

ΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΓΕΝΟΥΣ *SALVIA*

Δανάη Πιταροκοίλη¹, Όλγα Τζάκου², Μαρία Κουλάδη²

¹Γεωπόνος MSc. Τομέας Φαρμακογνωσίας και Χημείας Φυσικών Προϊόντων, Τμήμα Φαρμακευτικής ΕΚΠΑ

²Αν. Καθ. Φαρμακογνωσίας και Χημείας Φυσικών Προϊόντων, Τμήμα Φαρμακευτικής ΕΚΠΑ

Ομιλήτρια: Μ. Κουλάδη Αν. Καθηγήτρια

ΑΙΘΕΡΙΑ ΕΛΑΙΑ

Salvia officinalis

Από τα πλέον μελετημένα είδη είναι εκείνο της *Salvia officinalis* (sage). Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται περιληπτικά κάποιες αναφορές της χημικής σύστασης αιθερίων ελαίων του φυτού *S. officinalis*, όπου φαίνονται ως κυρίαρχα συστατικά να είναι η α - και η β -θιμόνη (2,6-65,7%), ακολουθούμενες από την καμφορά (1,9-27,7%), την 1,8-κινεόλη (0,7-22,5%), το β -πινένιο (0,5-17,9%), το καμφένιο (1,7-10,3%) και το α -πινένιο (0,9-7,2%). Η εμπορική αξία του αιθερίου ελαίου καθορίζεται από τα ποσοστά της α - και της β -θιμόνης καθώς και της καμφοράς που περιέχει. Πιο εμπορεύσιμα αιθέρια έλαια θεωρούνται αυτά που έχουν περιεκτικότητα σε α - και β -θιμόνη >30% και σε καμφορά <20% (Lawrence, 1992). Υπάρχουν δύο τουλάχιστον χημειότυποι, ένας με χαμηλή περιεκτικότητα σε β -θιμόνη (4-8%) και ένας με σχετικά υψηλό ποσοστό (16-32%).

Πίνακας 1. Κύρια συστατικά του αιθερίου ελαίου της *Salvia officinalis*

Χημικά συστατικά	Tucker (1990)	πειραματικά* αιθέρια έλαια	Kustrak (1984)	εμπορικά** αιθέρια έλαια
α -pinene	0,9-7,2	1,8-5,4	0,9-6,6	2,5-3,7
camphene	2,5-10,3	1,7-5,7	2,4-8,5	5,2-6,7
β -pinene	1,3-13,2	1,1-17,9	1,1-3,4	0,5-1,5
β -caryophyllene	0,7-5,7	1,3-9,4	-	2,8-3,9
α -humulene	0,2-16,7	1,5-11,2	-	2,6-4,9
1,8-cineole	0,7-20,8	2,3-18,9	7,8-22,5	9,1-9,4
α -thujone	1,6-27,1	13,9-44,3	7,2-36,3	25,4-30,8
1-octen-3-ol	0-0,6	0-0,5	-	0,1-0,3
β -thujone	1,0-36,8	2,5-9,9	3,9-29,3	4,5-6,9
camphor	14,7-25,2	1,9-21,1	7,0-23,1	27,2-27,7
bornyl acetate	0,1-5,7	0,2-1,6	0,6-6,4	0,9-2,0
terpin-4-ol	0-0,9	tr-1,0	-	0,4
α -terpineol + borneol	0,7-4,0	0-0,3	-	2,0-3,7
caryophyllene oxide	0-1,1	0,2-1,9	-	tr
viridiflorol	0-6,4	0,4-9,9	-	tr
manool	-	0,1-5,2	-	tr

* αιθέρια έλαια που οι συγγραφείς έλαβαν από προσωπική δειγματοληψία

** από δείγματα *Salvia* που διατίθενται στο εμπόριο

Salvia lavandulifolia

Το αιθέριο έλαιο της *Salvia lavandulifolia* (Spanish sage) που απαντάται αυτοφυής στην Ισπανία και νοτιοδυτική Γαλλία, περιέχει υψηλά ποσοστά καμφοράς (11-34%), 1,8-κινεόλης (18-35%), λιμονένιου (1-41%), καμφενίου (5-30%), α -πινενίου (4-20%), β -πινενίου (6-19%), λιναλοόλης, οξικού εστέρα της λιναλοόλης, βορνεόλης καθώς και άλλα συστατικά.

Οι Fournier et al. (1993) αναφέρουν ότι το αιθέριο έλαιο από εμπορικά δείγματα της *S. lavandulifolia* περιείχε καμφορά (14,4-35,9%), 1,8-κινεόλη (15,2-26,9%), καμφένιο (5,7-13,4%), οξικό εστέρα του σαβινενίου (0,7-12,8%), α -πινένιο (4,5-8,0%), β -πινένιο (2,8-6,7%) και λιμονένιο (4,1-4,9%).

Salvia fruticosa

Από δημοσιευμένες μελέτες, (Πίνακας 3) που αφορούν τη σύσταση του αιθερίου ελαίου της *Salvia fruticosa* (Greek sage), φαίνεται ότι το τελευταίο χαρακτηρίζεται από μεγάλο ποσοστό 1,8-κινεόλης. Συγκεκριμένα έχει βρεθεί ότι στα μελετηθέντα αιθέρια έλαια τόσο από φυσικούς πληθυσμούς, όσο και από εμπορικά δείγματα κυριαρχεί η 1,8-κινεόλη, ακολουθούμενη από την καμφορά, ενώ το ποσοστό της α - και της β -θυιόνης είναι αρκετά χαμηλό (<10%).

Τα ποσοστά των 1,8-κινεόλης, α - και β -θυιόνης και καμφοράς σε αιθέρια έλαια *Salvia* έχουν χρησιμοποιηθεί για τον βοτανικό προσδιορισμό των ειδών. Ο Rhyu (1979) προσδιόρισε εμπορικά δείγματα *Salvia* (ως *S. fruticosa*) βασιζόμενος στην υψηλή περιεκτικότητα σε 1,8-κινεόλη (>27,6%) και χαμηλή περιεκτικότητα σε α - και β -θυιόνη (<5,4%). Το 1996, οι Langer et al. σε μελέτη που πραγματοποίησαν σε εμπορικά δείγματα φύλλων *S. fruticosa* αναφέρουν ότι η 1,8-κινεόλη κυμαινόταν σε ποσοστά 42,0-74,4%, η καμφορά σε ποσοστά 0,9-25,8% και οι α - και β -θυιόνες σε ποσοστά 0-18,3%. Σύμφωνα με τους προαναφερθέντες συγγραφείς το χαμηλό ποσοστό θυιόνης είναι ένα σταθερό χαρακτηριστικό της *S. fruticosa* και μπορεί με αυτόν τον τρόπο να χρησιμεύσει η ποσοτική σύσταση του ελαίου για τον έλεγχο νόθευσης εμπορικών δειγμάτων. Από πρόσφατη όμως αναφορά των Karousou et al. (1998a), προκύπτει ότι εκτός από ένα υψηλό ποσοστό περιεκτικότητας σε 1,8-κινεόλη και/ή καμφορά μπορεί το αιθέριο έλαιο να χαρακτηρίζεται και από μεγάλη ποσότητα α - και β -θυιόνης (15-37,3% ολικού ελαίου). Αυτή η διακύμανση πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν επιχειρείται οποιοσδήποτε χαρακτηρισμός εμπορικού δείγματος.

Στο εργαστήριό μας πραγματοποιήθηκε πρόσφατα, μελέτη 15 ελληνικών αυτοφυών πληθυσμών της *S. fruticosa*. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 145 συστατικά που αποτελούσαν το 94,5-100% του συνολικού αιθερίου ελαίου. Τα 106 από τα ταυτοποιηθέντα συστατικά αναφέρονται για πρώτη φορά και ανήκουν κυρίως στα σεσκιτερπένια. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρουσία των διτερπενίων μανοόλη, *trans*-φερρουγγινόλη, ισοπιμάρ-9(11),15-διένιο.

Τα κύρια συστατικά του αιθερίου ελαίου ήταν η 1,8-κινεόλη (16,9-54,4%), η καμφορά (0,6-16,4%), η α - και η β -θυιόνη (1,6-13,1%), το *trans*-καρνοφυλλένιο (ίχνη-11,5) και το β -πινένιο (0-9,0) (Πίνακας 2). Το μεγαλύτερο ποσοστό καταλαμβάνουν τα οξυγονωμένα μονοτερπένια (38,9-69,8%), ενώ ακολουθούν τα μονοτερπένια (11,1-26,2%), τα σεσκιτερπένια (2,4-19,9%), τα οξυγονωμένα σεσκιτερπένια (0,2-9,0%) και τα διτερπένια (0-4,0%).

Πίνακας 2. Κύρια συστατικά (%) του αιθερίου ελαίου της *Salvia fruticosa* από δεκαπέντε ενδιαιτήματα

Χημικά συστατικά	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
καμφένιο	5,0	-	tr	3,2	6,4	7,0	0,4	6,1	2,6	0,8	6,9	-	1,6	5,5	0,6
μυρκένιο	5,2	5,0	1,8	2,1	3,4	3,9	4,9	2,8	2,9	3,8	4,8	3,3	4,3	2,3	1,6
β -πινένιο	7,9	7,6	3,8	1,9	6,4	3,6	7,3	4,2	5,5	5,3	5,3	-	9,0	5,5	9,0
1,8-κινεόλη	35,5	34,9	29,9	16,9	34,7	32,1	37,7	21,3	28,8	27,3	17,5	48,3	38,4	42,5	54,4
α -θυιόνη	1,1	2,9	2,6	1,3	2,3	1,3	8,1	3,3	4,2	14,5	1,0	5,6	2,0	3,4	tr
β -θυιόνη	0,8	1,3	1,1	0,9	3,0	0,9	1,3	2,6	9,0	8,5	0,6	7,2	2,5	1,5	1,9
καμφορά	8,7	13,4	2,4	15,6	15,9	16,4	0,6	15,4	11,5	3,1	14,6	6,2	5,8	10,6	2,8
(E)-καρνοφυλλένιο	10,	4,2	15,6	10,4	2,8	5,0	5,5	8,1	3,7	3,0	11,5	2,3	7,9	tr	8,7
μανοόλη	4,0	0,6	11,2	2,0	1,9	0,2	0,4	0,9	1,5	0,3	2,5	tr	-	-	0,4

1. Κυρά Παναγιά, Βόρειες Σποράδες
2. Άγιος Ιωάννης, Πήλιο, Νομός Μαγνησίας
3. Αργοστόλι, Κεφαλονιά
4. Πάρνηθα, Νομός Αττικής
5. Σίφνος, μεταξύ των χωριών Καμάρες και Απολλώνια,
6. Σίφνος, Καταβατή
7. Αρχάνες, Νομός Ηρακλείου, Κρήτη
8. Αγ. Παρασκιάς, Νομός Ηρακλείου, Κρήτη
9. Καρνάρη, Νομός Ηρακλείου, Κρήτη
10. Επισκοπή, Νομός Λασιθίου, Κρήτη
11. Χώρα Χίου, Χίος
12. Κάλυμνος, Σκάλια
13. Κως, Πυλί
14. Κως, όρος Δίκαιος
15. Ρόδος, μεταξύ των χωριών Σορόνη και Κάμιρος

Πίνακας 3. Κύρια συστατικά αιθερίων ελαίων του φυτού *Salvia fruticosa* (Δημοσιεύσεις 1-13)

Χημικά συστατικά	1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	-	Ελλάδα	Λίβανος	Τουρκία	εμπορικά δείγματα	-	Ελλάδα	Κύπρος - Ελλάδα - Τουρκία - Αλβανία καλλ/να	Τουρκία Mugla	Ελλάδα Κεφαλλ.	Κύπρος	εμπορικά δείγματα	Ουγγαρία καλλ/να	Ελλάδα Κρήτη	Ελλάδα καλλ/να
α-pinene	3.3-3.5	3.2	+	6.3	4.1-6.0	3.3-3.6	3.8-6.7	18.6-37.3	3.2	2.6	0.3-5.7	3.6-21.8	1.2	1.8-5.2	0.22-3.87
camphene	3.7	2.4	+	5.5	2.2-4.0	0.8-0.9	0.4-7.5	2.1-3.1	0.7	2.7	1.4-7.3	0.4-8.1	-	0.2-9.9	0.08-1.61
β-pinene	2.8-5.6	7.9	+	7.4	2.3-5.3	6.8-8.7	3.0-10.7	5.0-6.6	4.3	2.75	2.2- 13.9	1.2-11.6	1.7	3.5-9.4	0.91-8.79
myrcene	0.3	-		5.6	1.5-3.0	2.1-1.7	0.6-3.5	0.1-3.4	3.1	1.95	0.9-2.9	-	4.3	1.5-5.3	1.14-5.17
1,8- cineole	14- 14.8	64.0	+	+limonene 42.4	40.7-54.1	38.3-44.6	38.8-66.2	30.8-44.0	55.5	+limonene 38.5	4.0- 67.5	42.0-74.4	16.9	22.7-64.2	28.2-63.7
thujone*				1.0 (πιθανώς α-)			1.4-12.1								
α-thujone	28.0	2.3			1.0-2.8	+α-p-dimethyl- styrene 0.1-12.8		-	0.2	+1-octen- 3-ol 2.3	0-0.6	0-12.0	21.4	1.0-19.2	1.96-34.1
β-thujone	14.5	2.8			-	0.9-6.7		-	2.0	4.1	0-1.1	0-6.3	3.7	0.9-25.6	0.94-8.59
camphor	8.2-18	8.2	+	9.1	1.5-2.6	+β- bourbonene 2.0-2.1	1.9-23.8	3.3-6.8	8.4	15.2	5.7- 44.5	0.9-25.8	26.0	0.8-30.3	0.41-10.2
borneol	2.2-6.8	+bornyl acetate 1.9	+	4.1	-	+α-terpinyl acetate 0.8-2.2		1.0-1.3	4.6	+α- terpineol 7.3	1.4-7.6	0-5.2	1.0	+α- terpineol 1.2-7.5	+α- terpineol 4.37-14.65
caryophyl- lene	1.7	2.0		8.2	5.0-7.6	3.1-18.7	1.2-7.3	7.6-11.3	5.2	4.1	1.4- 23.0	1.3-13.2	1.4	+terpin- 4-ol 0.2-6.9	1.42-5.66

1. Lawrence, B. M. *Perfumer and Flavorist*, Vol. 9, 66, 67 (1985).
2. Lawrence, B. M. *Perfumer and Flavorist*, Vol. 2, 50 (1978).
3. Rhyu, H. Y. *Gas Chromatographic Characterization of Sages of Various Geographic Origins*, J. Food Sci., **44**, 758-762 (1979).
4. Lawrence, B. M. *Perfumer and Flavorist*, Vol. 14, 94 (1989).
5. Katsiotis, S. and Iconomou, N. J. *Qualitative and Quantitative Gas-Liquid Chromatographic Analysis of the Essential Oil of Salvia triloba Grown in Greece*. Pharm. Acta Helv., **59**, 29-32 (1984).
6. Putviesky, E., Ravid, U. and Dudai, N. *The Essential Oil and Yield Components from Various Plant Parts of S. fruticosa*, Journal of Natural Products, **49**, 1013-1017 (1986).
7. Bayrak, A. and Akgul, A. *Composition of Essential Oils from Turkish Salvia Species*, Phytochemistry, **26**, 846-847 (1987).
8. Harvala, G., Menounos, P. and N. Argyriadou. *Essential Oil from Salvia triloba*, Fitoterapia, **58**, 353-356 (1987).
9. Bellomaria, B., Arnold, N., Valentini, G. and Arnold, H. J. *Contribution to the Study of the Essential Oils from Three Species of Salvia Growing Wild in the Eastern Mediterranean Region*, J. Essent. Oil Res., **4**, 607-614 (1992).
10. Langer, R., Mechtler, C. H. and Jurenitsch, J. *Phytochemical Analysis. Composition of the Essential Oils of Commercial Samples of Salvia officinalis L. and S. fruticosa Miller: A Comparison of Oils Obtained by Extraction and Steam Distillation*, Phytochemical Analysis, **7**, 289-293 (1996).
11. Mathe, I., Nage, G., Dobos, A., Miklossy, V. V. and Janicsak, G. *Comparative studies of the essential oils of some species of Sect. Salvia*, 27th International Symposium on Essential Oils, Allured Publishing, 244-247 (1997).
12. Karousou, R., Vokou, D. and Kokkini, S. *Variation of Salvia fruticosa Essential Oils on the Island of Crete (Greece)*, Bot. Acta, **111**, 250-254 (1998).
13. Kanas, G., Souleles, C., Loukis, A. and Philotheou – Panou, E., *Statistical study of Essential Oil Composition in Three Cultivated Sage Species*, J. Essent. Oil Res., **10**, 395-403 (1998).

Salvia pomifera

Στην εργασία των Baser et al. (1993) αναφέρεται ότι το 1963 ο Dalferth βρήκε σε αιθέριο έλαιο *S. calycina* ελληνικής προέλευσης 14 συστατικά από τα οποία η α και η β -θυιόνη ήταν τα κύρια συστατικά. Το 1990 οι Tanker et al. βρήκαν αιθέριο έλαιο *S. pomifera* τουρκικής προέλευσης, να περιέχει α - και β -θυιόνη (47%) και 1,8-κινεόλη (10%). Οι Baser et al. (1993) ανέλυσαν αιθέριο έλαιο της *S. pomifera* τουρκικής προέλευσης και αναφέρουν είκοσι επτά συστατικά (92,87% του συνολικού ελαίου) από τα οποία τα κύρια ήταν: α -θυιόνη (15,6%), β -θυιόνη (50,7%) και 1,8-κινεόλη (7,1%). Σε εργασία των Bellomaria et al. (1992) αναφέρεται μεταξύ άλλων η ανάλυση νωπών φύλλων και ανθέων *S. pomifera* από την Πελοπόννησο. Τα κύρια συστατικά των φύλλων είναι α -θυιόνη (14,6%), β -θυιόνη (44,1%) και 1,8-κινεόλη (9,5%) και των ανθέων β -θυιόνη (26,3%), β -μπιζαμπολένιο (13,6%) και β -καρνοφυλλένιο (11,9%). Η εργασία των Karousou et al. (1998b) αναφέρεται στην εξάπλωση της *S. pomifera* subsp. *pomifera* στην Κρήτη και αναλύει τα αιθέρια έλαια 6 πληθυσμών. Σε όλες τις περιπτώσεις τα κύρια συστατικά ήταν α - και/ή β -θυιόνη (27,4-72,3% και 7,1-40,8%, αντίστοιχα).

Από σχετική μελέτη του εργαστηρίου μας όπου μελετήθηκαν τα αιθέρια έλαια της *S. pomifera* subsp. *calycina* από 2 ενδιαιτήματα (Πάρνηθα και Υμηττός, Ν. Αττικής) ταυτοποιήθηκαν 85 συστατικά (97,4-99,6% του συνολικού αιθερίου ελαίου). Οι κύριοι μεταβολίτες του αιθερίου ελαίου της συλλογής του Υμηττού ήταν η β -θυιόνη (26,5%), η α -θυιόνη (12,0%), η 1,8-κινεόλη (8,8%) και η κουμπεμπόλη (7,5%). Η συλλογή της Πάρνηθας διαφέρει από εκείνη του Υμηττού στα ποσοστά των κύριων μεταβολιτών. Στη συλλογή της Πάρνηθας κυριαρχεί η β -θυιόνη (35,2%) και η α -θυιόνη (19,6%) με ποσοστά πολύ μεγαλύτερα από του Υμηττού, και ακολουθούν το μυρκένιο (5,7%) και η κουμπεμπόλη (5,3%). Η ουσία 1,8-κινεόλη εμφανίστηκε με ποσοστό πολύ χαμηλό (0,5%).

Salvia sclarea

Το αιθέριο έλαιο του φυτού *Salvia sclarea* (Clary sage) συνίσταται κυρίως από οξικό εστέρα της λιναλοόλης (περίπου 75%), λιναλοόλη, β -πινένιο, μυρκένιο και φελλανδρένιο. Σε μικρότερα ποσοστά απαντώνται τα α -τερπινεόλη, γερανιόλη, τερπιν-4-όλη, βενζαλδεύδη, κυμεναλδεύδη, λιμονένιο, 1,8-κινεόλη, καμφορά, νερολιδόλη, οξικό-προπιονικό-βουτυρικό και βαλερικό οξύ, *trans*- και *cis*-άλλο-οκυμένιο. Επίσης χαρακτηρίζεται από την παρουσία δύο διτερπενικών αλκοολών, της μανόλης και της σκλαρεόλης. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4, όπου αναφέρεται περιληπτικά η σύσταση του αιθερίου ελαίου *S. sclarea* από τις τρεις κύριες χώρες εμπορίου της, υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ αυτών των αιθερίων ελαίων στο ποσοστό της λιναλοόλης και του οξικού εστέρα της λιναλοόλης, που οφείλεται στην κατάσταση του φυτικού υλικού κατά την απόσταξη. Στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής το φυτικό υλικό συγκομίζεται, τεμαχίζεται και αποστάζεται μέσα σε λίγες ώρες, ενώ στη Γαλλία και στη Ρωσία αποξηραίνεται πριν την απόσταξη. Η υπερβολική υγρασία προκαλεί την υδρόλυση του οξικού εστέρα της λιναλοόλης σε λιναλοόλη.

Τα κύρια συστατικά του αιθερίου ελαίου αυτοφύους *S. sclarea* ελληνικής προέλευσης βρέθηκαν να είναι τα εξής: λιναλοόλη (17,2%), οξικός εστέρας της λιναλοόλης (14,3%), γερανιόλη (6,5%), οξικός εστέρας της γερανιόλης (7,5%), τερπινεόλη (15,1%), νερόλη (5,5%), οξικός εστέρας της νερόλης (5,2%) και σκλαρεόλη (5,2%). Αντίστοιχο έλαιο ισπανικής προέλευσης, χαρακτηριζόταν από την παρουσία λιναλοόλης (33,0%), α -τερπινεόλης (5,6%), οξικού εστέρα της λιναλοόλης (16,9%) και γερμακρενίου D (7,6%) ενώ αιθέριο έλαιο της *S. sclarea* από φυσικούς πληθυσμούς ιταλικής προέλευσης (Σαρδηνία) είχε ως κύρια συστατικά τη μεθυλο-χαβικόλη (49,0%), τον οξικό εστέρα της λιναλοόλης (19,2%) και τη λιναλοόλη (9,9%).

Πίνακας 4. Συγκριτική χημική σύσταση αιθερίου ελαίου εμπορικών δειγμάτων *Salvia sclarea*

Χημικά συστατικά	Αμερικανικής προέλευσης	Γαλλικής προέλευσης	Ρωσικής προέλευσης
β -pinene	0,2-0,2	0,1-0,3	0,2-0,3
myrcene	1,3-1,7	0,1-0,2	0,3-0,5
limonene	0,4-0,8	0,1-0,2	0,1-0,2
(Z)- β -ocimene	0,4-0,7	tr	tr-0,2
(E)- β -ocimene	0,4-1,4	0,1-0,2	0,1-0,4
linalool	20,3-28,6	9,0-16,0	10,4-19,3
linalyl acetate	44,9-53,4	49,0-73,6	45,3-61,8
β -caryophyllene	0,9-1,3	1,4-1,6	1,1-1,8
α -terpineol	1,1-3,1	0,2-0,6	1,2-2,5
germacrene D	2,6-3,6	1,6-2,0	0,7-2,0
neryl acetate	1,0-1,7	0,2-0,3	0,4-0,6
geranyl acetate	1,9-3,2	0,3-0,5	0,8-1,2
nerol	0,6-1,2	tr-0,1	0,3-0,5
geraniol	1,7-3,3	0,1-0,3	0,6-1,2
caryophyllene oxide	0,2-0,3	0,3-0,5	0,5
sclareol	0,2-0,4	0,1-0,2	0,1-0,2

Από σχετική μελέτη του εργαστηρίου μας όπου μελετήθηκε αιθέριο έλαιο της *S. sclarea* (Κατάρα, Νομός Τρικάλων) ταυτοποιήθηκαν 47 συστατικά (95,7% του συνολικού αιθερίου ελαίου). Τα κύρια συστατικά του αιθερίου ελαίου ήταν: λιναλοόλη (24,8%), α -τερπινεόλη (16,8%), οξικός εστέρας της λιναλοόλης (15,2%), της γερανιόλης (1,1%) και της νερόλης (6,5%) και τέλος γερανιόλη (5,8%). Τα οξυγονωμένα μονοτερπένια (81,1%) κυριαρχούν, ενώ ακολουθούν με χαμηλά ποσοστά τα διτερπένια (4,6%), τα σεσκιτερπένια (4,4%), τα μονοτερπένια (3,1%) και τα οξυγονωμένα σεσκιτερπένια (2,0%).

Το εργαστήριο μας στα πλαίσια γενικότερης μελέτης ελληνικών ειδών *Salvia* πραγματοποιήθηκαν συλλογές των ειδών *S. ringens* (Πάρνηθα, Ν. Αττικής), *S. verbenaca* (Ακρωτήρι, Ν. Χανίων), *S. verticillata* (Ν. Ιωαννίνων), *S. glutinosa* (Σμόλικας, Ν. Ιωαννίνων) και *S. candidissima* (Λαγκάδια, Ν. Αρκαδίας).

Στο αιθέριο έλαιο της *S. ringens* ταυτοποιήθηκαν 54 πτητικοί μεταβολίτες (99,0% του συνολικού αιθερίου ελαίου). Τα κύρια συστατικά του αιθερίου ελαίου της *S. ringens* ήταν η 1,8-κινεόλη (26,3%), το α -πινένιο (8,3%), το β -πινένιο (5,4%) και το μυρκένιο (5,0%). Τα οξυγονωμένα μονοτερπένια (37,5%) συνιστούν το μεγαλύτερο κλάσμα του αιθερίου ελαίου, ακολουθούν τα σεσκιτερπένια (23,1%), τα μονοτερπένια (23,0%) και τέλος τα οξυγονωμένα σεσκιτερπένια (15,2%).

Στο αιθέριο έλαιο της *S. verbenaca* ταυτοποιήθηκαν 19 συστατικά (99,9% του συνολικού αιθερίου ελαίου). Το έλαιο της *S. verbenaca* χαρακτηρίζεται από υψηλό ποσοστό β -φελλανδρενίου (30,3%), ακολουθούμενο από β -καρυοφυλλένιο (16,1%), μεθυλεστέρα του 6-δεκανοϊκού οξέος (15,0%), φενχόνη (9,4%), ισοπροπυλεστέρα του λαουρικού οξέος (7,8%), καμφορά (7,0%) και (Z)- β -οκίμνιο (6,6%). Το κλάσμα των μονοτερπενίων ήταν το κυρίαρχο (53,4%), όπου τα μονοτερπένια απαντούνται σε μεγαλύτερο ποσοστό (37,0%) εν συγκρίσει με τα οξυγονωμένα μονοτερπένια (16,4%) ενώ τα σεσκιτερπένια αποτελούν το 23,8% του ελαίου. Στο δείγμα μας οξυγονωμένα σεσκιτερπένια βρέθηκαν μόνο σε ίχνη. Οι Holeman et al. μελέτησαν τη σύσταση του αιθερίου ελαίου της *S. verbenaca* από το Μαρόκο, όπου το κύριο συστατικό ήταν η τερπινεόλη (19,2%).

Στο αιθέριο έλαιο της *S. verticillata* κυριαρχούσαν τα μονοτερπένια (64,5%). Μεταξύ των μονοτερπενίων, υδρογονάνθρακες όπως το β -πινένιο (30,7%), το *p*-κυμένιο (23,0%) και το α -πινένιο (7,6%) ανιχνεύθηκαν σε μεγάλα ποσοστά. Εκτός από τα μονοτερπένια, βρέθηκε σε αξιοσημείωτο ποσοστό και ο ισοπροπυλεστέρας του λαουρικού οξέος (16,8%). Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι το έλαιο της *S. verticillata* από τη Γιουγκοσλαβία και το Ιράν παρουσίασαν ποιοτικές και ποσοτικές διαφορές συγκρινόμενα με το ελληνικό έλαιο. Οι Chalchat et al. ανίχνευσαν ως

κύρια συστατικά τα β -καρνοφυλλένιο (13,3%) και γ -μουρολένιο (10,3%), ενώ οι Sefidkon and Khajavi (Ιράν) αναφέρουν τα β -καρνοφυλλένιο (24,7%), γ -μουρολένιο (22,8%) και λιμονένιο (8,9%) ως τα κυρίαρχα συστατικά. Οι Ivanić και Savin από τη Γιουκωσλαβία αναφέρουν τη χημική σύσταση αιθερίου ελαίου *S. verticillata* όπου κυρίαρχο συστατικό είναι ο οξικός εστέρας του βορνυλίου (24,6%).

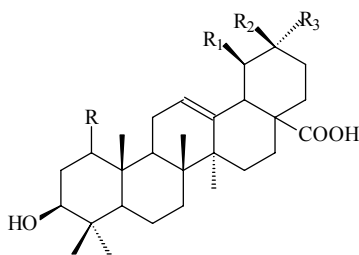
Στο αιθέριο έλαιο της *S. glutinosa*, ταυτοποιήθηκαν 23 πτητικοί μεταβολίτες (92,1% του αιθερίου ελαίου). Στο δείγμα ανιχνεύθηκαν μονοτερπένια μόνο σε ίχνη, ενώ τα σεσκιτερπένια αποτελούσαν το 32,2%. Το κύριο συστατικό ήταν το βουτυλ-βουτυρυλ-γαλακτικό οξύ (26,7%), ακολουθούμενο από τη σκλαρεόλη (11,9%), το οξείδιο του καρνοφυλλενίου (10,7%), τη μανοόλη (6,8%) and τη 13-επι-μανοόλη (5,6%). Είναι αξιοσημείωτο ότι το δείγμα μας περιείχε ένα μεγάλο ποσοστό διτερπενίων (32,5%). Σε ανάλυση αιθερίου ελαίου *S. glutinosa* από τη Σερβία, το οξείδιο του καρνοφυλλενίου αποτελεί το κύριο συστατικό (22,3-33,3%). Σε άλλη ανάλυση αιθερίου ελαίου *S. glutinosa* από τη Γιουκωσλαβία, ο κύριος μεταβολίτης ήταν ο οξικός εστέρας του βορνυλίου (11,7%) ενώ σε δείγμα του φυτού από την Ιταλία κυριαρχούσαν τα γ -μουρολένιο (18,7%) και β -μπουμπουνένιο (5,9%) στα νωπά φύλλα και γ -μουρολένιο (15,1%) και μυρμηκικό βορνύλιο (6,3%) στα νωπά ανθικά στελέχη. Τα προαναφερθέντα αιθέρια έλαια από τη Σερβία και την Ιταλία βρέθηκαν πλούσια σε σεσκιτερπένια.

Στο αιθέριο έλαιο της *S. candidissima* ταυτοποιήθηκαν 36 πτητικά συστατικά (89,2% του συνολικού ελαίου). Οι σημαντικότεροι μεταβολίτες της *S. candidissima* ήταν: α -πινένιο (11,2%), 1,8-κινεόλη (9,9%), p -κυμένιο (7,4%), μυρτενάλη (6,5%), πινοκαρβόνη (6,2%) και καμφένιο (5,7%). Τα μονοτερπένια (70,9%) αποτελούσαν τον κύριο όγκο του ελαίου, ακολουθούμενα από τα σεσκιτερπένια (12,5%) και τα διτερπένια (5,6%). Τα αποτελέσματά μας είναι παρεμφερή με προαναφερθείσα χημική σύσταση της *S. candidissima* από την Τουρκία, όπου κυριαρχούσαν τα β -πινένιο (34,4%), α -πινένιο (22,6%) και 1,8-κινεόλη (8,4%).

ΤΕΡΠΕΝΙΑ

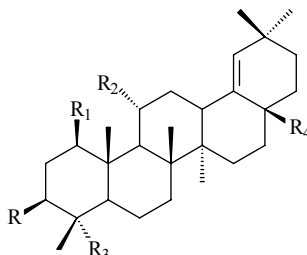
Τριτερπενοειδή

Τα πιο κοινά τριτερπενοειδή, που απαντώνται στα περισσότερα είδη *Salvia* είναι τα ουρσολικό (**1**) και ολεανολικό οξύ (**2**), τα οποία έχουν απομονωθεί από τη *Salvia officinalis*. Τα τελευταία χρόνια έχουν απομονωθεί και άλλα τριτερπενοειδή από διάφορα είδη *Salvia*. Ενδεικτικά αναφέρονται τα: αναγαδιόλη (**3**), οξικό εστέρα της ταξαξερόλης (**4**), γερμανικόλη (**5**), οξικός εστέρας του α -αμιραδιενυλίου και νιβαδιόλη (**7**) από τη *S. broussonetti*.



1 R=H, R₁=R₂=Me, R₃=H,

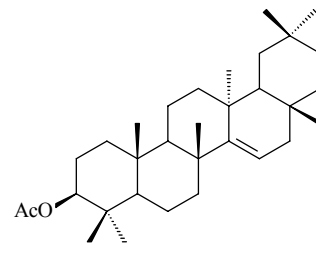
2 R=R₁=H, R₂=R₃=Me,



3 R=R₁=OH, R₂=H, R₃=R₄=Me,

5 R=OH, R₁=R₂=H, R₃=R₄=Me,

7 R=OH, R₁=H, R₂=OH, R₃=R₄=Me,



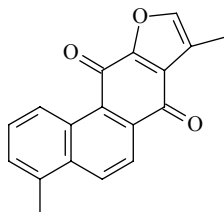
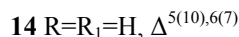
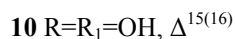
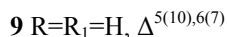
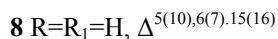
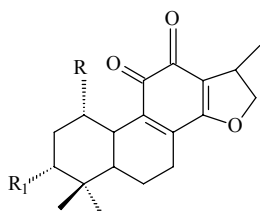
4

Διτερπενοειδή

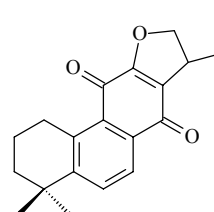
Τα είδη *Salvia* περιέχουν διτερπενοειδή τύπου αβιετανίου, κλεροδανίου, πιμαρανίου και λαβδανίου. Τα είδη *Salvia*, με εξαίρεση τα αμερικάνικα είδη, περιέχουν κυρίως διτερπένια τύπου αβιετανίου στις ρίζες τους ενώ διτερπένια τύπου κλεροδανίου και λαβδανίου είναι αρκετά σπάνια. Στα αμερικάνικα είδη διτερπένια τύπου κλεροδανίου βρίσκονται στα εναέρια τμήματα ή σε ολόκληρο το φυτό.

Διτερπένια τύπου αβιετανίου

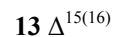
Οι τανσινόνες είναι αρκετά γνωστά διτερπένια τύπου αβιετανίου που πρωταπομονώθηκαν από τη *S. miltiorrhiza*. Τα πρώτα διτερπένια που ανιχνεύθηκαν από το φυτό αυτό ήταν οι τανσινόνες I, II και III (**8-10**) και αργότερα οι ισοτανσινόνες I και II (**11, 12**) και ισοκρυπτοτανσινόνη (**13**) και κρυπτοτανσινόνη (**14**).



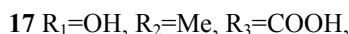
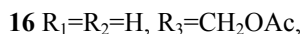
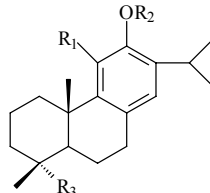
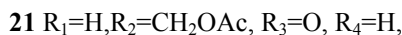
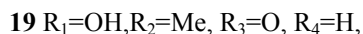
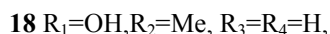
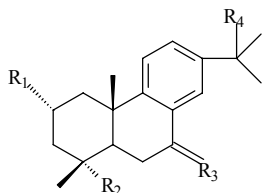
11



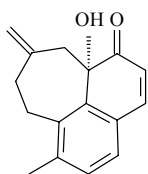
12



Ένας μεγάλος αριθμός διτερπενίων τύπου αβιετανίου απομονώθηκαν από διάφορα είδη *Salvia*. Αναφέρονται οι πομφερίνες A-G (**15-21**) που προέρχονται από τη *S. pomifera*.



Τροποποιημένα διτερπένια τύπου αβιετανίου



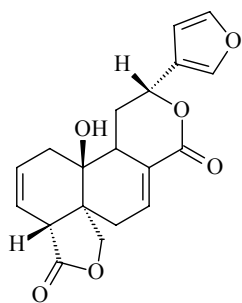
22

Τροποποιημένα διτερπένια τύπου αβιετανίου έχουν αναφερθεί από είδη *Salvia*, όπως η καντιντισιόλη από τη *S. candidissima* (**22**).

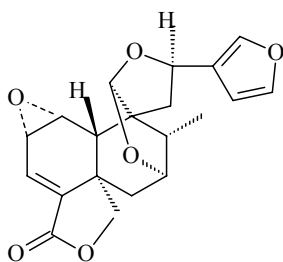
Διτερπένια τύπου κλεροδανίου

Τα αμερικάνικα είδη *Salvia* περιέχουν κυρίως διτερπένια τύπου κλεροδανίου στα εναέρια τμήματα ή σε ολόκληρο το φυτό και σπάνια τύπου αβιετανίου. Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε φυτά από το βοτανικό

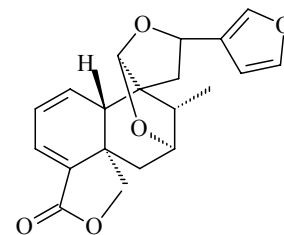
κήπο του Παλέρμο στην Ιταλία τα οποία είχαν προέλθει από το Μεξικό, βρέθηκαν νέα διτερπένια τύπου κλεροδανίου: σαλβικοκκίνη (23) από τη *S. coccinea* και σαλβιφαρίνη (24) και σαλβιφαρικήνη (25) από τη *S. farinacea*.



23



24



25

Διτερπένια τύπου λαβδανίου και πιμαρανίου

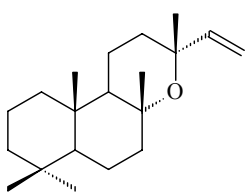
Αυτού του τύπου τα διτερπένια είναι σχετικά σπάνια στα είδη της *Salvia*. Ενδεικτικά αναφέρονται το οξείδιο της μανοόλης (26) που απομονώθηκε από τη *S. candidissima* subsp. *occidentalis*.

Σεσκιτερπένια

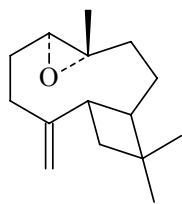
Τα σεσκιτερπένια είναι σπάνια συστατικά των ειδών *Salvia*. Από τη *S. palaefolia*, ένα φυτό από τη Ν. Αμερική απομονώθηκαν δύο σεσκιτερπένια: το οξείδιο του καρυφυλλενίου (27) και το γλεχομαφουράνιο (28).

Σεστερπένια

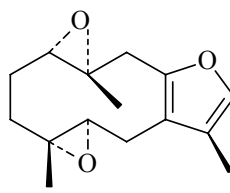
Έχουν αναφερθεί σεστερτερπένια από διάφορα είδη *Salvia*, όπως ο μεθυλεστέρας του σαλβιλευκολιδίου (29) από τη *S. hypoleuca*.



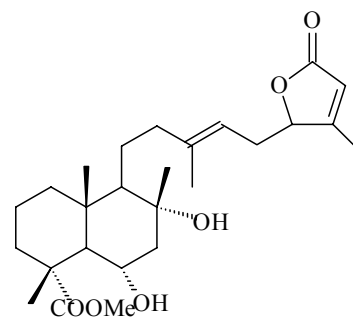
26



27



28



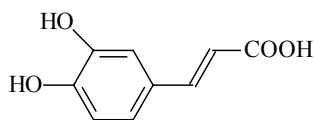
29

O- γλυκοσίδες φλαβονών: 5,7,4'-OH-7-O-β-D-γλυκοσίδης (κοσμοσιίνη), 5,7,4'-OH-7-O-β-D-γλυκουρονίδιο, 5,7,3',4'-OH-7-O-β-D-γλυκοσίδης (κυναροσίδης), 5,7,3',4'-OH-7-O-β-D-γλυκουρονίδιο, 5,7,3',4'-OH-3'-O-β-D-γλυκοσίδης-7-γλυκουρονίδιο, 5,7,4'-OH-6-OMe-7-O-β-D-γλυκουρονίδιο, 5,7,3',4'-OH-7-O-β-D-γλυκοβιοσίδης, 5,7,3',4'-OH-7-O-β-D-γλυκουρονίδιο (χρυσοερίδλη), 5,6,7,4'-OH-6-μεθυλαιθέρας-7-γλυκοσίδης (ομοπλανταγενίνη), 5,6,7,4'-OH-6-μεθυλαιθέρας-7-γλυκουρονίδιο, 5,6,7,4'-OH-6-μεθυλαιθέρας-7-γλυκοσίδης (νεπιτρίνη), 5,6,7,3',4'-OH-6-μεθυλαιθέρας-7-γλυκουρονίδιο, 5,7,4'-OH-6-C-β-D-γλυκοσυλ-8-C-β-D-γλυκοσυλ (βισενίνη-2).

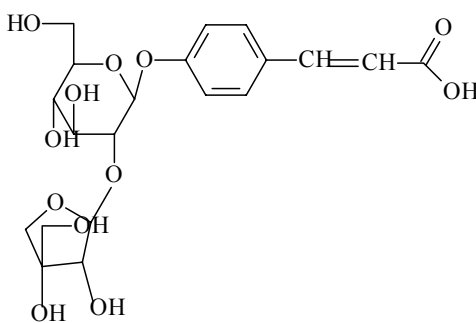
Φαινολικά οξέα

Λόγω του μεγάλου αριθμού των φαινολικών οξέων που ανιχνεύθηκαν σε είδη *Salvia* ενδεικτικά αναφέρουμε τα ακόλουθα:

S. officinalis: καφεϊκό οξύ (**35**), ροσμαρινικό οξύ, *cis-p*-κουμαρικό οξύ 4-O-(2'-O-β-D-απιοφουρανοσύν-)-β-D-γλυκοπυρανοσίδιο (**36**), *trans-p*-κουμαρικό οξύ 4-O-(2'-O-β-D-απιοφουρανοσύν-)-β-D-γλυκοπυρανοσίδιο (**37**), σαλβιανολικό οξύ I, σαλβιανολικό οξύ K, σαζεκουμαρίνη, φερουλικό οξύ.



35



36-37

S. fruticosa: καφεϊκό οξύ (**35**), χλωρογενικό οξύ

Ενδεικτική Βιβλιογραφία

- Karousou R, Vokou D, Kokkini S. Variation of *Salvia fruticosa* essential oils on the island of Crete (Greece). *Bot. Acta*, 1998a, 111: 250-254.
- Karousou R, Vokou D, Kokkini S. Distribution and essential oils of *Salvia pomifera* subsp. *pomifera* (Labiatae) on the island of Crete (S. Greece). *Biochem. Syst. Ecol.* 1998b, 26: 889-897.
- Lawrence B.M. Chemical Components of Labiatae Oils and their Exploitation. In: *Advances in Labiatae Science*, 399-436, Eds R. M. Harley and T. Reynolds, Royal Botanical Gardens, Kew: 1992.
- Lu Y., Foo L. Y. Flavonoid and Phenolic Glycosides from *Salvia officinalis*. *Phytochemistry*, 2000, 55: 263-267.
- Πιταροκίλη Δανάη. Χημική σύσταση αιθερίων ελαίων ειδών *Salvia* που φύονται στην Ελλάδα και αντιμυκητιακές ιδιότητες αυτών. Μ.Δ.Ε. Αθήνα: 1999.
- Pitarokili D, Tzakou O, Loukis A, Harvala C. Volatile Metabolites from *Salvia fruticosa* as Antifungal Agents in Soil Borne Pathogens. *J. Agric. Food Chem.*, 2003; 51: 3294-3301.
- Pitarokili D, Couladis M, Petsikos-Panayotarou, Tzakou O. Composition and Antifungal Activity on Soil-Borne Pathogens of the Essential Oil of *Salvia sclarea* from Greece. *J. Agric. Food Chem.*, 2002; 50: 6688-6691.
- Ulubelen A. Terpenoids in the Genus *Salvia* In: *Sage, The genus Salvia*, Ed. S. E. Kintzios, Harwood Academic Publishers, Luxembourg; 2000: 55-68.