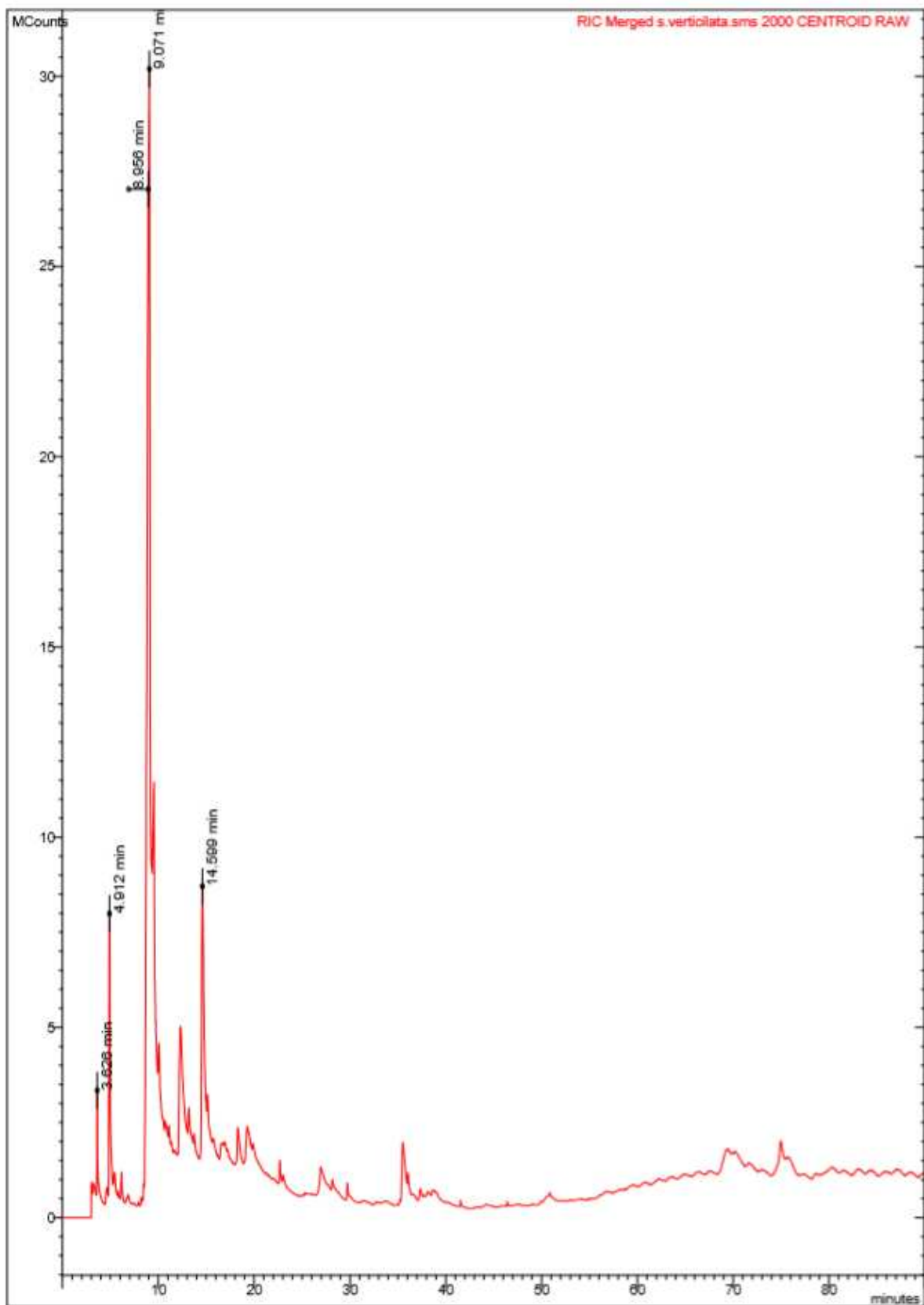
**Graf 5.** Kromatogram ukupne ionske struje za hidrolat vrste *Salvia officinalis* L. na koloni VF-5 MS. Najzastupljeniji spoj je *cis* – Tujon.



**Graf 6.** Kromatogram ukupne ionske struje za hidrolat vrste *Salvia sclarea* L. na koloni VF-5 MS. Najzastupljeniji spoj je kamfor.



**Graf 7.** Kromatogram ukupne ionske struje za hidrolat vrste *Salvia bertolonii* L. na koloni VF-5 MS. Najzastupljeniji spoj je bornil acetat.



**Graf 8.** Kromatogram ukupne ionske struje za hidrolat vrste *Salvia verticillata* L. na koloni VF-5 MS. Najzastupljeniji spoj je linalol.