

Rod *Teucrium* i sastav eteričnog ulja vrste *Teucrium arduini* L. s različitih lokaliteta

Bebić, Martina

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:166:368673>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno- matematički fakultet
Odjel za biologiju

Martina Bebić

**ROD *Teucrium* I SASTAV ETERIČNOG ULJA
VRSTE *Teucrium arduini* L. s različitih
lokaliteta**

Završni rad

Split, 2015.

Sveučilište u Splitu

Prirodoslovno- matematički fakultet

Odjel za biologiju

Martina Bebić

ROD *Teucrium* I SASTAV ETERIČNOG ULJA
VRSTE *Teucrium arduini* L. s različitih
lokaliteta

Završni rad

Split, 2015.

Ovaj rad, izrađen u Splitu, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Valerije Dunkić predan je na ocjenu Odjelu za biologiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu radi stjecanja zvanja prvostupnica biologije i kemije.

Zahvaljujem izv. prof. Valeriji Dunkić što je prije svega pristala biti moj mentor u izradi završnog rada. Također joj hvala na stručnoj pomoći, strpljenju i susretljivosti tijekom izrade završnog rada. Hvala izv.prof. Ivani Bočina i dr.sc. Elmi Vuko što su pristali biti članovi komisije. Hvala njima i svim djelatnicima Odjela za biologiju koji su svojim znanjem, savjetima, uložnim trudom i vremenom pridonijeli izradi ovog završnog rada.

Hvala mojoj obitelji, a posebice mojim roditeljima, na razumijevanju, strpljenju i podršci svih ovih godina.

Sadržaj:

1.UVOD.....	1
2. RAZRADA TEME	2
2.1. BOTANIČKA PRIPADNOST RODA <i>Teucrium</i> (vrste <i>Teucrium arduini</i> L.)	2
2.2. PORODICA Lamiaceae (usnače).....	3
2.2.1. Morfološka obilježja porodice Lamiaceae	3
2.2.2. Rod <i>Teucrium</i>	4
2.3. EKOLOŠKE I MORFOLOŠKE ZNAČAJKE VRSTE <i>Teucrium arduini</i> L.....	4
2.4. TRIHOMI	5
2.4.1. Nežljezdane dlake.....	9
2.4.2. Žljezdane dlake.....	10
2.5. SEKUNDARNI BILJNI METABOLITI.....	12
2.5.1. Eterična ulja.....	13
2.5.1.1. Terpeni.....	15
2.5.1.1.1. Monoterpeni (C ₁₀).....	18
2.5.1.1.2. Seskviterpeni (C ₁₅)	22
2.5.1.1.3. Diterpeni (C ₂₀)	23
2.5.1.2. Fenilpropani.....	24
2.6. ETERIČNO ULJE RODA <i>Teucrium</i>.....	24
2.7. ETERIČNO ULJE VRSTE <i>Teucrium arduini</i> L. (Arduinov dubačac) S RAZLIČITIH LOKALITETA	26
3. SAŽETAK	31
4. LITERATURA.....	32

1.UVOD

Rod *Teucrium* pripada porodici Lamiaceae. Od srodnih rodova razlikuje se po tome što vjenčić cvijeta formira samo jedna usna (nedostaje mu gornja). To je kozmoplitski rod koji obuhvaća oko 300 vrsta. U mediteranskom području registrirano je 140 vrsta ovog roda. Zbog toga ima izražene kserofitske prilagodbe (Menichini, 2008). Kseromorfizmi su vidljivi u građi vegetativnih organa, prije svega listova s izraženim dlačnim strukturama, u kojima se vrši produkcija i nakupljanje sekundarnih metabolita (Fahn, 1990; Fahn i Cutler, 1992). Među njima se ističu terpeni i fenilpropanski spojevi (Bruneton, 1995). Sinteza i nakupljanje eteričnog ulja (jednog od sekundarnih metabolita) povezano je s prisutnošću specijaliziranih žljezdanih struktura, obično smještenih na ili blizu površine biljke, najčešće listova. Spojevi koji ulaze u sastav eteričnih ulja, nastaju u citoplazmi stanica kao produkti metabolizma unutar intracelularnih odjeljaka, plastida, endoplazmatskog retikuluma i citosola (Sevinate-Pinto i Antunes, 1991). Količina ulja u različitim biljnim vrstama kreće se u rasponu između 0,5% i 1,5%. Sastav ulja također varira od vrste do vrste (Cavaleiro, 2001).

Endemska vrsta *Teucrium arduini* L. je poludrvenasti, razgranati grm koji raste ravno ili se penje, a visine mu doseže 40 cm. Raste u pukotinama karbonatnih stijena, kamenjara i termofilnim šumama, na krednjacima, na visinama između 0 i 1600 m/nm (Redžić, 2007).

Provedena istraživanja kemijskog sastava eteričnog ulja vrsta roda *Teucrium* otkrila su prisutnost tanina, terpena (većinom diterpena) (Grazybek, 1969), flavonoida (Harborne i sur., 1986; Kalodera i sur., 1993), steroidnih smjesa (Ulubelen i sur., 1994; Kisiel i sur., 1995). Zahvaljujući sastavu eteričnog ulja, vrste roda *Teucrium* imaju izraženo ljekovito djelovanje. U tu svrhu se koristi još od antičke Grčke (Menichini i sur., 2008).

Cilj ovog rada je opisati sastav eteričnog ulja roda *Teucrium* s posebnim osvrtom na vrstu *Teucrium arduini* L. koja bi zbog svoje ljekovitosti mogla postati adekvatna zamjena kemijskim lijekovima.

2. RAZRADA TEME

2.1. BOTANIČKA PRIPADNOST RODA *Teucrium* (vrste *Teucrium arduini* L.)

Sistematski položaj spomenutog roda:

ODJELJAK: Spermatophyta (sjemenjače)

PODODJELJAK: Magnoliophytina (kritosjemenjače)

RAZRED: Magnoliatae (dvosupnice)

PODRAZRED: Asteridae

NADRED: Lamianae

RED: Lamiales

PORODICA: Lamiaceae (usnjače)

ROD: *Teucrium*

VRSTA: *Teucrium arduini* L.

MJESTO OBJAVLJIVANJA: Mant. Pl. 81 (1767)

AUTOR: Carl von Linne

NARODNA IMENA:

Arduinov dubaćac (Hr), Domac, R., 1994.

Metvica planinska (Hr), Visan, R., 1847.

Arduinov dubčac (Hr), Šilić, Č., 1984.

Klasnati dubaćac (Hr), Schlosser, J. C. K.; Vukotinović, Lj. , 1876.



Slika 1. Vrsta *Teucrium arduini* L. IZVOR:

<http://www.freenatureimages.eu/plants/Flora%20S-Z/Teucrium%20arduini/index.html>

2.2. PORODICA Lamiaceae (usnače)

Porodica Lamiaceae obuhvaća oko 3500 vrsta raspoređenih unutar 210 rodova. Pripadnici ove porodice su kozmopolitske vrste koje su zastupljene u mediteranskom i submediteranskom području. Karakteristične su za vegetaciju najtoplijih dijelova Sredozemlja. U Hrvatskoj flori osim u obalnom području i otocima, neke vrste rastu i u kontinentalnom području.

Pripadnici ove porodice uglavnom rastu kao korov ili samoniklo bilje, a zbog velikog sadržaja eteričnog ulja koriste se kao aromatično, začinsko i ljekovito bilje. Neke vrste se uzgajaju za potrebe farmaceutske, kozmetičke i prehrambene industrije (Nikolić, 2013).

2.2.1. Morfološka obilježja porodice Lamiaceae

Pripadnici porodice Lamiaceae su najčešće samostojeće zeljaste biljke ili polugrmovi. Stabljika je četverobridna zbog nakupljenog uglovnog kolenhima. Listovi se nalaze u nodijima, dekusirani su i prekriveni dlakama što je karakteristika mediteranskih vrsta.

Cvjetovi su pentamerni, zigomorfni, dvospolni ili jednospolni. Sjedeći su, (najčešće) u dihajizijima koji se nalaze u pazušču listova, na vrhu stabljike i ogranaka pa je cjeloukupni cvat sastavljeni klas. Vjenčić je valjkasta ili ljevkaasta cijev, dvousnat (gornja usna nastala srašćavanjem dvije, a donja tri latices). Ako je gornja usna zakrčljala cvijet je jednousnat, ali to je rijetka pojava. Čaška cvijeta je također cjevasta i zvonolika, sa četiri do pet zubaca (lapovi su srasli). Prašnika su četiri (medijalni je reducirani), dvomoćna. Antere prašnika su međusobno paralelne, ili se vrhovima približavaju ili razilaze, što je znaćajno pri determinaciji vrste.

Plodnica je nadržasla, sinkarpna, građena je od dva plodna lista, ali je razdijeljena sekundarnom pregradom, zbog čega je prividno četverogradna sa po jednim sjemenim zametkom u svakom pretincu. Plod je suh (rjeđe soćan) kalavac koji se pri dozrijevanju raspada na četiri jednosjemena plodića – oraščića. Oni su odjeljeni ili u paru zatvoreni trajnom ćaškom (Pavletić, 1997).

2.2.2. Rod *Teucrium*

Vrste roda *Teucrium* su trajne zeljaste biljke ili polugrmovi, često mirisni. Listovi su obično na kratkoj peteljci, cjeloviti ili perasti, narovašenog ruba. Tri su cvijeta u prividnim pršljenima smješteni u pazuščima listova ili su skupljeni u vršne grozdaste ili klasaste cvatove. Većinom su okrenuti na jednu stranu. Čaška je cjevasta ili zvonasta, nazubljena ili dvousnata. Vjenčić ima cijev koja je uklopljena u čašku. Gornja usna je mala ili je prividno nema jer je rascijepana, a njezine polovice priklonjene su donjoj usni. Zbog toga je donja usna peterodijelna, sa velikim srednjim režnjem koji je cjelovitog ruba ili nazubljen. Prašnika su četiri, a strše kroz pukotinu gornje usne. Rod obuhvaća mnoge vrste od kojih većina pripada području Sredozemlja (Šilić, 1984).

Na području Hrvatske najčešće su vrste: *Teucrium chamaedrys* L., *Teucrium montanum* L., *Teucrium polium* L..

2.3. EKOLOŠKE I MORFOLOŠKE ZNAČAJKE VRSTE *Teucrium arduini* L.

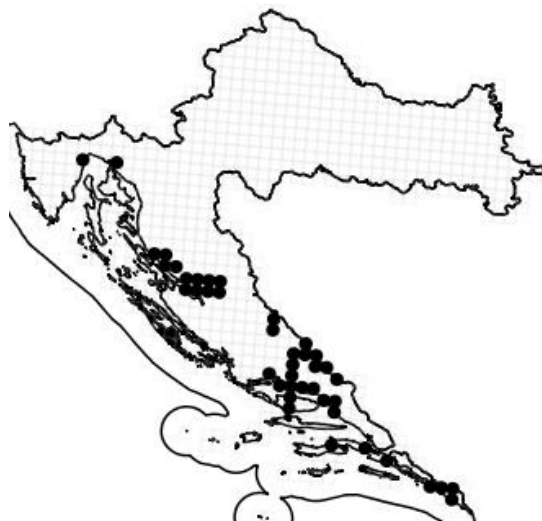
Vrsta *Teucrium arduini* L. je endemična ilirsko-balkanska vrsta. Rasprostranjena je na planinama duž obale Hrvatske (Slika 2.), Bosne i Hercegovine, Crne Gore, Srbije i sjeverne Albanije (Tutin i Wood, 1972; Šilić, 1990).

Raste na različitim tipovima vegetacije i to u pukotinama karbonatnih stijena, kamenjara i termofilnim šumama, na krednjacima, na visinama između 0 i 1600 m/nm (Redžić, 2007).

Stabljika je uspravna ili povijena (30-40 cm), razgranjena, četvrobriđastog je oblika s manje ili više izrovanim kutovima. U donjem dijelu je odrvenjela i obrasla gustim i kratkim, a u gornjem dijelu dugačkim stršnim dlakama. Prekrivena je debelim slojem kutikule, a gusti indument je građen od žljezdanih i nežljezdanih dlaka koje su istog tipa i raspodjele kao u listovima.

List svih istraženih vrsta je dug 19-45 mm, širok 9-24 mm, s površinom 90-640 mm² (Lakušić i sur., 2007). Nasuprotni su, jajastog su oblika, nazubljenog ruba i postepeno se sužuju u peteljku. Na licu su zeleni, a na naličju su sivkasti. Cvjetovi stvaraju pri vrhu stabljike i ogranaka jednostavan, vrlo gust, grozdasti cvat sa 6 pricvjetnih listova raspoređenih pršljenasto (Redžić, 2007). Čaška je dvousnata. Građena je od gornje usne koja je jajasta i nerazdijeljena, a donja ima četiri zupca i sva je obrasla žljezdanim dlakama. Vjenčić je

bjelkast, jednousnat, izvana prekriven dlakama. Brakteje su linearno-lancetaste, čekinjasto dlakave. Prašnici strše izvan vjenčica. Cvate od lipnja do kolovoza (Šilić, 1984).



Slika 2. Rasprostranjenost vrste *Teucrium arduini* L. u Hrvatskoj **IZVOR:** Nikolić, T. (2015). Rasprostranjenost *Teucrium arduini* L. u Hrvatskoj. Flora Croatica baza podataka. Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu. (ULR:<http://hirc.botanic.hr/fcd>, datum pristupa:10.09.2015.).

2.4. TRIHOMI

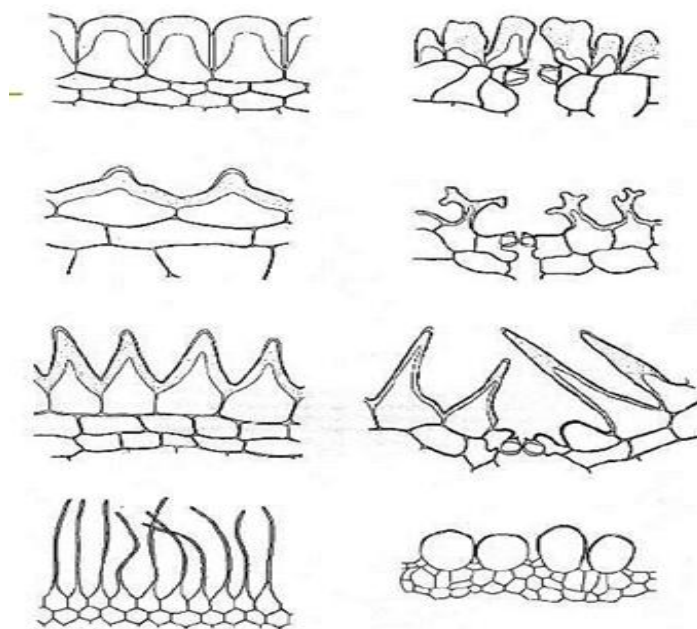
Trihomi ili dlake (grč. *trihom*-dlaka) izrasline su epiderme koje se mogu naći u svim dijelovima biljke, kod vegetativnih i reproduktivnih organa. Ipak, najčešće se nalaze na listu. Mogu biti jednostanične ili višestanične, žive ili nežive, razgranate ili nerazgranate. Prema obliku razlikujemo:

- papile;
- jednostavne (nerazgranate, kratke i duge) (Slika 3.)
- sastavljene od dvije do pet grana (u obliku slova J, T, U, V, Y) (Slika 4.);
- zvjezdaste (kružne, višekutne) (Slika 5.);
- stepenične (ljuskaste) (Slika 6.);
- razgranate (Slika 7.);
- specifični tipove (Metcalfe i Chalk, 1985).

Osnovna podjela dlaka je na žljezdane i nežljezdane dlake. Nežljezdane dlake su mrtve, ispunjene zrakom i uglavnom imaju mehaničku ulogu (štite biljke od direktnog sunčevog zračenja i transpiracije, od mehaničkih oštećenja i životinja). Žljezdane dlake dijele se po sekrecijskom materijalu kojeg izlučuju, akumuliraju ili apsorbiraju (Hallahan i sur., 2000).

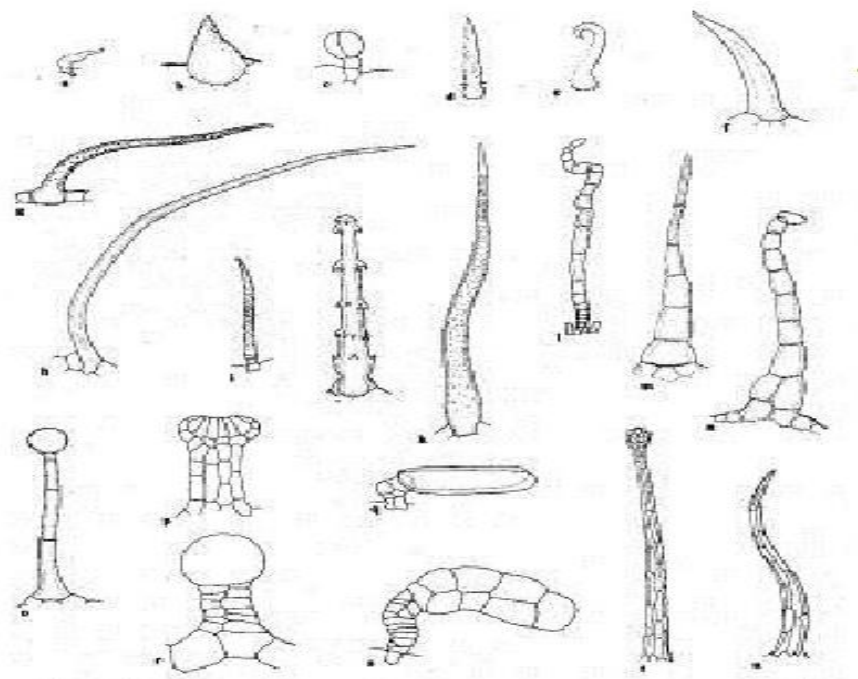
Dlake se većinom razvijaju iz jedne male epidermalne stanice. Ako stanica samo raste govorimo o jednostaničnoj dlaki, a ako se pri tome dijeli onda nastaje višestanična dlaka.

Funkcija mnogih trihoma nije u potpunosti poznata. Funkcija nežljezdanih dlaka ovisi o njenoj morfologiji, o organima uz koje je smještena i orijentaciji. Žljezdane dlake ovisno o lokaciji, vremenu aktivacije i sekreciji imaju također različite funkcije. Funkcije trihoma mogu se podijeliti na: zaštitnu, upijanje vode, ulogu u izlučivanju soli (hidatode), privlačenje insekata (nektarije) i lokacijsko-zavisne funkcije trihoma cvjetova, plodova i sjemena (Hallahan i sur., 2000). Primjeri funkcije trihoma su: čekinjaste dlake oštrolista, krstašica, žeravke koprive služe kao zaštita (izaziva upale i rane jer posjeduje acetilholin, histamine i Na – formijat), nitaste dlake pamučike služe za rasprostranjivanje, cilindrične dlake za apsorpciju H₂O u korijenu, kukaste dlake graha i hmelja za prijanjanje, kod vrbe i topole za rasprostranjivanje sjemenki; za izlučivanje sluzi, eteričnih ulja (žljezdane dlake), za primanje podražaja (osjetne dlake) .



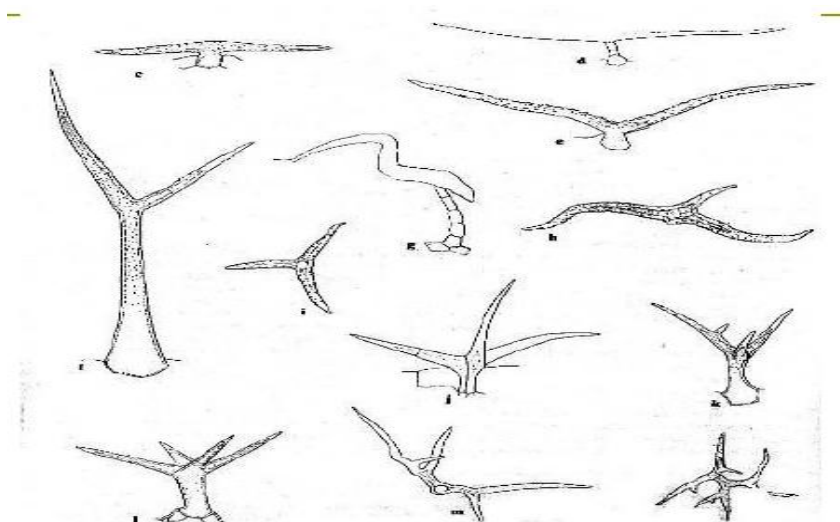
Slika 3. Različiti morfološki oblici trihoma

IZVOR: <http://bs.scribd.com/doc/142343752/Histologija#scribd>



Slika 4. Nerazgranate (jednostavne dlake) IZVOR:

<http://bs.scribd.com/doc/142343752/Histologija#scribd>



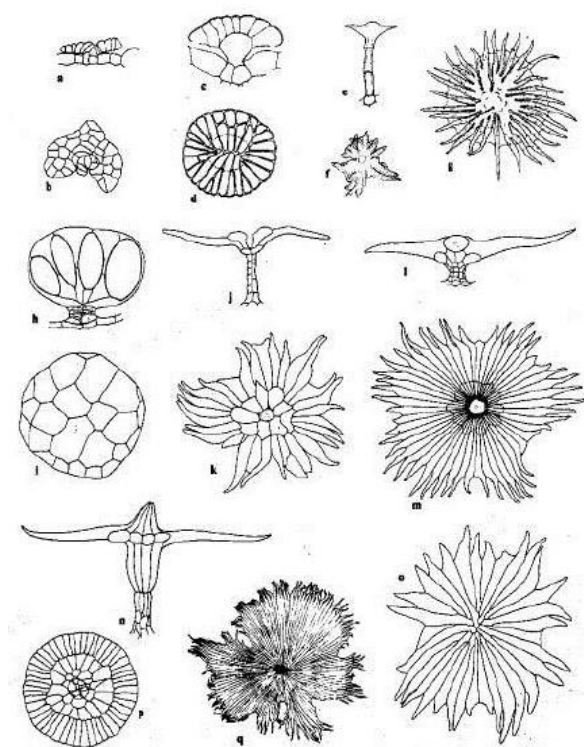
Slika 5. Dlake sa dva ili više krakova

IZVOR: <http://bs.scribd.com/doc/142343752/Histologija#scribd>

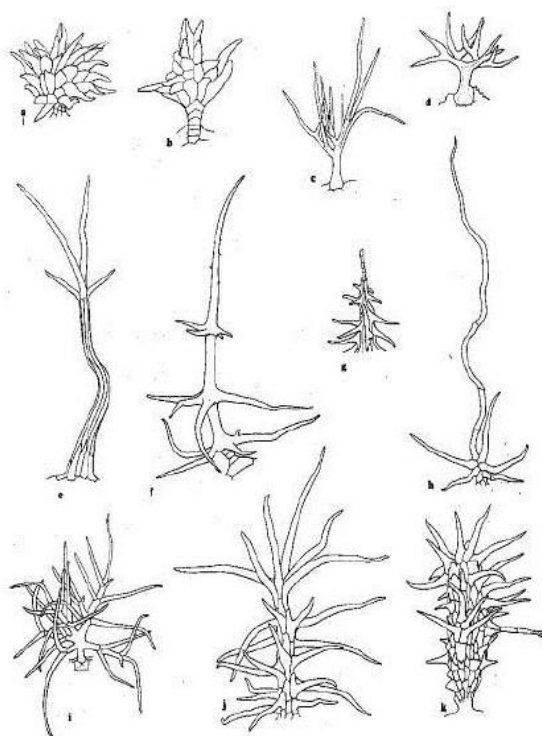


Slika 6. Zvezdasti trihomi s lista kineske hudike (ukrasni grm) IZVOR:

<https://mikrosvijet.wordpress.com/2010/10/15>



Slika 7. Dlake u obliku ljuski



Slika 8. Razgranate dlake

IZVOR: <http://bs.scribd.com/doc/142343752/Histologija#scribd>

2.4.1. Nežljezdane dlake

Indumentni ili mrtvi trihomi ispunjeni su zrakom i nemaju živi protoplast. Nalaze se na licu ili naličju lista, na stablu i na cvjetnim dijelovima. Štite biljku od direktnog sunčevog zračenja te smanjuju provjetravanje iznad epiderme. Bijele su boje zbog totalne refleksije svjetlosnih zraka. Kod nekih biljnih vrsta tvore deblji zaštitni sloj na površini epiderme ispod kojeg su prostori zasićeni vodenom parom. (Smoljić, 2003).

Njihova građa je povezana s funkcijom: kada bi imale vlažan živi sadržaj transpiracijska bi se površina biljke znatno povećala, a time i isparavanje. Osim toga, ove dlakave prevlake ne dopuštaju sunčevim zrakama da padaju direktno na epidermu, koja se zbog toga manje zagrijava, pa se i tako smanjuje transpiracija. Zbog navedenih obilježja ove dlake su prisutne kod biljaka suhih klimatskih predjela (Potočić, 1980). Nežljezdane dlake se razlikuju morfološki, anatomske i mikrostrukturno, ali je osnovna klasifikacija bazirana na morfologiji. Mogu biti jednostanične i višestanične, razgranjene ili nerazgranjene. Razlikuju se dužinom, brojem i staničnim oblikom, mogu biti simetrične ili asimetrične, širinom uniformne ili se razlikuju, a vršne stanice su zašiljene ili tupe (Hallahan i sur., 2000).



Slika 9. Indumentum na naličju lista masline *Olea sp.* IZVOR:

<http://bs.scribd.com/doc/142343752/Histologija#scribd>

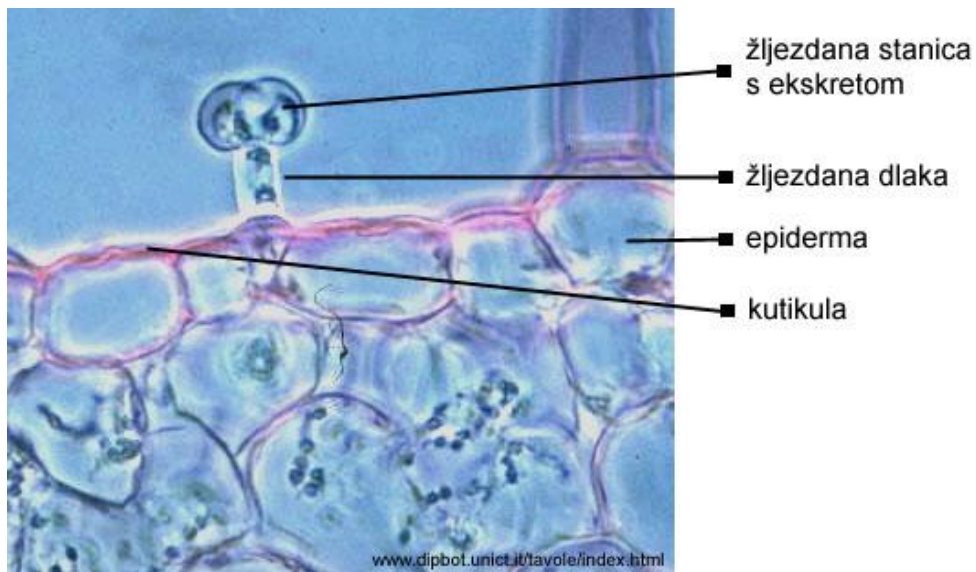
2.4.2. Žljezdane dlake

Često ih nazivamo samo žlijezde. Žive su i ispunjene protoplastom. One predstavljaju uređaje za izlučivanje krajnjih produkata biljnog metabolizma koji se odstranjuju iz protoplazme. Mogu biti korisni produkti (sekreti) i beskorisni (ekskreti). Sekreti se nakupljaju u vakuolama ili intercelularima, ili se izlučuju izvan biljke. Ako sekreti ostaju unutar biljnog tkiva, zovemo ih unutrašnjim žljezdama. One se pojavljuju kao specifični aberantni stanični elementi (idioblasti). To su stanice sa tankom stijenkom, puno protoplazme i velikom jezgrom. Ako se nalaze u nakupinama tvore žljezdano tkivo. Karakteristični su za porodice Aristolohiaceae i Magnoliaceae. Nalazimo ih u aerenhimu mnogih vodenih biljaka porodice Nymphaeaceae, kao i u zračnom korijenju roda *Monstera* (Metcalf i Chalk, 1985). Za razliku od ovih, vanjske žlijezde istiskuju sekret na površinu biljke.

Jedan od najčešćih sekreta koje izlučuju je eterično ulje. Visoke temperature dovode do isparavanja ulja, zbog čega se snižava temperatura na površini listova, a time se smanjuje i transpiracija. Stvara se plašt atmosfere zasićen parama eteričnog ulja, koje jako lomi svjetlo, pa na biljku ne dolazi izravno već difuzno raspršeno. Sve kserofitske, anatomsko-morfološke karakteristike ovih biljaka prilagodba su na specifičnu klimu staništa (Smoljić, 2003). Brojne žljezdane dlake nalazimo kod mnogih mirisnih biljaka, naročito kod porodice Lamiaceae (Rudall, 1992).

Žljezdane dlake sastoje se od:

1. bazalne stanice;
2. jednoredne stapke sastavljene od jedne ili nekoliko stanica;
3. glave, od jedne ili više sekrecijskih stanica (Fahn, 1990) (Slika 10.).



Slika 10. Žljezdana dlaka vrste *Digitalis purpurea* L.

IZVOR: http://www.botanic.hr/praktikum/Digital_pur8.htm



Slika 11. Žljezdane dlake na laticama vrste *Anagallis arvensis*

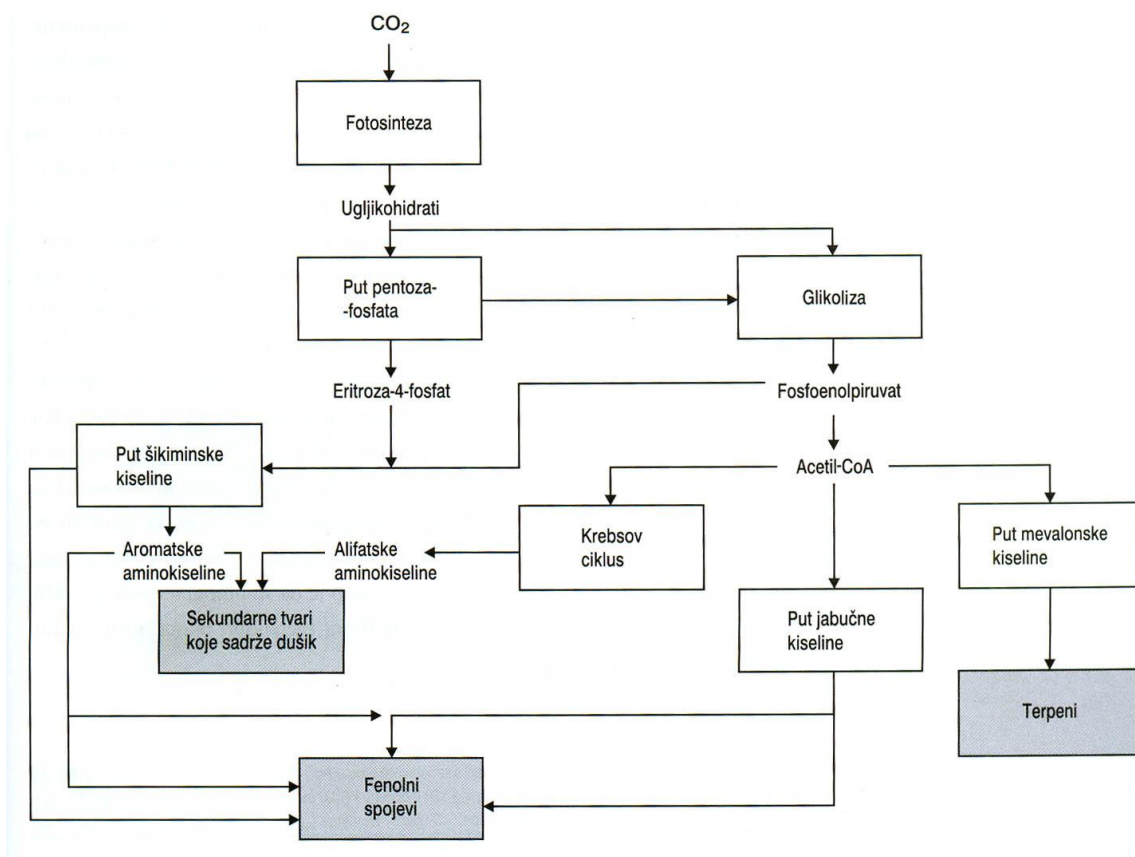
IZVOR: <https://mikrosvijet.wordpress.com/2010/10/15/dlakava-ruza/>

2.5. SEKUNDARNI BILJNI METABOLITI

Sekundarnim metabolitima nazivaju se organski spojevi koje proizvodi biljka, a nemaju nikakvu neposrednu ulogu u primarnom metabolizmu biljke. Za razliku od primarnih metabolita (klorofil, aminokiseline, nukleotidi, ugljikohidrati), sekundarni produkti nemaju ulogu u fotosintezi, staničnom disanju, primanju hranjivih tvari, prijenosu otopljenih tvari i diferencijaciji. Često su prisutni u samo jednoj vrsti ili skupini taksonomski srodnih vrsta. Mnogi od njih imaju važnu ekološku funkciju u biljkama jer predstavljaju zaštitu od herbivora i infekcije mikrobima (soja sadrži fenolne spojeve koji je štite od gljivičnih infekcija, nikotin iz duhana otrovan je za mnoge kukce). Raspodjela sekundarnih metabolita unutar biljne vrste ovisi o samoj biljci, vrsti metabolita, starosti biljke i uvjetima okoliša. Tako su neki od fenola, alkaloida i većina tvari koja sadrži dušik pohranjeni u vakuolama, a sekundarni metaboliti slični lipidima, terpeni i nepolarni fenoli, nakupljaju se na mjestima izvan stanice kao što su npr. epidermalni voskovi, žljezdane dlake i smolenice. Osim obrambene uloge, ovi spojevi služe u primamljivanju oprašivača i životinja koje rasprostranjuju sjemenke te kao tvari koje posreduju u kompeticiji biljka-biljka (Pevalek-Kozlina, 2003). Sekundarni produkti se na temelju načina njihove biosinteze mogu podijeliti na tri skupine (Slika 12.):

- terpeni
- fenolne spojeve
- spojeve koji sadrže dušik

Terpeni su lipidi koji se sintetiziraju iz acetyl-CoA putem mevalonske kiseline. Fenolni spojevi su tvari koje nastaju putem šikiminske ili jabučne kiseline. Sekundarni produkti koji sadrže dušik primarno se sintetiziraju iz aminokiselina (Pevalek-Kozlina, 2003).



Slika 12. Glavni putevi biosinteze sekundarnih metabolita (preuzeto iz Pevalek-Kozlina, 2003)

2.5.1. Eterična ulja

Eterično ulje se definira kao tekuća i lako hlapljiva smjesa velikog broja biološki aktivnih organskih spojeva intenzivnog i ugodnog mirisa. Ti spojevi nastaju kao metabolički produkti biljaka. Izoliraju se destilacijom, tještenjem ili ekstrakcijom pojedinih dijelova biljke, a zbog svojih terapijskih i relaksirajućih učinaka koriste se u medicinske i kozmetičke svrhe već tisućama godina. Količina eteričnog ulja kojeg biljka proizvodi se najčešće kreće između 1-2%, a u iznimnim slučajevima čak i do 20%. Među najvažnijim porodicama koje proizvode eterična ulja su: Pinaceae, Myrtaceae, Rutaceae, Lamiaceae i Apiaceae (Lahlou, 2004). To su uglavnom kserofitske biljke mediteranske flore. Osim jako velike upotrebe u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji ulja su važna za samu biljku koja ih stvara. Imaju ulogu kod oplodnje biljaka jer privlače insekte koji ih oprašuju; u biokemijskoj sintezi su donori vodika; vrše zaštitu od nepovoljnih ekstremnih uvjeta i sredine; vrše zaštitu od bolesti i patogena. Molekule koje biljka proizvodi da bi se zaštitila od mikroorganizama nastale su nakon

evolucijskog probira molekula koje su se pokazale najaktivnijima u toj borbi, a protiv kojih bakterije nisu uspjele razviti rezistenciju. Razlog tome je taj što su eterična ulja su smjese tvari različitih mehanizama djelovanja, a da bi ih bakterije nadvladale, trebale bi istovremeno razviti rezistenciju na više molekula različitog djelovanja, što je nemoguće.. Biološka uloga eteričnog ulja je specifična za svaku biljnu vrstu i za svaki biljni organizam, što je rezultat filogenetskog i evolucijskog razvoja. (Devetak, 1995). Sadržaj eteričnih ulja u biljnom materijalu, kao i sastav samog eteričnog ulja, mijenja se ovisno o razvojnem stadiju biljne vrste, ali i o različitim ekološkim uvjetima. Promjene su uglavnom kvantitativne, rjeđe kvalitativne.

Eterična ulja imaju veliku primjenu u aromaterapiji. To je dio fitoterapije koji koristi eterična ulja za očuvanje zdravlja, prevenciju i liječenje bolesti. Svoje učinke na ljudski organizam ostvaruju na dva načina: putem osjetila njuha, a drugi putem krvotoka. Osjetilo njuha evolucijski je najstariji od svih osjetila. Osjetne stanice prisutne u nosnoj šupljini putem njušnog živca šalju svoje signale u limbički sustav. Drugi način djelovanja je putem krvotoka. Putem krvi molekule eteričnih ulja mogu doprijeti do svih dijelova tijela te ispoljavati svoje učinke u onim organima i tkivima gdje je to potrebno. Da bi došle u krvotok, komponente eteričnih ulja moraju se najprije adsorbirati. To se postiže na dva načina: putem kože ili udisanjem. Postoje različiti načini primjene eteričnih ulja: direktna inhalacija, suha inhalacija, kupke, oblozi, oplemenjivanje prostora mirisom. Eterična ulja zbog malih molekula i lipofilnosti kroz kožu veoma brzo ulaze u organizam. Da bismo smanjili brzinu ulaska, na kožu ih nanosimo razrijeđene u biljnim uljima. Time se postiže nekoliko ciljeva: smanjuje se oštećenje kože do kojih može doći zbog nanošenja čistog eteričnog ulja na istu, sprječava se nagli ulazak eteričnog ulja u organizam (neka ulja sadrže toksične sastavnice i zbog naglog ulaska u organizam mogu izazvati neugodne nuspojave). Također, sporija apsorpcija omogućava duže prisustvo terapijskih sastavnica u krvi ili na ciljanom tkivu.

Stoga se eterična ulja nikada ne nanose nerazrijeđena na kožu (osim lavande). (IZVOR:<http://aromaterapija.info/aromaterapija/uspjesnost-primjene-etericnih-ulja-u-aromaterapiji-proporcionalna-je-njihovoj-kakvoci/>).

U kemijskom smislu eterična ulja su smjese velikog broja različitih spojeva. Do sada je utvrđeno preko 500 različitih sastojaka. Ipak kod većine ulja prevladava jedna komponenta u tolikoj mjeri da uvjetuje njegov opći karakter. Po njoj istraživanu biljnu vrstu svrstavamo u određeni kemotip. Postoje biljne vrste koje daju dva li više kemotipa, ako rastu li na različitim klimatskim područjima, ili su ulja izolirana iz različitih biljnih dijelova (list, cvijet, plod,...).

samim time imaju različita biološka svojstva, djelovanje i toksičnost. Primjerice, postoje dva kemotipa eteričnog ulja cimeta, od kojih jedan djeluje izrazito štetno na kožu, dok je drugi vrlo podnošljiv. Sastojci eteričnog ulja dijele se u dvije osnovne grupe koje se razlikuju po svojoj biogenezi: terpenski spojevi i fenilpropanski derivati (Bruneton, 1995; Kalodera i Jurišić, 1998).

2.5.1.1. Terpeni

Od svih poznatih sastavnica eteričnog ulja najviše je terpena (90 %) od kojih i potječe miris eteričnog ulja (Petričić, 1980). Čine najveću obitelj prirodnih spojeva. (Connolly i Hill, 1991). Naziv „terpeni“ dobili su spojevi izolirani iz terpenina -hlapljive tekućine iz borova drveta. Mentol, 1,8-cineol, timol, karvakrol, borneol, geranial, neral su samo neke od osnovnih komponenti eteričnih ulja. Osnovni strukturni element terpena je izopren, 2-metil-1,3-butadien (C_5H_8) (Slika 13.).

Njihova biosinteza u biljci je najčešće stereoselektivna, pa su takva eterična ulja optički aktivna. Zbog cikličkih struktura, dvostrukih veza i kiralnih C-atoma, mnogi od ovih spojeva imaju, kako strukturne, tako i stereoizomere (McGarvey i Croteau, 1995).

Biosinteza terpena počinje od acetil-CoA i ide putem mevalonske kiseline. Spajanjem tri molekule acetil-CoA nastaje aciklički spoj mevalonska kiselina (C_6 , MVA), sintetizirana u citosolu. MVA se fosforilira, dekarboksilira i dehidrira pa nastaje aktivni spoj izoprenadifosfatni ester: izopentenil-pirofosfat (IPP) koji izomerizira u dimetilalil-pirofosfat (DPP). Njihovim spajanjem nastaje geranil-pirofosfat, glavni prekursor svih monoterpena. Daljnjim dodatkom izoprenskih aktivnih jedinica nastaju svi ostali terpeni (Slika 14.).

Terpeni se mogu oksidirati i reducirati, a neki i polimeriziraju. Stoga mogu postojati i u obliku alkohola, estera, etera, oksida, aldehida i ketona (Wagner, 1993). Prema broju C_5 jedinica koje sadrže dijele se na: hemiterpene (C_5), monoterpene (C_{10}), seskviterpene (C_{15}), diterpene (C_{20}), triterpene (C_{30}), tetraterpene (C_{40}) i politerpenoide (C_5)_n ($n = 45 - 10^5$). Monoterpeni i diterpeni završne korake sinteze i smještaj vrše u plastidima, a seskviterpeni i triterpeni u citosolu (Bohlmann i sur., 1998).

Od navedenih grupa terpenskih spojeva, u sastav eteričnih ulja ulaze monoterpeni i seskviterpeni.

Otkiće da se monoterpenski ugljikovodici sastoje od dviju izoprenskih podjedinica potaklo je Wallacha da 1887. godine formulira “izoprensko pravilo”. Hipoteza da se većina terpena sastoji od izoprenskih jedinica povezanih po načelu “glava- rep”, predstavljala je glavni

napredak u kemiji terpena. Izoprensko pravilo pokazalo je da se povezanost „glavan -rep“ dosljedno ponavlja u većini terpena pa se koristilo kao osnova za određivanje strukture.

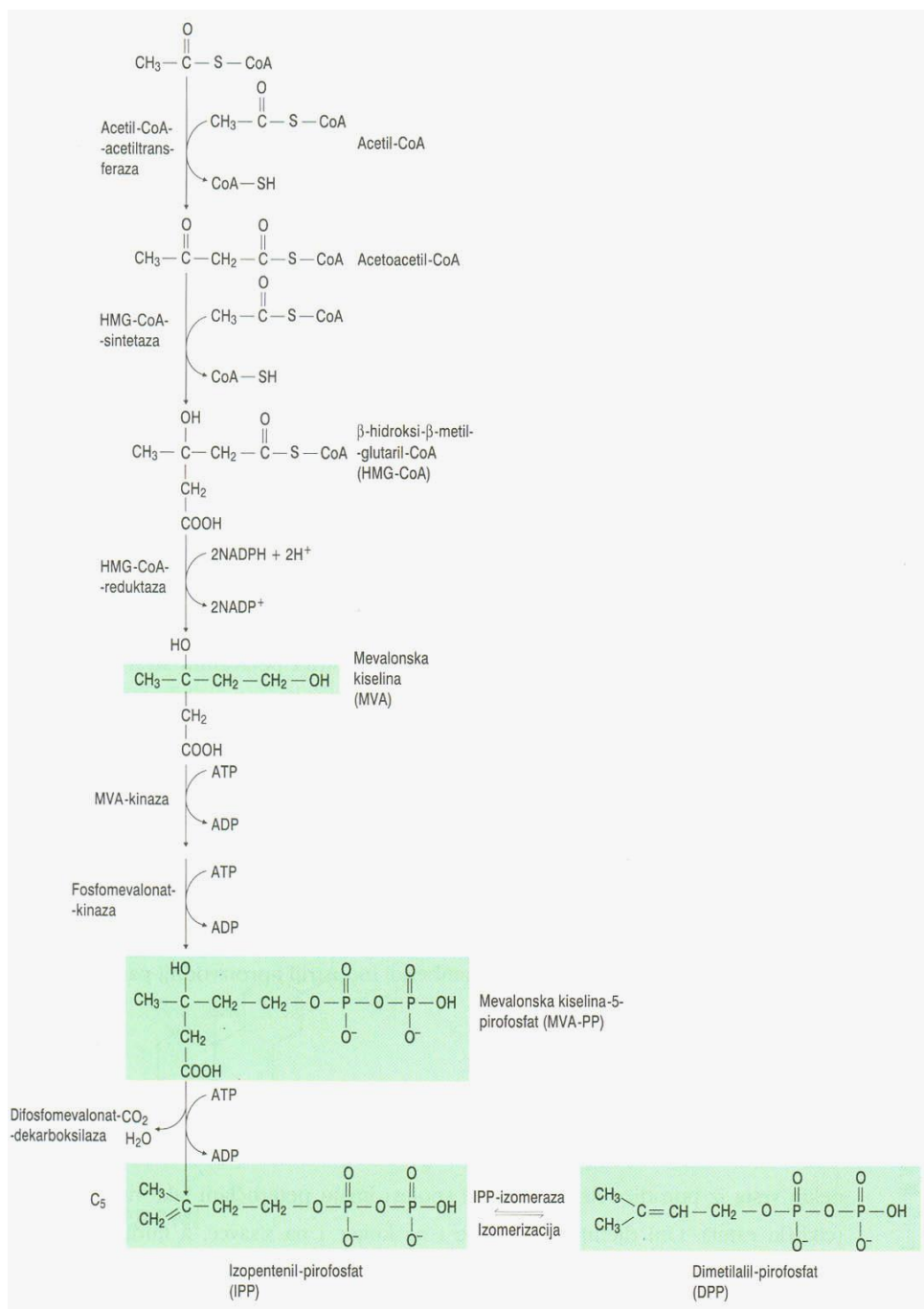
Kako su određivane skupine sve većeg broja terpena, postalo je jasno da svi terpeni ne podliježu izoprenskom pravilu u njegovom najjednostavnijem obliku. Lavoslav Ružička je 1953. godine postavio “biogenetsko izoprensko pravilo” koje se temelji na djelomičnom poznavanju biosinteze terpena. Po ovom pravilu postoji jedinstveni prekursor za svaku grupu terpena, iz kojeg se izvode različiti poznati sastojci grupe. Ružičkovo pravilo ne uzima u obzir točnu biokemijsku prirodu prekursora nego samo utvrđuje da su svi izoprenske strukture. Za svoj rad dobio je Nobelovu nagradu godine. Potvrda njegovom pravilu stigla je 1956. godine kada je izolirana mevalonska kiselina (C_6) i kada je ustanovljeno da lako stvara izoprenidnu strukturu.

(IZVOR: <http://www.pmf.unsa.ba/hemija/files/Katedra%20za%20organsku%20hemiju%20i%20biohemiju/Predmeti%20KOHBH/I ciklus/IV godina/Hemija prirodnih produkata/Terpeni.pdf>, PRISTUPLJENO: 05. 09. 2015.)



Slika 13. Izoprenska jedinica

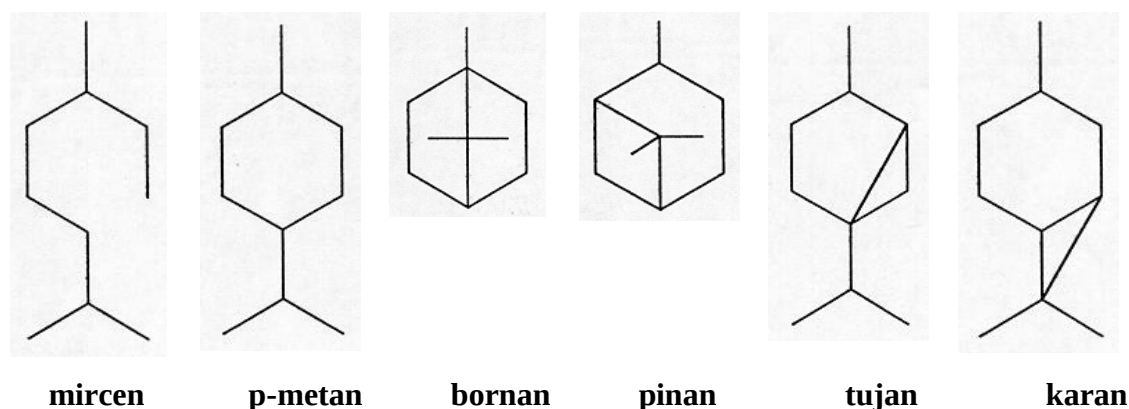
IZVOR: <http://-lajt.onet.pl/encyklopedia/81500,41832,zdjecie.html>



Slika 14. Sinteza terpena iz acetil-CoA u putu mevalonske kiseline (preuzeto iz Pevalek-Kozlina, 2003).

2.5.1.1.1. Monoterpeni (C₁₀)

Monoterpeni su vrlo česta sastavnice eteričnog ulja. Primjenjuju se u i medicinske svrhe, ali veću ulogu imaju kao korigensi okusa i mirisa u lijekovima i ljekovitim pripravcima. Nastaju povezivanjem dvije izoprenske jedinice po načelu „glava-rep“. Povezivanjem DPP i IPP djelovanjem enzima transferaze nastaje geranil-pirofosfat (GPP). GPP je uz svoje izomere (linalil-pirofosfat i neril-pirofosfat) prekursor svih monoterpena (Gershenzon i sur., 2000). Hidrolizom GPP-a nastaje geraniol, sastavnica mnogih eteričnih ulja (npr. ružmarinovog). Oksidacijom geraniola dobije se citrat koji je također vrlo zastupljen u eteričnim uljima. Monoterpeni se dijele prema stupnju oksidacije na: ugljikovodike, alkohole, aldehide, ketone, fenole, okside. Mogu biti aciklički i ciklički. Ciklizacijskim reakcijama je znatno povećana količina monoterpena. Ciklički terpeni mogu biti monociklički i biciklički. Poznato je mnogo monoterpenih strukturu, a najčešće su prikazane na Slici 15. (Mahmoud i Croteau, 2002).

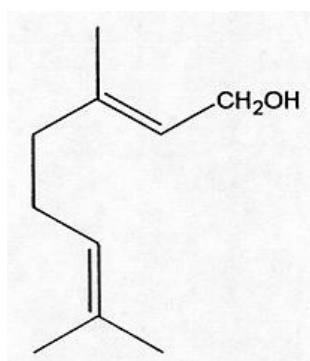


Slika 15. Najčeći skeleti monoterpena IZVOR:

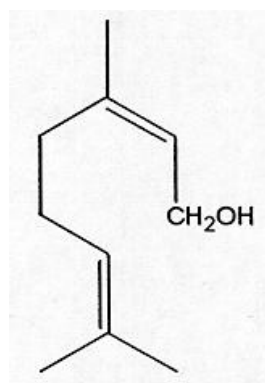
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bizyklische_Monoterpene.svg

Monoterpene također dijelimo na pravilne (linearne, cikličke) i nepravilne.

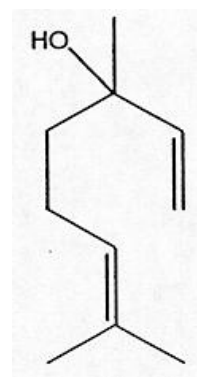
Linearni terpeni imaju skelet mircena. Relativno su nestabilni i imaju agresivniji miris zbog nezasićenosti. Predstavnici su geraniol, nerol, linalol, njihovi oksidirani i reducirani oblici te micen, cimen, allocimen (Slika 16.).



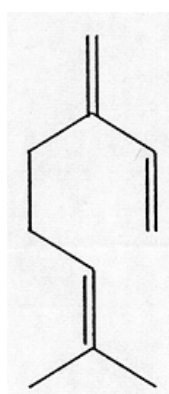
geraniol



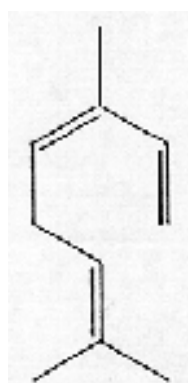
nerol



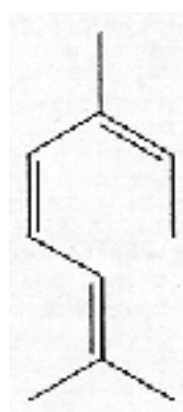
linalol



mircen



β -ocimen



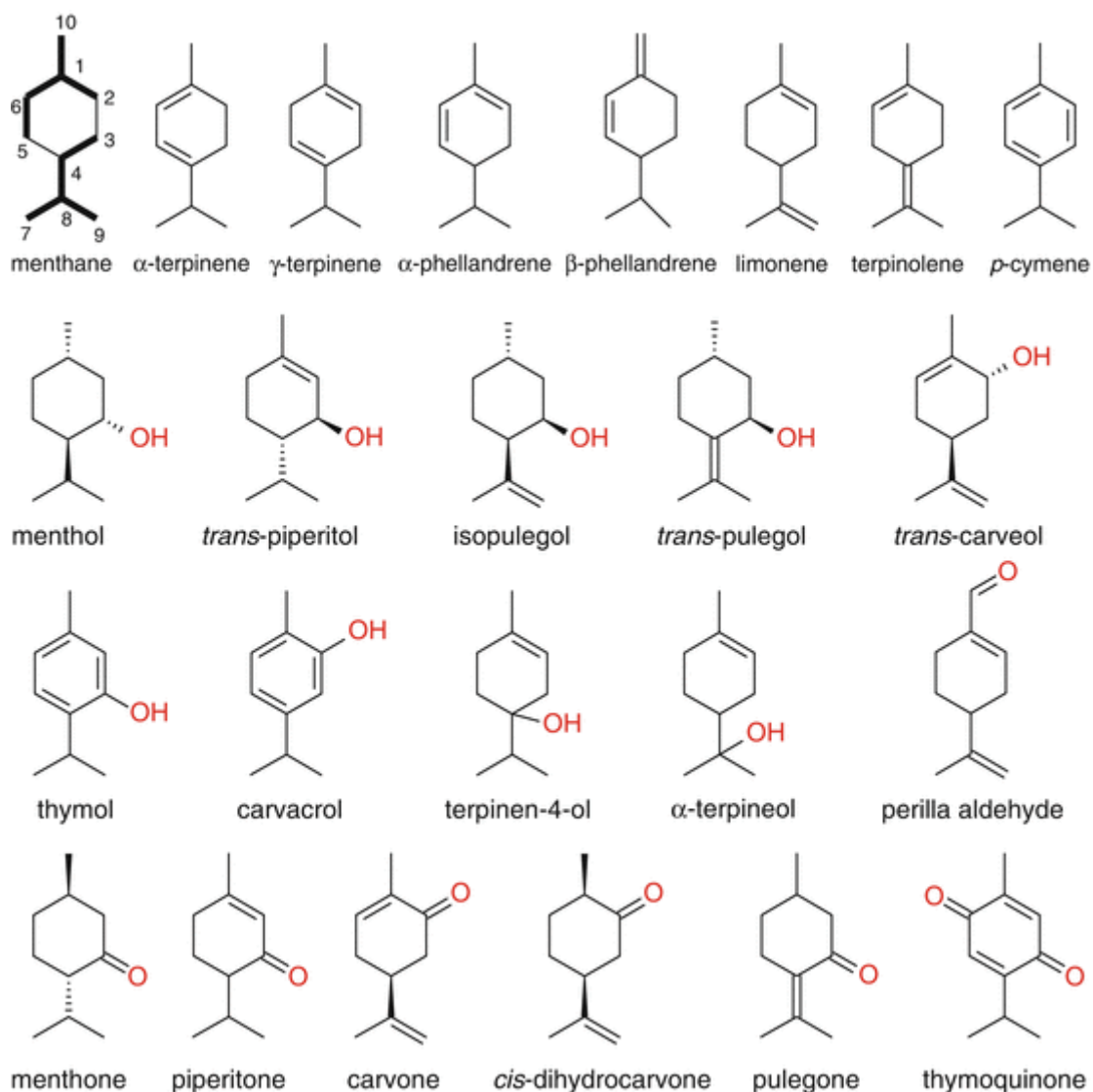
aloocimen

Slika 16. Linearni monoterpeni IZVOR:

http://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-642-22144-6_130#page-1

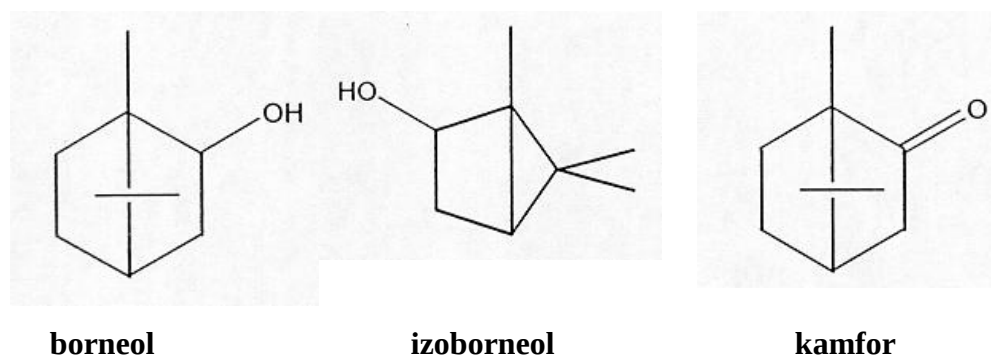
Ciklički monoterpeni su široko rasprostranjeni u prirodi i predstavljaju važne mirisne i začinske komponente. Prekursor cikličkih monoterpena je neril-kation koji ciklizacijom daje α -terpinil-kation, odnosno terpinen-4-il-kation.

Monociklički monoterpeni čine različiti derivati p-metana (Slika 17.).



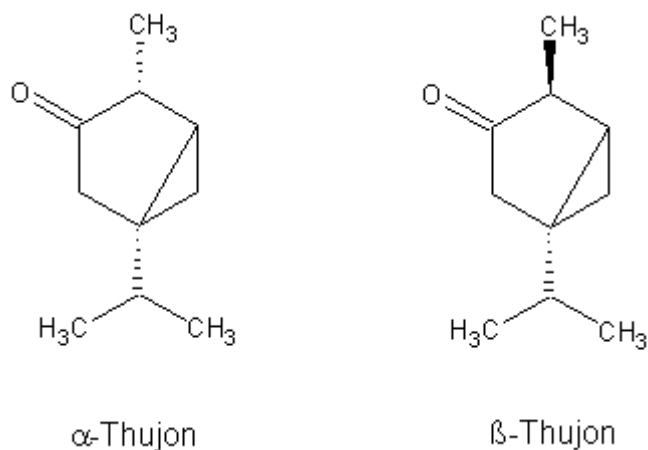
Slike 17. Monociklički monoterpeni u sastavu eteričnih ulja IZVOR: (Chizzola 2013).

Biciklički monoterpeni se formiraju ciklizacijom terpenil kationa u procesima biosinteze (Slika 18.).



Slika 18. Biciklički monoterpeni IZVOR: (Chizzola, 2013)

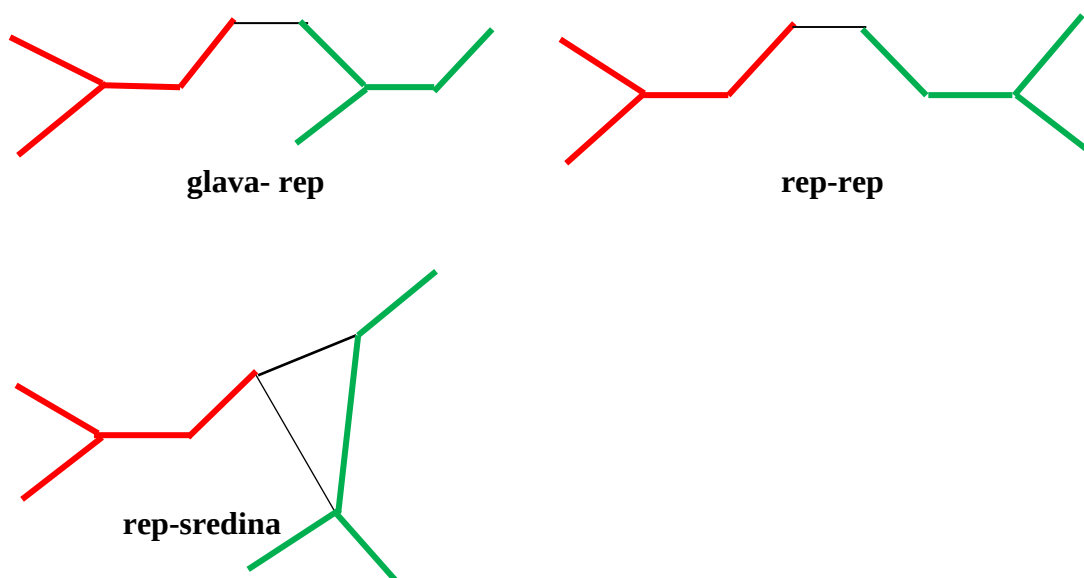
U bicikličke monoterpene spada i keton tujon koji se u prirodi javlja u obliku dva stereoizomera (Slika 19.). Zastupljen je u eteričnom ulju kadulje (*Salvia officinalis*) i pelina (*Artemisia absinthum* L.). U većim količinama je otrovan.



Slika 19. Stereoizomeri tujona

IZVOR: <http://www.plantagea.hr/dev/ketoni>

Nepravilni monoterpene su oni kod kojih su izoprenske jedinice povezane glava – glava, glava – sredina, ili spojevi nastali pregradnjom glava – rep struktura (Slika 20). Osim IPP-a, prekursor im je krizantemil–pirofosfat koji nastaje kondenzacijom dviju molekula DPP (Dewick, 1997; Bruneton, 1995; Mann i sur., 1994).



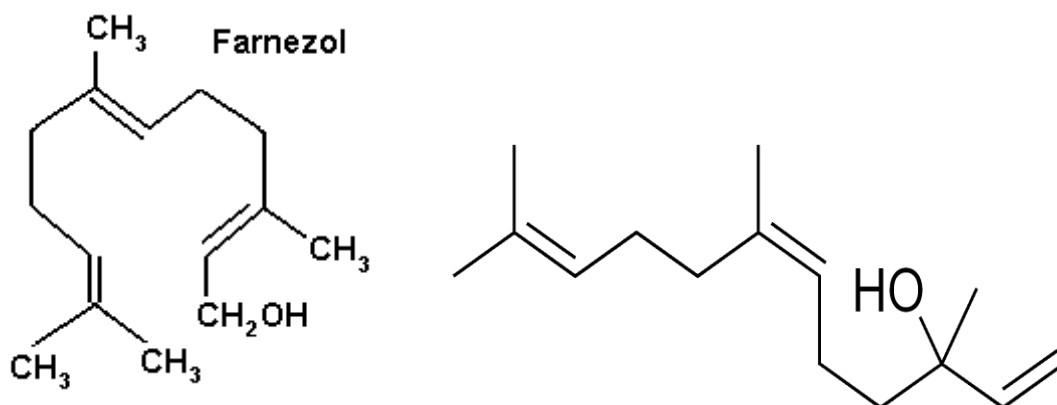
Slika 20. Načini povezivanja izoprenskih jedinica

2.5.1.1.2. Seskviterpeni (C₁₅)

Seskviterpeni imaju 15 ugljikovih atoma. Njihova biosinteza nadovezuje se na sintezu monoterpena. Stvoreni trans-geranil pirofosfata (GPP) kondenzira s još jednom molekulom izopentenil-priofosfata (IPP) pa nastaje farnezil-pirofosfat koji je prekursor u sintezi svih seskviterpena. Poznato je više od 200 različitih seskviterpena koji ulaze u sastav eteričnih ulja. Poput monoterpena, mogu biti ciklički i aciklički ugljikovodici, alkoholi i ketoni. (Mann i sur., 1994).

Brojni seskviterpeni djeluju kao fitoaleksini, antibiotski spojevi koje biljke proizvode kao odgovor na napade mikroba ili za odvrćanje herbivora.

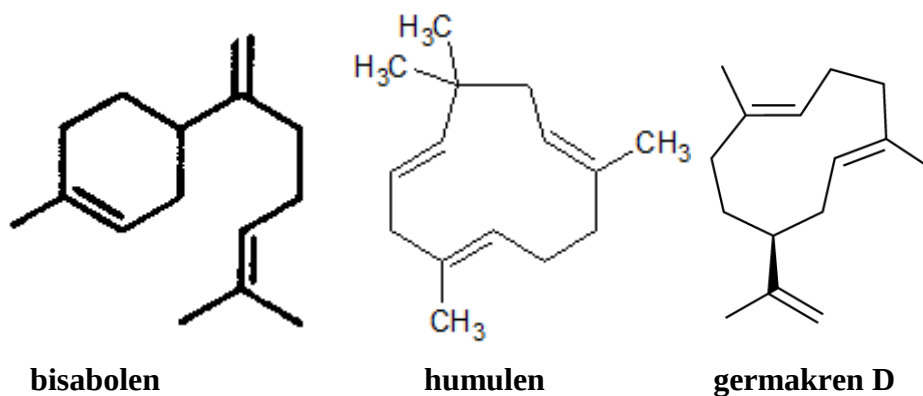
Spojevi farnezol i nerolidol su najpoznatiji primjer acikličkih seskviterpena (Slika 21.).



Slika 21. Farnezol i nerolidol

IZVOR: <http://www.aroma-ingredients.basf.com/ProductsDetail.aspx?PRD=30034996>

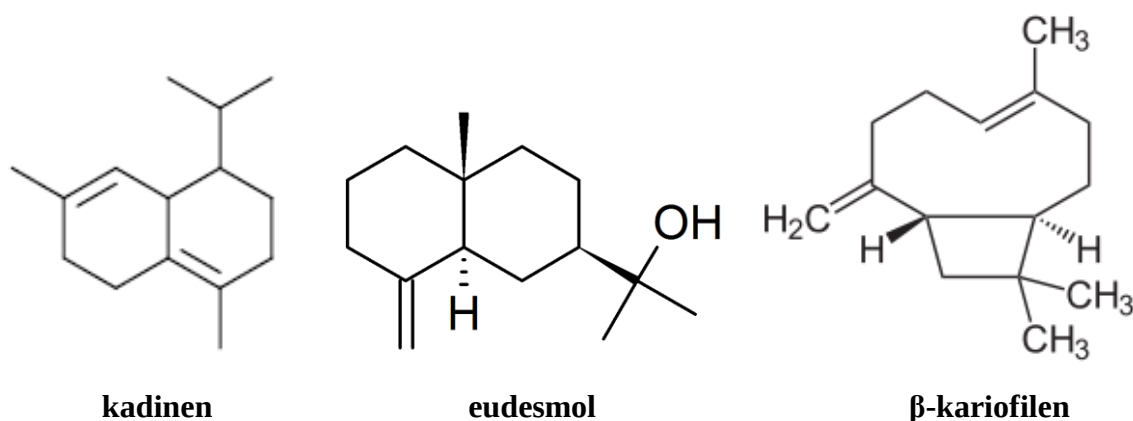
Primjeri monocikličkih seskviterpena su spojevi bisabolen, humulen i germakren D (Slika 22.).



Slika 22. Monociklički seskviterpeni

Bisabolen je jedan od najrasprostranjenijih, izoliran iz eteričnog ulja limuna i omorike, nalazi se i u đumbiru.

Kadinen, eudesmol, azulen i β -kariofilen su primjeri najzastupljenijih bicikličkih seskviterpena (Slika 23.).



Slika 23. Biciklički seskviterpeni

IZVOR: <http://documents.tips/documents/75318240-skripta-farmakognozija-2-1.html>

Azulen je izomer s naftalenom. Daje uljima intenzivnu plavu boju, a glavni je sastojak eteričnog ulja kamilice-kamazulen. Izuzetno je korišten u izradi kozmetičkih pripravaka zbog protuupalnog djelovanja.

2.5.1.1.3. Diterpeni (C_{20})

Nešto su rjeđi u eteričnim uljima, ali ih nalazimo u smolama bora i drvenastih tropskih mahunarki. Sastoje se od četiri C_5 jedinice. Djeluju kao herbivorni otrovi. Farmakološki je

najvažniji taksol iz tise (*Taxus brevifolia*), koji inhibira rast zloćudnih tumora (Pevalek-Kozina, 2003).

2.5.1.2. Fenilpropani

Fenilpropani su aromatski spojevi sa postranim propilnim lancem vezanim na benzensku jezgru. Prsten je često supstituiran u *para* položaju (npr. –OH, –OCH₃). Nastaju direktno iz aminokiseline fenilalanina. Biosinteza fenilpropana odvija se putem šikiminske kiseline. Taj put vodi od jednostavnih ugljikohidrata do aminokiselina. Šikiminska kiselina, koja je jedan od produkata biosinteze, stvara se iz eritroza-4-fosfata i piruvične kiseline. U reakciji sa još jednom molekulom piruvične kiseline nastaje korizminska kiselina, koja uz prisutnost dušika daje aromatske aminokiseline-prekusore fenilpropanskih derivata. Anetol koji čini 90% sastava eteričnog ulja anisa (*Pimpinella anisum* L.) je po kemijskom sastavu fenilpropan. (Pevalek-Kozina, 2003).

2.6. ETERIČNO ULJE RODA *Teucrium*

Vrste roda *Teucrium* od davnina se koriste u narodnoj medicini za opuštanje mišića, kao diuretici, antidijabetici, analgetici, antireumatici, antiseptici, antipiretici, stimulansi, protiv upala, kao i u liječenju probavnih tegoba (Šamec i sur., 2010). Kremer i sur. (2012) navode osam vrsta roda *Teucrium* rasprostranjenih u Hrvatskoj i pet vrsta u Bosni i Hercegovini.

Dosadašnja kemijska istraživanja vrsta roda *Teucrium* otkrila su u eteričnom ulju tanine, terpene (većinom diterpene) (Grazybek, 1969), flavonoide (Harborne i sur., 1986; Kalodžera i sur., 1993), steroidne smjese (Ulubelen i sur., 1994; Kisiel i sur., 1995). Eterična ulja roda *Teucrium* jedno je od najbogatijih izvora diterpena. Imaju ulogu u zaštiti biljke od herbivora i kukaca te ljekovito djelovanje.

Kao i kod ostalih vrsta iz porodice Lamiaceae, biljni organi roda *Teucrium* prekriveni su žljezdanim i nežljezdanim dlakama. U žljezdanim dlakama nastaje eterično ulje. Ulja imaju različite prinose u različitim vrstama, u rasponu između 0,5% i 1,5%, a postotci glavnih kemijskih sastojaka znatno odstupaju od vrste do vrste.

Proučavana su eterična ulja vrsta koje rastu u Hrvatskoj, Korzici, Srbiji, Crnoj Gori, Iranu i Grčkoj (Bellomaria i sur., 1998).

Fitokemijska istraživanja su pokazala da *T. polium* sadrži različite spojeve, kao što su iridoidi, flavonoidi i diterpeni (Piozzi i sur., 2005). Sastav eteričnog ulja *T. polium* koji je bio predmet

nekoliko istraživanja, nedavno je sažet u radu kojeg su objavili Cozzani i sur. (2005). Opisano je da se razlika u kemijskom sastavu eteričnog ulja vjerojatno javlja zbog različitih podvrsta i / ili zemljopisnog podrijetla biljaka.

Proučavan je i kemijski sastav vrsta *Teucrium brevifolium*,, *Teucrium flavum*, *Teucrium montbretii* i *Teucrium polium*. U četiri eterična ulja identificirano je 150 sastojaka. U cijelosti u ulju su najviše zastupljeni seskviterpeni (oksidi i ugljikovodici) te monoterpeni. U nekih vrsta imaju udio i fenoli.

U ulju vrste *Teucrium brevifolium* najzastupljeniji sastojci su spatulenol i delta-kadinen. U ulju vrste *Teucrium flavum* glavne komponente su kariofilen, 4-vinilguaciol, kariofilen-oksidi i α -humulen. U *Teucrium montbretii* je najzastupljeniji fenol karvakrol, seskviterpeni kariofilen i kariofilen –oksidi. U *Teucrium polium* prevladavaju karvakrol, kariofilen-oksidi, kariofilen te pinen (Menichini, 2008).

Proučavanje *Teucrium* vrsta otkrilo je da samo *T. arduini* sadrži flavonski glikozidi cirsimaritin-4-glukozid (Harborne i sur., 1986). Pronađeno je šest flavonoida (Kalodera i sur., 1993), (derivati apigenina, luteolina i cirsimaritina) u Hrvatskim uzorcima *T. arduini*.

Literaturni pregled sastava eteričnog ulja kod nekih vrsta roda *Teucrium*, (*T. melissoides*, *T. polium*, subsp. *capitatum*, *T. haenselery*, i *T. capitatum*,) otkriva monoterpena, npr. α -pinene, β -pinene, p-cimene i limonene koji su glavni sastojci. Također, u ulju vrsta *T. orientalis* L. var. *orientalis*, *T. fruticans*, *T. abutiloides*, *T. salviastrum*, *T. turrendanum* i *T. betonicum* identificirani su seskviterpeni β -kariofilen, germakren D i α -humulen koji su prikazani kao glavni sastojci (Ahmadi i sur., 2002; Cozzani i sur., 2005; Gaspar i sur., 1997; Yildirim i sur., 2004; Flamini i sur., 2001; Barroso i sur., 1993; Cavalerio i sur., 2002; Blazquez i sur., 2003).

U vrste *T. hyrcanicum* koja je endem uz Kaspijsko jezero (Rechinger i sur., 1982) je identificirano 36 sastojaka. Sastoji se od oksigeniranih monoterpena, seskviterpena i oksigeniranih seskviterpena od kojih prevladavaju linalol, (E)- β -farnesen. Seskviterpeni dominiraju nad monoterpenima.

Ulje vrste *T. chamaedris* ssp. *chamaedrys* je bogato seskviterpenima s α -murolenom, β -kariofilenom i (Z)- β -farnesenom kao glavnim sastojcima. Među identificiranim monoterpenima u ovom ulju, α -pinen, β -pinen i limonen su najobilniji. Germakren D, (Z)- β -farnesen, β -kariofilen, α -pinen i delta-kadinen su glavni sastojci ulja vrste *T. chamaedrys* sakupljene u sjevernom Iranu (Morteza-Semnani i sur., 2005).

U ulju vrste *T. scordium* zastupljeni su u najvećem postotku seskviterpeni, zatim monoterpeni, a ostalo su neterpenski spojevi. Kariofilen-oksidi je identificiran kao jedan od glavnih sastojaka (Vokou i sur., 1985).

Ulje šest vrsta roda *Teucrium* s Iberijskog poluotoka i Balerijskog otoka je karakterizirano s velikim koncentracijama istih sastojaka (aristolena, β -kariofilena, α -humulena, kariofilen-epoksida i spatulenola), što potvrđuje blisko morfološko srodstvo između ovih vrsta (Velasco-Neguerela i sur., 1990).

Eterično ulje vrste *Teucrium salviastrum*, endemske vrste u Portugalu čine monoterpeni: (Z)- β -ocimen, limonen i seskviterpenski ugljikovodici: (E)- β -farnesen, E-kariofilen i germakren D. Kvantitativne i kvalitativne razlike u sastavu ulja vrsta *Teucrium* ovise o zemljopisnim i klimatskim faktorima, genetici, kao i vremenu branja biljnog materijala iz kojeg izoliramo eterično ulje. Zbog toga eterična ulja svrstavamo u različite kemotipove (Kremer i sur., 2011a, b).

2.7. ETERIČNO ULJE VRSTE *Teucrium arduini* L. (Arduinov dubačac) S RAZLIČITIH LOKALITETA

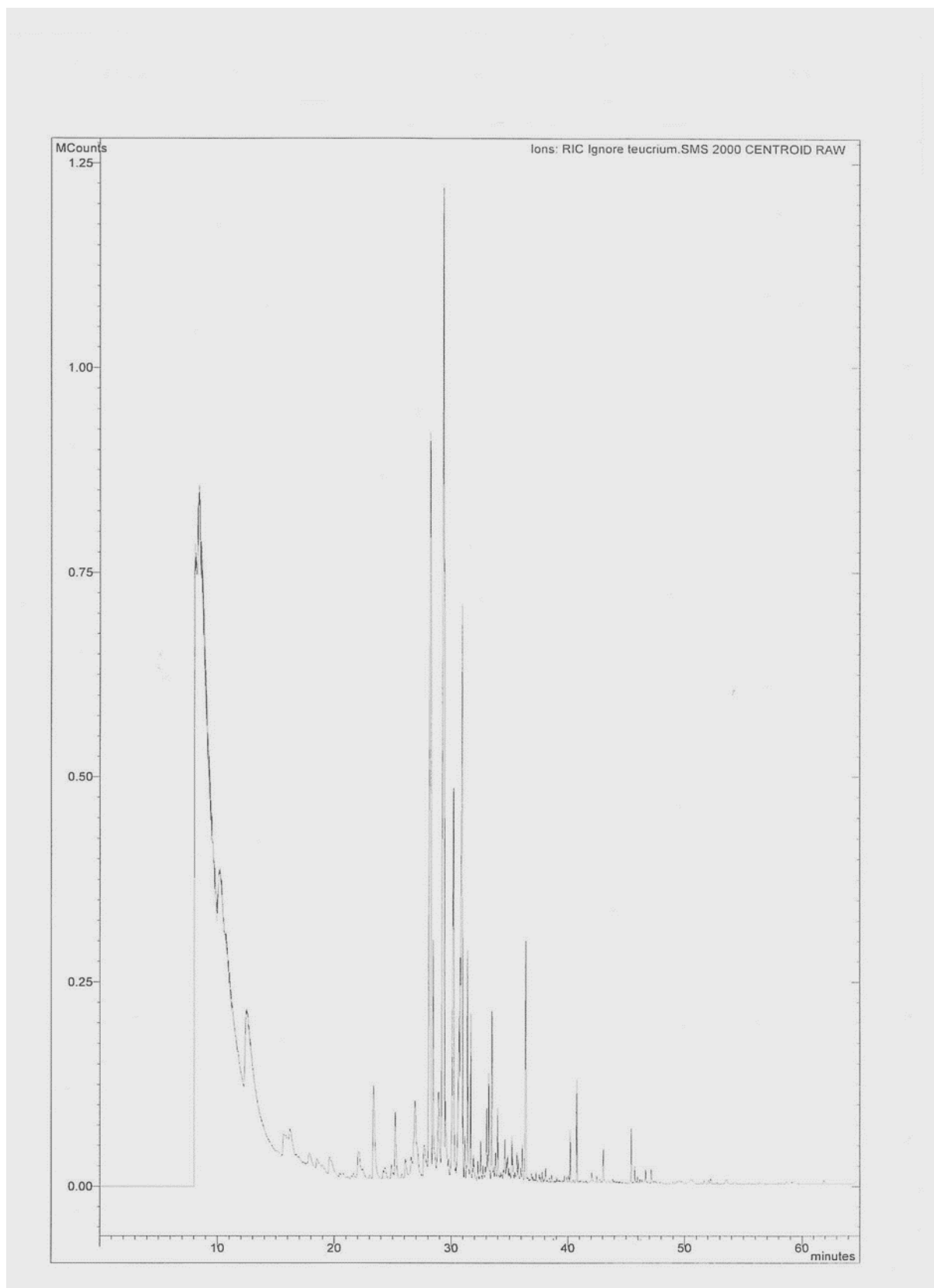
Vrsta *Teucrium arduini* (Arduinov dubačac) s različitih lokaliteta u Hrvatskoj te Srbiji i Crnoj Gori istražene su s obzirom na morfološko-anatomske razlike (Lakušić i sur., 2007; Lakušić i sur., 2010). Također, istražene su mikro i makromorfološke značajke vrste *T. arduini* sa šest lokaliteta u Hrvatskoj (Kremer i sur., 2011a). Jurišić-Grubešić i sur. (2007) su opisali različite tipove trihoma ove vrste kao mikromorfološku značajku. Osim morfoloških istraživanja, u nekoliko je radova određen i sastav sekundarnih metabolita u vrste *T. arduini*. Komponente koje su zastupljene u eteričnom ulju vrste *T. arduini* sa različitih lokacija su: seskviterpeni, oksigenirani seskviterpeni, monoterpeni i oksigenirani monoterpeni. Glavni sastojak seskviterpenskih ugljikovodika je β -kariofilen (Slika 24.), germakren D, a oksigeniranih seskviterpena kariofilen-oksidi. Od monoterpenskih ugljikovodika najvažniji su limonen i pinen te oksigeniranih monoterpena karvakrol (Šamec, 2013).

U radu Kremera i sur. (2011 a, b) spektrofotometrijski je određen postotak nekih grupa fenolnih spojeva u listu, cvatu i stabljici vrste *T. arduini* sa šest lokaliteta. Sadržaj ukupnih fenola kreće se u rasponima od 5,42% do 13,55%, tanina od 0,76% do 6,81%, flavonoida od 0,06% do 0,40% te ukupnih fenolnih kiselina od 1,46% do 5,07%, ovisno o lokalitetu i biljnom organu (Tablica 1.) Uspoređivan je i udio ukupnih fenola, tanina, β -fitosterola i

gorkih komponenti u sedam kultiviranih i divljih vrsta roda *Teucrium* (Jurišić-Grubešić i sur., 2012). U vrsti *T. arduini* nisu pronađene značajne razlike u razini ispitivanih komponenti između divljih i kultiviranih biljka (Jurišić-Grubešić i sur., 2012.)

Eteričnog ulja endemične vrste *T. arduini* sabrane na Biokovu (Hrvatska) karakterizira velika koncentracija seskviterpenskih ugljikovodika, od kojih su β -kariofilen i germakren D glavni spojevi, a slijedi ih oksigenirani monoterpen borneol. Sve druge komponente imaju udio ispod 4%. Seskviterpen germakren D je jedan od glavnih spojeva u ulju *T. arduini* iz Crne Gore. Prema Dunkić i sur. kariofilen-oksidi su glavni spojevi vrste *T. arduini* eteričnog ulja iz Hrvatske. Što se tiče sadržaja makroelemenata (Na, Ca, K, Mg) i elemenata u tragovima (B, Fe, Cu, Mn, Zn, Al, Pb, Cr, Cd, Ni) u vrsti *T. arduini* L. sa Biokova najveći je sadržaj Ca, a najmanji Na. Među mikronutrijentima (B, Fe, Cu, Mn, Zn) najzastupljeniji element je Fe. Od ostalih elemenata u tragovima najzastupljeniji je Al. Jurišić i sur. su otkrili da sadržaj makroelemenata u *T. arduini* sa planine Velebit (Hrvatska) je nešto veći, a prevladavaju Ca, K i Mg. Istraživan je sadržaj teških metala u *Teucrium chamaedrys* L. i *T. polium* L. prikupljenih u rudarstvenim stranicama (*T. chamaedrys*, *T. polium*) u sjevernoj Albaniji. Otkriven je nešto veći sadržaj Zn, Cu, Cr, Cd i Ni u odnosu na vrste s drugih lokacija. Time je ustanovljeno da okolišni čimbenici imaju utjecaj na sadržaju određenih makro i mikroelemenata (Kremer i sur., 2012).

U istraživanju Kremera i sur. (2015) koje je provedeno na 11 populacija vrste *Teucrium arduini* pronađene su 52 komponente i klasificirane na osnovu njihove kemijske strukture u 8 klasa. Seskviterpenski ugljikovodici bili su glavne komponente sastojaka svih *T. arduini* populacija, osim u Idbaru (Bosna i Hercegovina), gdje su oksigenirani monoterpeni bili glavne komponente, s piperiton-oksidiom kao glavnim spojem. Takva visoka koncentracija piperiton-oksida nije zabilježen u prethodnim istraživanjima vrsta roda *Teucrium*. Također, oksidirani monoterpen piperiton-oksidi (10,3%) i pulegon (26,3%) su važni sastojci istraživanih eteričnih ulja vrste *Teucrium arduini* L. sa Učke (Hrvatska).



Slika 24. Kromatogram ukupne ionske struje za eterično ulje vrste *Teucrium arduini* L. na koloni CP Sil 8CB. Najveći pik je spoj β -kariofilen

Tablica 1. Fitokemijski sastav (%) eteričnog ulja vrste *Teucrium arduini* L.

Broj	Komponenta	RI	<i>Teucrium</i> <i>arduini</i> godina (udio %) 2010 (2.5)
1.	α -Tujen	924	0.8
2.	α -Pinen	935	0.2
3.	Kamfen	947	0.2
4.	1-Okten-3-ol	974	0.8
5.	Mircen	988	0.3
6.	α -Terpinen	1016	0.9
7.	<i>p</i> -Cimen	1021	1.7
8.	Limonen	1028	4.7
9.	(Z)- β -Ocimen	1032	1.6
10.	γ -Terpinen	1057	0.9
11.	Sabinen hidrat	1065	0.8
12.	Linalol	1097	1.9
13.	<i>allo</i> -Ocimen	1128	0.5
14.	Kamfor	1143	0.6
15.	Borneol	1165	0.9
16.	Terpinen-4-ol	1174	1.1
17.	α -Terpineol	1186	1.9
18.	Mirtenol	1194	0.8
19.	Nerol	1227	1.7

20.	Timol metil eter	1230	0.9
21.	Karvakrol metil eter	1241	0.7
22.	Geraniol	1249	1.7
23.	Karvakrol	1298	3.1
24.	Neril acetat	1358	0.2
25.	Aromadendren	1439	4.9
26.	α –Humulen	1452	4.8
27.	(E)- β –Farnesen	1454	5.6
28.	β -kariofilen	1467	19.9
29.	Viridifloren	1496	4.3
30.	δ -Kadinen	1522	5.3
31.	Spatulenol	1578	5.0
32.	Kariofilen oksid	1582	10.6

Ukupno:	89.3%
---------	-------

RI – retencijski indeks na koloni CP sil 8 CB

3. SAŽETAK

Rod *Teucrium* pripada porodici Lamiaceae. Vrste roda *Teucrium* imaju razvijene kseromorfizme kao prilagodba na mediteransko podneblje koje uglavnom naseljavaju. Jedan od kseromorfizama je prisutnost žljezdanih i nežljezdanih trihoma koji prekrivaju površinu svih vegetativnih i generativnih organa. Žljezdani trihomi koji nastaju od epidermalnih stanica, sudjeluju u proizvodnji sekundarnih metabolita. Eterično ulje jedan od važnih sekundarnih metabolita kako za biljku, tako i za čovjeka. Za miris i djelovanje eteričnih ulja zaslužni su kemijski spojevi koji ga grade: terpeni i fenilpropanski derivati. Eterično ulje roda *Teucrium* kao i vrste *Teucrium arduini* L. sačinjavaju monoterpeni, oksigenirani monoterpeni, seskviterpeni te oksigenirani seskviterpeni. Sastav eteričnog ulja varira ovisno o lokalitetu biljke, vremenu branja, te dijelu biljke iz kojeg je eterično ulje izolirano. Zbog toga eterična ulja pripadaju različitim kemotipovima U eteričnom ulje vrste *T. arduini* sabrane na Biokovu najzastupljenije komponente su seskviterpeni β -kariofilen i germacren D, a slijedi ih oksigenirani monoterpen borneol. Germacren D je glavni spoj u sastavu eteričnog ulja vrste *T. arduini* iz Crne Gore. Kariofilen-oksidi su najzastupljenija komponenta eteričnog ulja većine *Teucrium* vrsta sabranih u Hrvatskoj. Glavni sastojak eteričnog ulja vrste *T. arduini* iz Idbara (Bosna i Hercegovina) je oksigenirani monoterpen piperiton-oksidi. Piperiton-oksidi i pulegon čine glavne komponente eteričnog ulja vrste *T. arduini* sabrane na Učkoj (Hrvatska).

4. LITERATURA

1. Ahmadi, L., Mirza, M., Shahmir, F. (2002). Essential Oil of *Teucrium melissoides* Boiss. et Hausskn. ex Boiss. Essent Oil Res. **14(5)**: 355-356.
2. Barroso, J., Pedro, L., Figueiredo, A. C., Antunes, T., Sevinate-Pinto, I. i Scheffer J. C. (1993). The essential oils of two endemic *Teucrium* species from Madeira: *T. abutiloides* L'Hér. and *T. betonicum* L'Hér. Flavour Fragr. J. **8**: 277.
3. Bellomaria, B., Arnold, N., Valentini, G. (1998). Essential Oil of *Teucrium flavum* subsp. *hellenicum* from Greece. Journal of Essential Oil Research (Impact Factor: 0.82). **10(2)**: 131-133.
4. Blazquez, M. A., Perez, I. i Boira, H. (2003). Essential oil analysis of *Teucrium libanitis* and *T. turredanum* by GC and GC-MS. Flavour and Fragr. J. **18**: 497-501.
5. Bohlmann, J., Meyer-Gauen, G., Croteau, R. (1998). Plant terpenoid synthases: molecular biology and phylogenetic analysis. Proc Natl Acad Sci U S A. **95(8)**: 4126-33.
6. Bruneton, J. (1995). Pharmacology Phytocemistry Medical Plants. Lavoisier Publishing Inc, Paris.
7. Cavalerio, C., Salgueiro Antunes, R. T., Sevinate-Pinto, I., Barroso, J. G. (2002). Composition of the essential oil and micromorphology of trichomes of *Teucrium salviastrum*, an endemic species from Portugal. Flavour Fragr, J. **17**: 287–291.
8. Chizzola, R., Michitsch, H., Franz, C. (2003). Monitoring of metallic micronutrients and heavy metals in herbs, spices, and medicinal plants from Austria. Eur Food Res Technol. **216**: 407–411.
9. Chizzola, R. (2013): Regular monoterpenes and sesqiterpenes (Essential oils). Natural Products. str. 2973-3008.
10. Connolly, J. D. i Hill, R. A. (1991). Dictionary of terpenoids. Chapman & Hall, London.
11. Cozzani, S., Muselli, A., Desjobert, J. M., Bernardini, A. F., Tomi F. i Casanova J. (2005). Chemical composition of essential oil of *Teucrium polium* subsp. *capitatum* (L.) from Corsica. Flavour and Fragr. J. **20**: 436-441.
12. Devetak, Z. (1995). Eterična ulja i njihova biološka uloga. Radovi hrvatskog društva za znanost i umjetnost III, Sarajevo. str. 93-103.

13. Dewick, P. M. (1997). Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach M
Department of Pharmaceutical Sciences, University of Nottingham, UK.
14. Dunkić, V., Vuko, E., Bezić, N. (2011) Antiphytoviral activity of essential oil from
endemic species *Teucrium arduini*. Natural product communications. **6(9)**: 1385-8
15. Fahn, A. (1990). Plant anatomy. Pergamon Press Ltd, Oxford.
16. Fahn, A. i Cutler, D. F. (1992). Xerophytes, Gebrüder Borntraeger, Berlin – Stuttgart.
17. Flamini, G., Cioni, P. L., Morelli, I., Maccioni, S. i Monti, G. (2001). Composition of
the essential oil of *Teucrium fruticans* L. from the Maremma Regional Park (Tuscany,
Italy). Flavour Fragr. J. **16**: 367.
18. Gaspar, H., Brito Palma, F., Carmen de La Torre, M., Rodriguez, B., Barroso, J. i
Figueiredo, A.C. (1997) Composition of the essential oil of *Teucrium haenseleri*
Boiss. Flavour Fragr, J. **12**: 355.
19. Gryzbek, J. (1969). Phytochemical characteristics of the native *Teucrium* L. species.
Part II. The remaining identified. Dissertationes Pharmaceuticae et Pharmacologicae.
21: 253-260.
20. Hallan, D. L., Gray, J. C., Callow, J.A. (2000). Advances in Botanical Research
incorporating Advances in Plant Pathology. Plant Trihomes. Vol. 31 Academic Press.
21. Harborne, J. B., Tomas-Barberan, F. A., Williams, C. A., Gil, M.I. (1986). A
chemotaxonomic study of flavonoids from *Teucrium* L. species. Phytochemistry. **25**:
2811-2816.
22. Jurišić-Grubešić, R., Vladimir-Knežević, S., Kremer, D., Kalodera, Z., Vuković, J.
(2007). Trichome micromorphology in *Teucrium* (Lamiaceae) species growing in
Croatia. Biologia Bratislava. **62**: 148-156.
23. Jurišić Grubešić, R., Kremer, D., Vladimir-Knežević, S., Vuković Rodríguez, J.
(2012). Analysis of polyphenols, phytosterols, and bitter principles in *Teucrium* L.
species. Central European Journal of Biology. **7**: 542-550.
24. Kalodera, Z. i Jurišić R. (1998). Kemizam eteričnih ulja i njihova upotreba. Prvi
hrvatski simpozij. Aromaterapija, zaštita zdravlja i obogaćenje turističke ponude. str.
21-34.
25. Kalodera, Z., Stanić, Z., Romić, Ž. (1993). Chemotaxonomic study of genus
Teucrium. Farmaceutski Glasnik. **49(3)**: 69-74.
26. Kisiel, W., Piozzi, F., Gryzbek, J. (1995). Terpenoids from *Teucrium montanum*
subsp. *pannonicum*. Plant Medica. **61**: 191-192.

27. Kovačić, S. (2008). Flora Jadranske obale i otoka. Školska knjiga d.d., Zagreb, str. 322-323; 398,-399,405.
28. Kremer, D., Randić, M., Kosalec, I., Brkljačić, A., Lukač, G., Krušić, I., Ballian, D., Bogunić, F., Karlović, K. (2011b). New localities of the subendemic species *Berberis croatica*, *Teucrium arduini* and *Micromeria croatica* in the Dinaric Alps. *Acta Botanica Croatica*. **70**: 289–300.
29. Kremer, D., Stabentheiner, E., Jurišić Grubešić, R., Oberländer, A., Vladimir-Knežević, S., Kosalec, I., Ballian, D. (2011a). A morphological and chemotaxonomic study of *Teucrium arduini* L. in Croatia, and Bosnia and Herzegovina. *Plant Biosystems*. **146**: 1-11.
30. Kremer, D., Stabentheiner, E., Dunkić, V., Dragojević Müller, I., Vujić, L., Kosalec, I., Ballian, D., Bogunić, F., Bezić, N. (2012). Micromorphological and chemotaxonomical traits of *Micromeria croatica* (Pers.) Schott. *Chemistry & biodiversity*. **9**: 755-768.
31. Kremer, D., Bolarić, S., Ballian, D., Bogunić, F., Stešević D., Karlović, K., Kosalec, I., Vokurka, A., Vuković Rodriguez, A., Randić, M., Bezić, N., Dunkić, V. (2015). Morphological, genetic and phytochemical variation of the endemic *Teucrium arduini* L. (Lamiaceae). **116**: 111–119.
32. Mahmoud, S.S., Croteau, R.B. (2002). Strategies for transgenic manipulation of monoterpene biosynthesis in plants. *Trends Plant Sci.* **7**(8): 366-73.
33. Mann, J., Davidson, R. S., Hobbs, J. B., Banthorpe, D. V., Harborne, J. B. (1994). *Natural Products*. Harlow, UK: Addison Wesley Longman Ltd. str. 309–311.
34. McGarvey, D.J., Croteau R. (1995). Terpenoid metabolism. *Plant Cell*. **7**: 1015-26.
35. Menichini, F., Conforti, F., Rigano, D., Formisano, C., Piozzi, F., Senatore, F. (2008). Phytochemical composition, anti-inflammatory and antitumour activities of four *Teucrium* essential oils from Greece. *Food Chemistry*. **115**: 679–686.
36. Lahlou, M. (2004a). Methods to study the phytochemistry and bioactivity of essential oils. *Phytoteraphy Research*. **18** (6): 435-448.
37. Lakušić, B., Lakušić, D., Slavkovska, V., Stevanović, V., Stevanović, B. (2007). Morphoanatomical differentiation of the Balkan endemic species *Teucrium arduini* L. (Lamiaceae). *Archives of Biological Science*. **59**: 369–381.
38. Lakušić, B., Stevanović, B., Jančić, R., Lakušić, D. (2010). Habitat-related adaptations in morphology and anatomy of *Teucrium* (Lamiaceae) species from the Balkan peninsula (Serbia and Montenegro). *Flora*. **205**: 633–646.

39. Metcalfe, C.R., Chalk, L. (1985). Anatomy of dicotylednes. Volumen I. Charendon press – Oxford, Oxford.
40. Morteza-Semnani, K., Akbarzadeh, M., and Rostami, B. (2005). The essential oil composition of *Teucrium chamaedrys* L. from Iran. *Flavour Fragr J.* str. 544-546.
41. Nikolić, T. (2013). *Sistemska botanika*. Alfa d.d., Zagreb, str. 734-740.
42. Nikolić, T. (2015). Detaljan pregled *Teucrium arduini* L.. *Flora Croatica baza podataka /Flora Croatica Database*. Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb. (URL <http://hirc.botanic.hr/fcd>). PRISTUPLJENO:05.09.2015.
43. Pavletić, Z. (1997). *Cormobionta-internaskripta*. Porodica Lamiaceae. Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
44. Petričić, J. (1980): *Vježbe iz farmakognozije I*. sveučilišna naknada Liber, Zagreb.
45. Pevalek – Kozlina, B. (2003). *Fiziologija bilja*. Profil Zagreb, Zagreb.
46. Pfeiffer, Ž., T., Kristin, Lj., Štolfa, I., Lovaković, T., Tikas, V., Lepuš, H. (2014). *Praktikum iz anatomije biljaka* (ULR: <http://biologija.unios.hr/webbio/wp-content/uploads/2014/materijali/praktikum-iz-anatomije-biljaka.pdf> PRISTUPLJENO: 05.09.2015.)
47. Piozzi, F., Bruno, M., Rosselli, S., Maggio, A. (2005). Advances on the chemistry of furano-diterpenoids from *Teucrium* genus. *Heterocycles*. **65**: 1221-1234.
48. Potočić, Z. (1980). *Šumarska enciklopedija*. Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb.
49. Rechinger, K.H. (1982). *Flora Iranica* No. 150. Akademische Druck and Verlagsanstalt Graz, Austria. str. 36.
50. Redžić, S. (2007). Biodiversity of endemic plants of the Western Balkan area as a source of new medicines. *Planta Medica*. **73 / 9**: 1013-1013.
51. Rudall, P. (1992). *Anatomy of Flowering Plants*. Cambridge University Press, Cambridge.
52. Sevinate-Pinto, I. i Antunes, T. (1991). Gladular trihomes of *Teucrium scorodonia* L. *Ultrastructure and Secretion*. *Flora*. **185**: 207-213.
53. Smoljić, I. (2003). Kserofitske osobine listova predstavnika porodice Lamiaceae (Xeromorphic adaptation of leaves in Lamiaceae species flower and leaf infusions. *Teucrium arduini* L. antioxidant capacity.

57. Šamec, D. (2013). Fitokemijska i genetska istraživanja vrsta *Teucrium arduini*, *Moltkia petraea*, *Micromeria croatica* i *Rhamnus intermedi*. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek.
58. Šamec, D., Gruz, J., Strnad, M., Kremer, D., Kosalec, I., Jurišić Grubešić, R., Karlović, K., Lucić, A., Piljac-Žegarac, A. (2010). Antioxidant and antimicrobial properties of *Teucrium arduini* L. (Lamiaceae). *Food and Chemical Toxicology* **48**: 113–119.
59. Šilić, Č. (1984). Endemične biljke, Izdavačka kuća Svjetlost, Sarajevo, str. 113.
60. Tutin, T. G., Wood, D. (1972). *Flora Europea*. U: Heywood, V.H., Burges, N.A., Moore, D. M., Valentine, D. H., Walters, S.M., Webb, D.A. *Teucrium*, vol. 3. Cambridge University Press, Cambridge, str. 129-135.
61. Ulubelen, A., Topcu, G., Kaya, U. (1994). Steroidal compounds from *Teucrium chamaedrys* subsp. *chamaedrys*. *Phytochemistry* **36**: 171-173.
62. Velasco-Negueruela, A. i Perez-Alonso, M. J.(1990). The volatiles of six *Teucrium* species from the Iberian Peninsula and the Baleric islands. *Phytochemistry*. **29**: 1165-1169.
63. Vokou, D. i Bessiere, J. M. (1985). Volatiles constituents of *Teucrium polium*. *J. Nat. Prod.* **48**: 498-499.
64. Wagner, H. (1993). *Pharmazeutische Biologie*, 5. Auflage. Gustav Fischer Verlag – Studgart ,New York.
65. Yildirim, A., Cakir, A., Mavi, A., Yalcin, M., Fauler, G., Taskesenligil, Y.(2004) The variation of antioxidant activities and chemical composition of essential oils of *Teucrium orientale* L. var. *orientale* during harvesting stages. *Flavour and Fragrance*. **19**(5): 367-372.
66. Anonymus (2015) *Histologija biljaka, Trajna tkiva, Sustav kožnih tkiva-epiderma* ULR: <http://bs.scribd.com/doc/142343752/Histologija#scribd> PRISTUPLJENO: 05.09.2015.
67. AUTOR: Mr. Sc. Jasminka Papić, dipl. ing. biotehnologije (2010) ULR: <http://aromaterapija.info/aromaterapija/uspjesnost-primjene-etericnih-ulja-u-aromaterapiji-proporcionalna-je-njihovoj-kakvoci/>
68. Anonymus(2015):
69. ULR:<http://herbarium.usu.edu/taxa/lamiaceae.htm> PRISTUPLJENO:05.09.2015
70. Anonymus (2015):

71. ULR: www.pmfst.unist.hr/~bezic/OPCA_BOTANIKA%201.PPT
PRISTUPLJENO: 05.09.2015
72. Anonymus (2015): ULR: <http://www.jardinsmichelcorbeil.com/produit/teucrium-chamaedrys-summer-sunshine/> PRISTUPLJENO: 05.09.2015.
73. Anonymus:
http://florevirtuelle.free.fr/index.php?id_partie=3&id_page=2&genre=Teucrium&espece=polium PRISTUPLJENO: 05.09.2015.
74. Anonymus: <http://bs.scribd.com/doc/142343752/Histologija#scribd>
75. PRISTUPLJENO: 05.09.2015.
76. Anonymus: <https://mikrosvijet.wordpress.com/2010/10/15>
77. PRISTUPLJENO: 05.09.2015.
78. Anonymus: http://www.botanic.hr/praktikum/Digital_pur8.htm
79. PRISTUPLJENO: 05.09.2015.
80. Anonymus: <http://aromaterapija.info/aromaterapija/uspjesnost-primjene-etericnih-ulja-u-aromaterapiji-proporcionalna-je-njihovoj-kakvoci/>
81. PRISTUPLJENO: 05.09.2015.
82. <http://-lajt.onet.pl/encyklopedia/81500,41832,zdjecie.html>
83. PRISTUPLJENO: 05.09.2015.
84. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bizyklische_Monoterpene.svg
PRISTUPLJENO: 05.09.2015.
85. Anonymus:
<http://www.aromaingredients.basf.com/ProductsDetail.aspx?PRD=30034996>
PRISTUPLJENO: 05.09.2015.