

Zastupljenost linaloola i derivata linaloola u monofloornim vrstama meda

Trogrić, Stela

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:153984>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Odjel za kemiju

Stela Trogrlić

**ZASTUPLJENOST LINALOOLA I
DERIVATA LINALOOLA U
MONOFLORNIM VRSTAMA MEDA**

Završni rad

Split, 2024.

Ovaj rad, izrađen u Splitu, pod vodstvom doc. dr. sc. Marine Kranjac, predan je na ocjenu Odjelu za kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu radi stjecanja zvanja prvostupnice biologije i kemije.

Ovaj završni rad izrađen je u okviru institucijskog znanstvenog projekta Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Splitu naziva “Istraživanje kemijske raznolikosti i bioaktivnog potencijala prirodnih produkata”.



Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu

Završni rad

Prirodoslovno-matematički fakultet

Odjel za kemiju

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

ZASTUPLJENOST LINALOOLA I DERIVATA LINALOOLA U MONOFLORNIM VRSTAMA MEDA

Stela Trogrlić

Med je namirnica izrazite zdravstvene i nutritivne vrijednosti, predmet je brojnih istraživanja, a njegove monoflorne vrste, zbog svoje specifičnosti, imaju visoku tržišnu vrijednost. Monoflorne vrste meda se od poliflornih, razlučuju mikroskopskom analizom peluda koja omogućava uvid u botaničko podrijetlo meda. Značajnu ulogu u određivanju botaničkog podrijetla meda pokazali su isparljivi spojevi u koje ubrajamo i linalool. Linalool, monoterpenski alkohol, pridonosi aromi meda te njegovim organoleptičkim svojstvima. Prilikom određivanja podrijetla monoflornih vrsta meda, linalool i njegovi derivati pokazali su se kao izvrsni biomarkeri. Istraživanja su pokazala da najveći sadržaj linaloola i njegovih derivata u svom sastavu imaju vrste rodova: *Lavandula*, *Coriandrum*, *Mentha*, *Citrus*, *Rosmarinus*, *Thymus*, *Malus* i drugi. Razumijevanje uloge linaloola i njegovih derivata može doprinijeti daljnjem znanstvenom napretku u karakterizaciji i proizvodnji vrsta meda sa specifičnim senzorskim i bioaktivnim svojstvima što bi se odrazilo na prehrambenu, kozmetičku te zdravstvenu industriju.

Ključne riječi: linalool, biomarkeri, monoflorni med, aroma meda, isparljivi spojevi, terpeni

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu

Rad sadrži: 24 stranice, 5 grafičkih prikaza, 3 tablice i 38 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku

Mentor: doc. dr. sc. Marina Kranjac

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Marina Kranjac

izv. prof. dr. sc. Ivana Mitar

mag. educ. biol. et chem. Martina Gudelj

Rad prihvaćen: 19. rujna 2024.

Basic documentation card

University of Split

B. Sc. Thesis

Faculty of Science

Department of Chemistry

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

DISTRIBUTION OF LINALOOL AND LINALOOL DERIVATIVES IN MONOFLORAL HONEY VARIETIES

Stela Trogrlić

Honey is a food of exceptional health and nutritional value that has been the subject of numerous studies, with its monofloral varieties having a high market value due to their specificity. Monofloral honey varieties are distinguished from polyfloral varieties by microscopic pollen analysis, which provides insight into the botanical origin of the honey. Volatile compounds, including linalool, have played a significant role in determining the botanical origin of honey. Linalool, a monoterpene alcohol, contributes to the aroma of honey and its organoleptic properties. Linalool and its derivatives have proven to be excellent biomarkers in determining the origin of monofloral honey species. Studies have shown that species from the genera *Lavandula*, *Coriandrum*, *Mentha*, *Citrus*, *Rosmarinus*, *Thymus*, *Malus* and others have the highest levels of linalool and its derivatives. Understanding the role of linalool and its derivatives could lead to further scientific advances in the characterization and production of honey varieties with specific sensory and bioactive properties that will benefit the food, cosmetic and health industries.

Keywords: linalool, biomarkers, monofloral honey, honey aroma, volatile compounds, terpenes

Thesis deposited in the library of Faculty of Science, University of Split

Thesis consists of 24 pages, 5 figures, 3 tables and 38 references, original in: Croatian

Mentor: PhD Marina Kranjac, *Assistant Professor*

Reviewers: PhD Marina Kranjac, *Assistant Professor*

PhD Ivana Mitar, *Associate Professor*

mag. educ. biol. et chem. Martina Gudelj, *Assistant*

Thesis accepted: September 19, 2024.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. RAZRADA TEME.....	3
2.1. Med.....	3
2.1.1. Kemijski sastav meda	4
2.2. Ispaljivi spojevi u medu	5
2.2.1. Terpeni.....	7
2.3. Linalool.....	10
2.3.1. Bioaktivna svojstva linaloola.....	12
2.4. Linalool i derivati linaloola u medu	14
2.4.1. Zastupljenost linaloola i njegovih derivata u monoflornim vrstama meda.....	17
3. ZAKLJUČAK	20
4. LITERATURA.....	21

1. UVOD

Zbog svojih specifičnih organoleptičkih svojstava kao i značajne zdravstvene te nutritivne vrijednosti, med je izrazito cijenjen od strane potrošača ponajviše u prehrambenoj, ali i u kozmetičkoj te farmaceutskoj industriji [1]. Botaničko podrijetlo meda detaljno se istražuje, osim što je odgovorno za njegove organoleptičke osobine, važno je za određivanje tržišne vrijednosti meda [2]. Med se stoga, s obzirom na botaničko podrijetlo, može pojednostavljeno klasificirati u dvije kategorije: monoflorni i poliflorni. Pojam monoflorni podrazumijeva med koji je dobiven uglavnom iz jedne određene biljke čija pelud dominira nad ostalima, i obično se imenuje prema toj biljci, primjerice med od bagrema, med od lavande, med od kestena itd. Monoflorni med zbog svoje specifičnosti uglavnom ima veću tržišnu vrijednost u odnosu na poliflorni med. Poliflorni med dobiva se iz različitih biljnih izvora među kojima ni jedan ne dominira nad ostalima. Uz neke vrste meda može se istaknuti geografsko podrijetlo, npr. naziv regije iz koje potječu, primjerice Bayburt med [3].

Za određivanje botaničkog podrijetla meda, kao i za razlikovanje monoflornog od poliflornog meda tradicionalno se provodi melisopalinološka analiza. Radi se o znanstvenoj metodi koja obuhvaća kvalitativnu i kvantitativnu mikroskopsku analizu peluda u medu. Melisopalinološka analiza je od velikog je značaja za određivanje autentičnosti jer osim što daje informacije o botaničkom podrijetlu meda, važna je i za određivanje geografskog podrijetla [3]. Iako je uobičajena praksa, predstavlja skup i dugotrajan proces koji ima nedostataka zbog čega se obično ne koristi kao samostalna metoda već se kombinira s fizikalno-kemijskom i organoleptičkom analizom u cilju dobivanja cjelokupne slike botaničkog podrijetla [2,3].

U posljednje vrijeme znanstvenici su se značajnije bavili karakterizacijom isparljivih spojeva u medu te pronalaženjem potencijalnih markera botaničkog podrijetla meda. Pokazalo se da sastav isparljivih spojeva može poslužiti u određivanju podrijetla meda što i nije iznenađujuće s obzirom na činjenicu da je u medu zastupljeno preko 150 organskih spojeva [4]. Dokazano je da su mnogi organski spojevi prisutni u medu kiralni te da mogu postojati kao par enantiomera [4]. Upravo takav spoj je i linalool, monoterpenski alkohol koji je široko rasprostranjen u prirodi i prisutan u eteričnim uljima mnogih biljaka. Zbog svojih antioksidacijskih i antimikrobnih svojstava privlači sve veću pažnju znanstvenika [5].

Cilj ovog rada je dati pregled istraživanja koja se odnose na zastupljenost linaloola i njegovih derivata u monoflornim vrstama meda te istražiti značaj ovih organskih spojeva u određivanju botaničkog podrijetla meda.

2. RAZRADA TEME

2.1. Med

Med je izrazito cijenjen zbog raznolikosti vrsta i svojih korisnih svojstava te se smatra jednim od najvažnijih prirodnih proizvoda. Prema Direktivi Vijeća 2001/110/EZ: „Med je prirodna slatka tvar koju medonosne pčele (*Apis mellifera*) proizvode od nektara biljaka ili sekreta živih dijelova biljaka ili izlučevina kukaca koji sišu na živim dijelovima biljaka, koje pčele skupljaju, dodaju mu vlastite specifične tvari, pohranjuju, izdvajaju vodu i odlažu u stanice saća do sazrijevanja“ [6]. Med se može podijeliti na nekoliko osnovnih vrsta, ovisno o podrijetlu dijeli se na cvjetni med (iz cvjetnog nektara) i medljikovac (od izlučevina kukaca), dok se prema načinu proizvodnje razlikuje: vrcani med, cijedeni med, filtrirani med, prešani med, med u saću i med sa saćem [6].

Kvaliteta meda, a time i njegova vrijednost ovise o njegovim fizikalno-kemijskim karakteristikama. Med je higroskopna tvar i u mogućnosti je upiti vodu ukoliko je postotak vlage u zraku iznad 60% [7]. Prema konzistenciji med može biti viskozan (kremast) ili tekuć, te djelomično ili potpuno kristaliziran [8]. Boja meda najčešće ovisi o cvjetnom izvoru te o sadržaju minerala, a varira od blijedožute do tamnocrvene pa do gotovo crne. Tamnije vrste meda sadrže više minerala i imaju jači okus, dok oni svjetliji imaju nježan i blag okus. Iako se ne čini tako, okus i miris meda poprilično variraju i može se pronaći veliki broj različitih kombinacija, a glavni razlog tome je kao i za boju, cvjetni izvor [9]. Med ima nisku vlažnost (prema Pravilniku o medu (2000), sadržaj vode ne smije prelaziti 20%) te pH vrijednost između 3,5 i 4,5 čime se sprječava razvoj mikroorganizama prilikom skladištenja, stoga ima izrazito dug rok trajanja [8,9]. Električna vodljivost važan je parametar u identifikaciji i klasifikaciji meda, a posebice je korisna za razlikovanje cvjetnog meda ($\leq 0,8$ mS/cm) od medljikovca ($\geq 0,8$ mS/cm) [10].

Osim što je važan prehrambeni proizvod, med se još od davnina koristi i u medicinske svrhe. Poznat je po svojim antioksidacijskim, antibakterijskim i protuupalnim svojstvima te se koristi za poboljšanje probave, zacjeljivanje rana i ublažavanje simptoma prehlade [11]. Monoflorni med ističe se kao najperspektivniji za uporabu u vidu prirodnog lijeka. Istaknut primjer veoma cijenjenog monoflornog meda je Manuka med koji potječe od stabla manuke (*Leptospermum scoparium*) (slika 1) iz porodice Myrtaceae te ima brojne zdravstvene prednosti za koje je odgovoran upravo njegov specifičan kemijski sastav [12]. Kemijski sastav manuka meda uglavnom uključuje sekundarne biljne metabolite poput fenolnih kiselina, flavonoida i

1,2-dikarbonilnih spojeva. Međutim, manuka med bogat je i hranjivim tvarima poput šećera, aminokiselina, vitamina, minerala, enzima i proteina [12]. Manuka med je privukao najveću pažnju znanstvenika 1988. godine kada je otkrivena njegova antimikrobna aktivnost koja se najviše prepisuje prisutnosti metilglioksala (MGO). Koncentracija MGO u medu izražava se kao jedinstveni manuka faktor (UMF) koji je međunarodno priznat kao pokazatelj kvalitete i ljekovitih svojstava manuka meda te se često koristi kao kriterij za odabir ovog meda u medicinske i terapijske svrhe [12].



Slika 1. Cvijet Manuke (*Leptospermum scoparium*) [38]

2.1.1. Kemijski sastav meda

Razumijevanje kemijskog sastava meda ključno je za procjenu njegove kvalitete, autentičnosti i zdravstvenih prednosti. Kemijski sastav meda ovisi o njegovom botaničkom i geografskom podrijetlu, kao i o uvjetima skladištenja i obrade [13]. Med sadrži preko 300 bioaktivnih komponenti, a sastoji se uglavnom od šećera koji čine najveći udio njegove suhe tvari [14]. Fruktaza (38%) je najzastupljeniji šećer, slijedi ga glukoza (31%), a u manjim količinama su identificirani šećeri poput maltoze (oko 5%), saharoze (oko 1%), maltuloze, turanoze, izomaltoze, nigeroze, erloze, kojibioze i drugih [14]. Ovako visoka koncentracija šećera odgovorna je za određena fizikalna svojstva meda poput velike gustoće, viskoznosti, ljepljivosti, sklonosti kristalizaciji te mogućnosti upijanja vlage iz zraka [15]. Voda čini oko 18% meda, a njen udio ovisi o brojnim vanjskim čimbenicima poput klime i uvjeta u košnici

[14]. Med ima jedinstvenu aromu koja proizlazi iz kompleksne mješavine spojeva, uključujući i blagu kiselost. Iako kiseline čine manje od 0,5% suhe tvari u medu, one značajno utječu na njegov okus i doprinose otpornosti na mikroorganizme. Najzastupljenija kiselina u medu je glukonska kiselina, a osim nje prisutne su i druge kiseline poput mravlje, octene, maslačne, mliječne, limunske, oksalne, jabučne te jantarne (butanske dikiseline) [14,15]. Za smanjenje površinske napetosti meda odgovorni su proteini, u medu su najvažniji albumin i globulin. Razgradnjom proteina nastaju slobodne aminokiseline među kojima su tri najvažnije: prolin, lizin i triptofan [14,15]. Glavna aminokiselina u medu je prolin i prihvaćena je kao kriterij za zrelost meda [14]. Udio minerala u medu je poprilično nizak i kreće se od 0,1% do 0,2% [16]. Kalij je najzastupljeniji mineral čineći približno jednu trećinu ukupnog mineralnog sastava. Od veće važnosti su još makroelementi poput kalcija, natrija, magnezija, željeza, cinka i bakra, dok se mikroelementi pojavljuju samo u tragovima [14]. Med se izdvaja od drugih zaslađivača zbog prisutnosti enzima koji potječu od pčela, peluda, nektara ili mikroorganizama. Enzimi su važni jer izazivaju kemijske promjene koje bi samostalno bile puno teže ostvarive u laboratorijskim uvjetima. Najvažniji enzimi u medu uključuju invertazu, dijastazu i glukoza oksidazu [14,15]. Polifenoli, prisutni u svim biljkama, nalaze se i u medu, a njihov sastav varira o mnogim čimbenicima kao što su klima, regija, tlo, razina onečišćenja i uvjetima skladištenja. Najčešći polifenoli u medu su flavonoidi, fenolne kiseline i njihovi derivati, a odgovorni su za antioksidacijska svojstva meda [14]. U medu se u tragovima mogu pronaći vitamini (vitamin C, B2, B3, B5, B9) te isparljivi spojevi [17].

2.2. Isparljivi spojevi u medu

Med je prezasićena otopina šećera, sastoji se uglavnom od šećera glukoze i fruktoze te vode. Međutim, u medu su u vrlo niskim koncentracijama prisutni i isparljivi spojevi koji su odgovorni za njegova nutritivna i organoleptička svojstva [13,19]. Prvi podatci o prisutnosti isparljivih spojeva u medu pojavili su se 1960-ih godina i otkriveno je da se isparljivi spojevi mogu dobiti: izravno iz biljke ili nektara, direktno od pčela ili pretvorbom biljnih spojeva od strane pčela, iz mikroorganizama, kontaminacijom okoliša ili pak prilikom obrade i skladištenja meda [20]. Med sadrži tri osnovne klase isparljivih spojeva, terpene i njihove derivate, norizoprenoide i derivate benzena, koji oblikuju njegov jedinstven okus, miris i biološka svojstva. Terpeni doprinose aromi i ljekovitim svojstvima meda, dok norizoprenoidi, produkti razgradnje karotenoida, snažno utječu na miris, a neki imaju i antikancerogena svojstva.

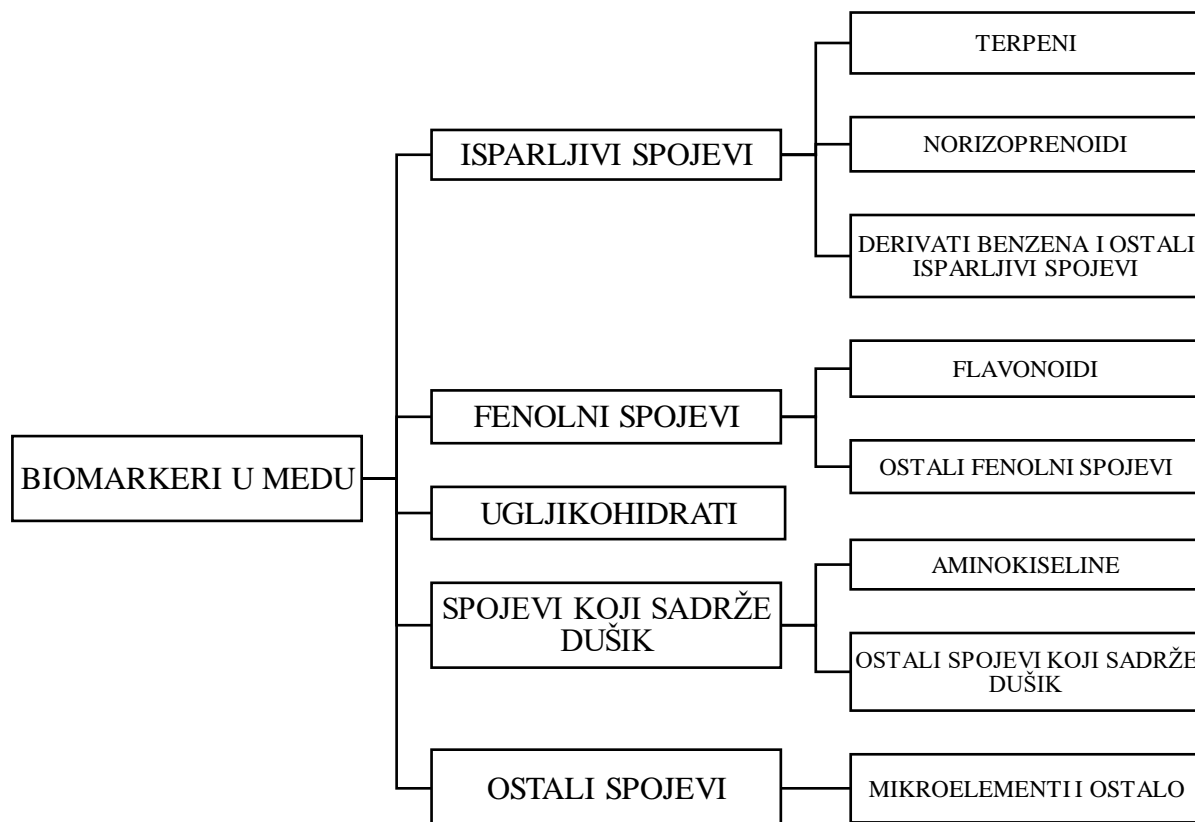
Derivati benzena, isparljivi spojevi važni u praćenju onečišćenja, djeluju kao antibakterijske tvari, posebno u određenim vrstama meda [18].

Složene smjese isparljivih komponenti različitih funkcionalnosti i relativno niske molekulske mase značajno doprinose aromi meda koja se ističe kao karakteristično svojstvo na temelju kojega je moguće determinirati botaničko i geografsko podrijetlo meda [21]. Isparljivi spojevi imaju veliki značaj zbog toga što pružaju jedinstvene mirisne profile meda i mogu pomoći u utvrđivanju autentičnosti proizvoda. Međutim, nemaju svi isparljivi spojevi značajan utjecaj na aromu. Procjena doprinosa pojedine isparljive komponente cjelokupnoj aromi meda iskazuje se pomoću vrijednosti aktivnosti mirisa (OAV, engl. *odor activity value*). OAV predstavlja vrijednost koja se dobije kada se koncentracija isparljivog spoja podijeli s njegovim pragom percepcije, tj. mirisnim pragom. Smatra se da samo oni spojevi koji imaju vrijednost aktivnosti mirisa veću od 1 doprinose aromi meda [13].

U kemijskom profiliranju meda uočeno je da se isparljivi spojevi mogu grupirati u različite klase organskih spojeva kao što su: aldehidi, ketoni, ugljikovodici, kiseline, alkoholi, terpeni, spojevi benzena i njihovi derivati, norizoprenoidi te derivati pirana i furana. Među njima se ističu organski spojevi biljnog podrijetla: terpeni, derivati benzena te norizoprenoidi i upravo oni predstavljaju potencijalne biomarkere [13].

Biomarkeri pomažu u određivanju botaničkog i geografskog podrijetla meda te u procjeni njegove kvalitete i autentičnosti. Da bi neki spoj mogli nazvati kemijskim markerom botaničkog podrijetla meda, odnosno biomarkerom, on mora biti prisutan samo u uzorcima meda iz određenog cvjetnog izvora ili mora biti prisutan u konstantnoj visokoj koncentraciji [22]. Biomarkere možemo razvrstati u različite kategorije kemijskih spojeva kao što su: isparljivi spojevi, fenolni spojevi, ugljikohidrati, spojevi koji sadrže dušik u svojoj strukturi te ostali spojevi, npr. mikroelementi (slika 2) [23]. Biomarkere je također moguće podijeliti i na specifične te nespecifične, a upotrebljavaju se kao pomoć kod utvrđivanja botaničkog podrijetla meda. Specifični biomarkeri karakteristični su samo za određenu vrstu meda. Pod specifične biomarkere ubrajamo određene aldehide, fenolne spojeve i terpene, međutim do sada ih je identificirano tek nekoliko kao što su *cis/trans*-anhidrolinalool oksidi u vršnim parama *Coriandrum sativum* L. meda, 3,4-dihidro-3-oksoedulan u *Centaurea cyanus* L. medu i meliraceminska kiselina u *Weinmannia racemosa* L.f. medu [24]. S druge strane mnogo je spojeva koji se karakteriziraju kao nespecifični biomarkeri i takvi spojevi se nalaze u više vrsta

meda različitih botaničkih izvora. Primjeri nespecifičnih markera su monoterpeni poput linaloola i izomera linalool oksida, te norizoprenoidi izoforon i derivati vomifoliola [24].



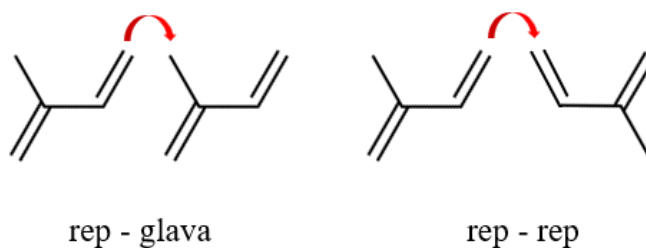
Slika 2. Podjela biomarkera (preuzeto i prilagođeno iz V. Kaškonienė i P.R. Venskutonis, 2010.) [23]

2.2.1. Terpeni

Terpeni su skupina organskih spojeva prirodno sintetiziranih u biljkama i predstavljaju jednu od najzastupljenijih klasa prirodnih produkata [25]. Kao ključni isparljivi spojevi u medu, terpeni određuju njegovu specifičnu aromu, a imaju i značajnu fiziološku ulogu. Osim što doprinose organoleptičkim svojstvima, terpeni imaju dodatna biološki aktivna svojstva, uključujući antimikrobna i protuupalna djelovanja, čime doprinose kvaliteti i vrijednosti meda [13,26].

Krajem 19. stoljeća pojavio se porast u broju istraživanja povezanih sa strukturom terpena. Istaknuti kemičari tog razdoblja pokušavali su prikazati strukturu ovih isparljivih

spojeva, ali izdvajanje čistih spojeva iz vrlo kompleksnih smjesa te naknadno određivanje njihove strukture bio je složen zadatak. Unatoč značajnim eksperimentalnim izazovima poput nestabilnosti pojedinih terpena, kao i njihove sklonosti unutarmolekulskim pregradnjama, uspješno su utvrđene strukture nekoliko desetaka terpena. Još u ranijim istraživanjima izopren se smatrao strukturnom osnovom svih terpenskih spojeva, ali njemački kemičar Otto Wallach prvi je identificirao pravilne strukture terpena i utvrdio da se oni sastoje od izoprenskih jedinica, što je bilo ključno za razvoj izoprenskog pravila. Istaknuo je važnost proučavanja terpena eteričnih ulja putem kristalnih derivata u svrhu njihovog odvajanja i identifikacije. Wallach je predložio strukturu terpena kao ponavljajući niz izoprenskih jedinica koje se povezuju po principu glava-rep. Iako je glava-rep princip uobičajeni način povezivanja izoprenskih jedinica, danas znamo i za druge varijante poput principa rep-rep (slika 3) [28]. Wallachov rad rezultirao je izolacijom i identifikacijom tisuća spojeva, zbog čega je 1910. godine dobio Nobelovu nagradu za kemiju [27].

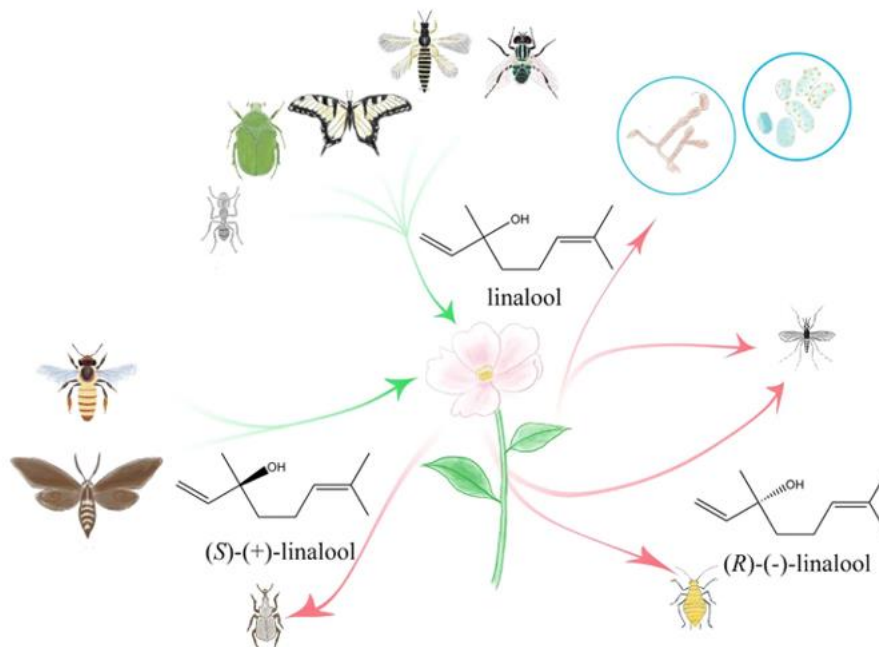


Slika 3. Prikaz načina povezivanja izoprenskih jedinica

Lavoslav Ružička je djelovao u razdoblju između 1920. i 1935. godine te je primijenio Wallachovo izoprensko pravilo kako bi objasnio strukture brojnih terpena. Iako izopren, ključni prekursor terpena, tada nije bio poznat kao prirodni spoj, Ružička je problem riješio tako što je fokusirao svoje istraživanje na reakcijske mehanizme, pretpostavljajući da terpeni nastaju kroz reakcije izoprenoidnih struktura. Njegovo "Biogenetsko izoprensko pravilo" predložilo je da terpeni prolaze kroz niz elektrofilnih reakcija, dodavanja C5 jedinica, ciklizacije i pregradnje prije same stabilizacije. Ovaj pristup omogućio je klasifikaciju brojnih terpena, uključujući i one koji se nisu uklapali u izvorno Wallachovo pravilo. Ružička je za ovaj rad 1939. godine dobio Nobelovu nagradu za kemiju [27].

Pojam terpeni odnosi se na jednostavne ugljikovodike građene od izoprenskih jedinica, dok su terpenoidi zapravo terpeni koji su prošli kroz određene kemijske promjene i sadrže

dodatne funkcionalne skupine [29]. Terpenoidi se klasificiraju prema broju izoprenskih jedinica u njihovoj strukturi, te se razlikuju: monoterpeni (dvije izoprenske jedinice), seskviterpeni (tri), diterpeni (četiri), sesterpeni (pet), triterpeni (šest) i tetraterpeni (osam). Iako se biosinteza temelji na jedinicama s pet ugljikovih atoma (C5), terpenoidi se imenuju prema jedinicama s deset ugljikovih atoma, budući da su C10 spojevi nekada smatrani najmanjim prirodnim terpenima [30]. Terpenoidi imaju važnu ulogu u interakcijama između biljaka i okoline. Biljke koje oslobađaju određene količine linaloola imaju mogućnost privlačenja oprašivača (pčele, leptiri, mravi, kućne muhe i dr.), ali i odbijanja raznih kukaca (komarci, žišci, uši i dr.), kao i patogena (slika 4) [31].



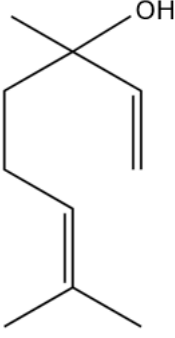
Slika 4. Prikaz interakcije biljke s okolinom [31]

Linalool je monoterpeni alkohol koji privlači pažnju zbog izrazito široke rasprostranjenosti, naime prisutan je eteričnim uljima preko 200 monokotiledonih i dikotiledonih biljaka [32]. Zbog svog prepoznatljivog slatkog mirisa često se koristi u kozmetičkoj industriji, ponajviše kao sastojak parfema, ali ima i široku primjenu u industriji aroma hrane [31].

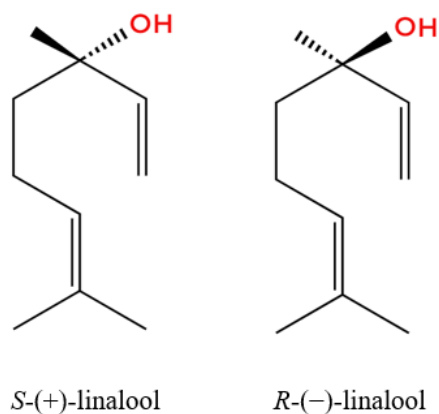
2.3. Linalool

Linalool (3,7-dimetil-1,6-oktadien-3-ol) je aciklički monoterpenski tercijski alkohol i jedan od najzastupljenijih mirisnih spojeva u prirodi [33]. Često ga pronalazimo u biljkama roda *Cinnamomum* (porodica Lauraceae), *Coriandrum* (porodica Apiaceae), *Lavandula* (porodica Lamiaceae) i *Citrus* (porodica Rutaceae) [32].

Tablica 1. Svojstva linaloola [35]

<p>LINALOOL</p> 	Molekulska formula	C ₁₀ H ₁₈ O
	Molarna masa	154,25 g/mol
	Agregacijsko stanje	tekuće
	Boja	bezbojno
	Talište	< -74°C
	Vrelište	198 °C
	Gustoća	0,86 g/cm ³
	pH vrijednost	4,5

Linalool je kiralan spoj sa stereocentrom koji ima hidroksilnu skupinu na C₃ položaju u strukturi 3,7-dimetil-1,6-oktadien-3-ola. Dva enantiomera linaloola, (*R*)-(-) i (*S*)-(+)-linalool su prikazana na slici 5. Ove spojeve nužno je promatrati kao zasebne cjeline zbog njihovih različitih kemijskih svojstava [34]. Primjerice, razmatrajući mirisna svojstva ovih spojeva, (*S*)-(+)-linalool (koriandrol) se opisuje kao sladak, cvjetni i biljni s notama petitgraina, citrusa i voća, dok (*R*)-(-)-linalool (licareol) ima drvenastu aromu sličnu lavandi. Mirisni prag licareola je približno devet puta niži od onog za koriandrol [33]. Dvostruke veze i hidroksilna skupina na C₃ položaju u strukturi linaloola čine ga podložnim daljnjim modifikacijama, uključujući transformaciju u poznate piranoidne i furanoidne linalool okside. Furanoidni linalool oksidi mogu dovesti do nastanka 16 mogućih stereoizomernih aldehida i alkohola, poznatih kao „spojevi jorgovana“ (pronađenih u biljci *Syringa vulgaris* L.) koji privlače specifične skupine oprašivača [34].



Slika 5. Prikaz enantiomera linaloola (preuzeto i prilagođeno iz A. C. Aprotosoae et al., 2014.) [33]

Linalool se u biljkama biosintetizira kroz tri glavne faze, a ovaj se proces može odvijati u različitim biljnim tkivima. Prva faza uključuje stvaranje C5 jedinica, izopentenil-pirofosfata (IPP) i dimetilalil-pirofosfata (DMAPP) kroz dva biosintetska puta: mevalonatnog puta (MVA) u citoplazmi te puta 2-metileritritol-4-fosfata (MEP) u kloroplastima. Ovi putevi započinju od piruvata i gliceraldehid 3-fosfata (GAP), preko deoksi-D-ksiluloza 5-fosfata (DXP). U drugoj fazi dolazi do kondenzacije molekula IPP-a i DMAPP-a, što rezultira stvaranjem geranil-pirofosfata (GPP), ishodnog spoja monoterpena. Ovaj proces katalizira geranil-pirofosfat sintaza. U trećoj fazi, GPP služi kao supstrat za enantioselektivne, membranski vezane linalool sintaze (LIS i R-LIS), koje ga pretvaraju u linalool. Linalool može nastati i kao nusprodukt biosinteze geraniola i nerola [32,33]. Nakon biosinteze, linalool se nakuplja u sekretornim strukturama žljezdanih trihoma ili se izlučuje u okoliš, igrajući važnu ulogu u mirisnim profilima biljaka i njihovim ekološkim interakcijama [33]. Uz prirodnu biosintezu, linalool se može proizvesti i kemijskom sintezom ili biotransformacijom. Međutim, sintetski linalool često sadrži nečistoće poput dihidrolinaloola, dehidrolinaloola i kloriranih spojeva, koji mu mogu dati metalni miris [32].

Linalool je na sobnoj temperaturi bezbojan ili blago žut tekući spoj, poznat po svojoj hlapljivosti i osvježavajućem, cvjetnom i drvenastom mirisu koji podsjeća na bergamotova eterična ulja i francusku lavandu [32]. Zbog tih svojstava, linalool se često koristi u parfumeriji kao sastavni dio gornjih nota parfema te se nalazi u 60–90% kozmetičkih proizvoda [33]. Iako je slabo topljiv u vodi, lako se otapa u organskim otapalima poput alkohola, kloroforma i estera, što ga čini pogodnim za upotrebu u raznim industrijama [32]. Linalool je važan međuprodukt

u sintezi vitamina E, te se koristi kao insekticid za suzbijanje ektoparazita kod kućnih ljubimaca, što potvrđuje njegovu široku primjenu i veliku globalnu potrošnju [33].

2.3.1. Bioaktivna svojstva linaloola

Linalool je spoj poznat po raznim bioaktivnim svojstvima. Ima snažan antimikrobni učinak, što znači da može inhibirati rast bakterija, gljivica i drugih mikroorganizama. Također pokazuje protuupalna svojstva, koja mogu ublažiti upalu, a istovremeno djeluje i kao analgetik za ublažavanje boli. Linalool je poznat i po svom djelovanju na središnji živčani sustav, često se koristi u aromaterapiji za smanjenje stresa i anksioznosti. Istraživanja su pokazala da linalool može imati antioksidacijska svojstva, koja pomažu u zaštiti stanica od oštećenja uzrokovanih slobodnim radikalima, ali i antikancerogena svojstva čime pomaže u borbi s jednom od najsmrtonosnijih bolesti današnjice [5,32].

U posljednje vrijeme, smanjena učinkovitost antibakterijskih sredstava, povećanje infekcija i rast otpornosti na antibiotike postali su globalni zdravstveni problem [32]. Linalool u koncentraciji od 0,1% (v/v) pokazuje antimikrobno djelovanje protiv različitih mikroorganizama, uključujući: *Escherichia coli*, *Salmonella enterica*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* i druge [32,33]. On djeluje na način da razara stanične membrane bakterija, što narušava integritet stanice i prekida respiratorni lanac [32]. Dokazano je da linalool učinkovito inhibira rast bakterija poput *Staphylococcus epidermidis* i gljivica *Candida albicans*, što ga čini korisnim za oralnu higijenu, ali zbog citotoksičnih učinaka na stanice oralnog epitela, koncentracija linaloola u proizvodima za oralnu higijenu treba biti niža od 0,4 mg/ml [5,33].

Upala je normalan fiziološki odgovor organizma, ali kronična upala je štetna i povezana s bolestima poput raka, astme i reumatizma [33]. Linalool i linalil-acetat koriste se zbog svojih protuupalnih svojstava i često se primjenjuju u tradicionalnoj medicini. Linalool pokazuje značajnu inhibiciju upalnog odgovora, smanjuje edem te inhibira proizvodnju upalnih citokina poput tumorskog faktora nekroze (TNF- α) i interleukina 6 (IL-6) [5,33]. U istraživanjima provedenim na životinjama, linalool u različitim dozama brzo i učinkovito smanjuje edem [5]. Njegov mehanizam djelovanja uključuje inhibiciju NF- κ B (nuklearni faktor kappa-B) i MAPK (mitogen aktivirana protein kinaza) puteva te smanjenje sinteze dušikova oksida, što ga čini sigurnijom alternativom u usporedbi s mnogim protuupalnim lijekovima [33].

Linalool, sastojak eteričnog ulja lavande, ima značajna sedativna svojstva, uključujući hipnotičke i hipotermalne učinke [5,33]. Također pokazuje antikonvulzivna svojstva te se koristi u tradicionalnoj medicini za smanjenje stresa i anksioznosti [5]. Neuroprotektivno djeluje, štiteći središnji živčani sustav od oštećenja uzrokovanih neurotoksičnim kemikalijama, Alzheimerovom bolešću i moždanim udarom [32]. Inhibacijom enzima acetilkolinesteraze, linalool povećava razinu acetilkolina, što može usporiti opadanje kognitivnih funkcija [5]. Linalool djeluje i kao antagonist NMDA (N-metil-D-aspartat) receptora, što doprinosi njegovim sedativnim učincima [33].

Eterična ulja privlače značajnu pažnju zbog svoje potencijalne primjene u obliku prirodnih antioksidansa [5]. Ulje dobiveno od biljke *Cinnamomum osmophloeum* pokazuje visoku sposobnost redukcije DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikala, što je povezano s prisutnošću linaloola koji se primarno ponaša kao antilipoperoksidant [5,33]. Iako linalool samostalno ima relativno slab antioksidacijski učinak, kao sastojak eteričnih ulja često pokazuje jači učinak zbog interakcije s drugim komponentama [5]. U visokim koncentracijama i uz dugotrajnu izloženost, linalool može zaštititi mozak od oksidativnog stresa međutim, može djelovati i kao prooksidans. Stoga, učinkovitost linaloola kao antioksidansa ovisi o koncentraciji, testnom sustavu i inicijatorima oksidativnih reakcija [33].

Karcinom predstavlja ozbiljan globalni zdravstveni problem s više od 19 milijuna novih dijagnoza godišnje [32]. Linalool kao komponenta esencijalnih ulja, pokazuje značajnu antikancerogenu aktivnost djelujući protiv različitih vrsta raka, uključujući rak vrata maternice, kože, pluća, želuca, kostiju, adenokarcinom dojke, leukemiju i rak prostate [5]. Linalool djeluje antiproliferativno, inhibirajući rast tumorskih stanica i izazivajući apoptozu (programirana smrt stanice) kroz proizvodnju reaktivnih kisikovih vrsta (ROS). Pored toga, može utjecati na mitohondrije i inhibirati angiogenezu, proces stvaranja novih krvnih žila koje tumori koriste za rast [32]. Iako u istraživanjima na štakorima nije pokazano značajno smanjenje broja tumora i nisu pronađeni dokazi o povezanosti između izloženosti linaloolu i rizika od raka kod ljudi, linalool se pokazao korisnim u poboljšanju učinkovitosti drugih antikancerogenih lijekova [5,32]. Linalool također pokazuje značajnu citotoksičnost prema hematološkim malignim stanicama i antiproliferativno djelovanje protiv adenokarcinoma dojke otpornih na lijekove. Iako ne utječe na normalne hematopoetske stanice čak ni pri visokim koncentracijama, linalool aktivira ključne proteine poput p53, koji regulira stanični ciklus i sprječava neprikladnu staničnu proliferaciju [33]. Linalool potencijalno poboljšava antitumorsku aktivnost doksorubicina, ali su potrebne visoke doze za *in vivo* primjenu. Kemijska struktura linaloola

može se modificirati za razvoj novih antitumorskih sredstava, a važno je u obzir uzeti i enantiomere pri testiranju njegovih antitumorskih svojstava [33].

Unatoč širokom spektru rezultata koji potvrđuju bioaktivnost linaloola, njegova upotreba je ograničena zbog slabe topljivosti u vodi, niske stabilnosti i visoke hlapljivosti. Enkapsulacija je praktično rješenje koje prevladava ta fizička i kemijska ograničenja. Ova metoda povećava topljivost linaloola, štiti ga od kisika i UV zraka te omogućuje njegovo postepeno oslobađanje. Također, struktura kapsula može se prilagoditi za ciljanje specifičnih stanica, čime se dodatno poboljšava bioaktivnost linaloola [32].

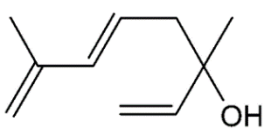
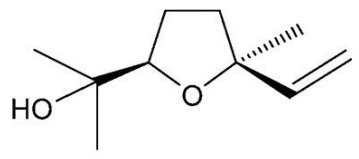
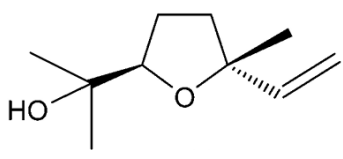
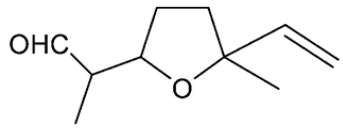
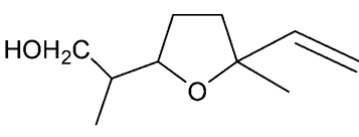
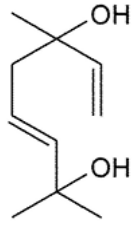
2.4. Linalool i derivati linaloola u medu

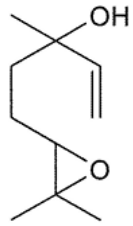
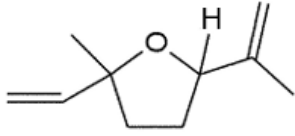
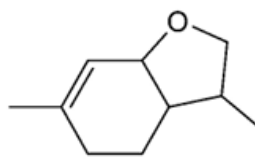
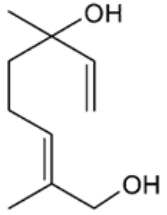
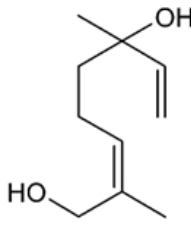
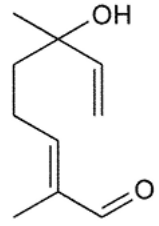
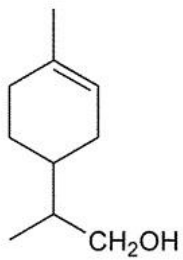
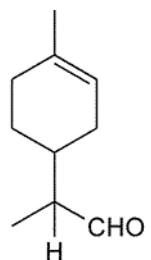
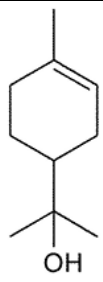
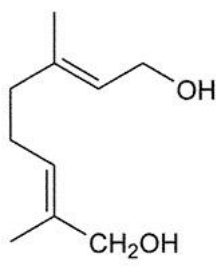
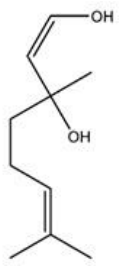
Monoterpeni izvedeni iz geranil-pirofosfata (GPP) su najčešći terpeni prisutni u medu, među njima su najzastupljeniji linalool i njegovi derivati, kao što su: *cis*- i *trans*-linalool oksidi, hotrienol, spojevi jorgovana (alkoholi i aldehidi), (*E*)- i (*Z*)-8-hidroksilinalool, izomeri etera kopra i drugi [24]. Linalool se transformira u različite spojeve putem enzimskih reakcija unutar pčelinjih košnica, uključujući hidrosilaciju, epoksidaciju i biokonverziju. Hidrosilacijom linaloola na C₈ položaju nastaje (*E*)-8-hidroksilinalool, a potom (*E*)-8-oksolinalool koji se oksidira prvo u alkohole, a zatim u aldehide jorgovana. Epoksidacija linaloola dovodi do stvaranja 6,7-epoksilinaloola iz kojeg daljnjim mehanizmom nastaju furanoidni linalool oksidi i anhidrolinalool oksidi koji mogu dati alkohole jorgovana [24]. Biokonverzija linaloola također se odvija unutar pčelinjih košnica i uključuje enzime koje pčele izlučuju. Alissandrakis i suradnici (2010) su proveli istraživanje u kojem su pčele svakodnevno hranjene sa šećernim sirupom koji sadrži linalool, dok su kontrolne pčele dobivale sirup bez linaloola. Istraživanje je pokazalo da su derivati linaloola poput furan i piran linalool oksida te terpendiola I (2,6-dimetilokta-3,7-dien-2,6-diol) prisutni u oba citrusna meda zbog djelovanja enzima koje luče pčele. Međutim, ključni derivati poput *cis*- i *trans*- dehidroksi linalool oksida, (*Z*)-8-hidroksilinaloola i aldehida jorgovana, nisu pronađeni u umjetnom medu, što sugerira potrebu za enzimima biljnog podrijetla za njihovu biokonverziju. Stoga se može zaključiti da hranjenje pčela sirupom obogaćenim linaloolom ne stvara umjetni med koji je sličan prirodnom citrusnom medu [36].

Linalool i njegovi derivati imaju značajnu ulogu u oblikovanju složenih i prepoznatljivih aroma meda, što ih čini važnim za senzorsku analizu, prepoznavanje izvora i procjenu kvalitete

meda. Linalool svojim slatkim, cvjetnim, drvenastim i začinskim notama obogaćuje senzorski doživljaj meda, a njegovi derivati poput linalool oksida te aldehida i alkohola jorgovana svojim osvježavajućim, voćnim notama pridonose složenosti same arome meda [26]. Aroma meda može značajno ovisiti o botaničkom podrijetlu i zrelosti meda. Isparljivi spojevi koji potječu od nektara ili medne rose, igraju ključnu ulogu u identifikaciji botaničkog podrijetla meda [23]. Mnogi derivati linaloola su prisutni u više vrsta meda te mogu poslužiti samo kao nespecifični markeri botaničkog podrijetla. Ipak, neki spojevi iz ove grupe se rijetko nalaze u sastavu meda i u određenom medu su prisutni u većim količinama te se stoga mogu smatrati specifičnim markerima [24]. Primjeri nespecifičnih markera u medu uključuju različite derivate linaloola, poput furan i piran linalool oksida te aldehida jorgovana, koji se nalaze u medu od višanja, citrusa, timijana i drugih biljaka. Spoj (*E*)-8-hidroksilinalool služi kao biomarker za med od naranče, dok je (*Z*)-8-hidroksilinalool karakterističan za grčki citrusni med. Također, *cis/trans*-anhidrolinalool oksidi nalaze se u medu od korijandra, gdje služe kao specifični markeri za tu vrstu meda [24]. Derivati linaloola koji se dobivaju kemijskom modifikacijom osnovne strukture, pokazuju široku kemijsku raznolikost (tablica 2) i različita biološka svojstva.

Tablica 2. Primjer kemijske raznolikosti derivata linaloola identificiranih u monofloornim vrstama meda [24]

 <p style="text-align: center;">hotrienol</p>	 <p style="text-align: center;"><i>cis</i>-linalool oksid</p>	 <p style="text-align: center;"><i>trans</i>-linalool oksid</p>
 <p style="text-align: center;">aldehid jorgovana</p>	 <p style="text-align: center;">alkohol jorgovana</p>	 <p style="text-align: center;">2,6-dimetilokta-3,7-dien- 2,6-diol</p>

 <p>6,7-epoksilinalool</p>	 <p>anhidrolinalool oksid</p>	 <p>eter kopra</p>
 <p>(<i>E</i>)-8-hidroksilinalool</p>	 <p>(<i>Z</i>)-8-hidroksilinalool</p>	 <p>(<i>E</i>)-8-oksilinalool</p>
 <p><i>p</i>-ment-1-en-9-ol</p>	 <p><i>p</i>-ment-1-en-9-al</p>	 <p><i>p</i>-ment-1-en-8-ol</p>
 <p>8-hidroksigeraniol</p>	 <p>1-hidroksilinalool</p>	

2.4.1. Zastupljenost linaloola i njegovih derivata u monofloornim vrstama meda

Iako isparljivi spojevi čine tek mali udio u ukupnom kemijskom sastavu meda, do sada smo mogli uočiti njihov veliki značaj u karakterizaciji monofloornih vrsta meda. Linalool i njegovi derivati često se koriste kao kemijski markeri za identifikaciju botaničkog podrijetla meda. Obično se iz meda izoliraju nizom metoda, uključujući ekstrakciju na krutoj fazi (SPE, engl. *solid-phase extraction*), mikroekstrakciju vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME, engl. *headspace solid-phase microextraction*), ekstrakciju otapalima (SE, engl. *solvent extraction*), ekstrakciju organskim otapalima uz pomoć ultrazvuka (USE, engl. *ultrasonic solvent extraction*), ekstrakciju s CH₂Cl₂ i Likens–Nickerson metodu simultane destilacije i ekstrakcije (SDE, engl. *Simultaneous distillation–extraction*) [24]. Njihova prisutnost, u kombinaciji s drugim isparljivim spojevima, može pomoći u razlikovanju medova različitog botaničkog podrijetla. Prisustvo linaloola u medu povezano je s biljkama koje ga prirodno sadrže, poput lavande, naranče, ružmarina i drugih aromatičnih biljaka.

Jerković i Kuš (2014) su prikazali glavne terpene prisutne u monofloornom medu, gdje su metodama izolacije među ostalima pronađeni linalool te njegovi derivati (tablica 3). Iz meda lavande koja pripada rodu *Lavandula*, izolirani su: *cis-/trans*-linalool oksidi, hotrienol, alkoholi jorgovana, izomeri epoksilinaloola, 2,6-dimetilokta-3,7-dien-2,6-diol te 1-hidroksilinalool [24]. *Coriandrum sativum* L. med, analiziran je metodom mikroekstrakcije vršnih para na krutoj fazi. Glavni spojevi vršnih para ovog meda su derivati linaloola među kojima dominiraju *cis*- i *trans*-linalool oksidi, uz njih su u visokom postotku pronađeni izomeri aldehida i alkohola jorgovana, sami linalool te *cis*- i *trans*-anhidrolinalool oksidi. U većem postotku su bili prisutni i dijastereoizomeri *p*-ment-1-en-9-ala te eter kopra [37]. U radu Jerković i Kuš (2014) uočljivo je da su uz linalool i hotrienol, *cis*- i *trans*-linalool oksidi prevladavajući spojevi u *Mentha spp.* medu, a pojedinačno su identificirani u kemijskim profilima *Gossypium* L. meda (furanoidni *cis*- i *trans*-linalool oksidi) i *Quercus frainetto* Ten. meda (*cis*- i *trans*-linalool oksidi) [24]. U vršnim parama *Citrus spp.* meda, identificirani su *cis-/trans*-anhidrolinalool oksidi, izomeri *p*-ment-1-en-9-ala i eter kopra. Linalool, *cis-/trans*-linalool oksidi, aldehidi i alkoholi jorgovana te *p*-ment-1-en-8-ol pronađeni su metodom SDE, a metoda USE ukazala je na prisutnost (*E*)-/(*Z*)-8-hidroksilinaloola, 2,6-dimetilokta-3,7-dien-2,6-diola i hotrienola [24]. *Rosmarinus officinalis* L. med, bogat je derivatima poput hotrienola, *cis-/trans*-linalool oksida, izomera aldehida jorgovana te 2,6-dimetilokta-3,7-dien-2,6-diola. Isti derivati prisutni su i u vršnim

parama *Malus domestica* Borkh. meda. Iz *Thymus spp.* meda, metodom HS-SPME, izolirani su *cis*-linalool oksid, hotrienol, aldehidi jorgovana te *p*-ment-1-en-9-al [24]. Linalool, *cis*-linalool oksid i hotrienol prisutni su medovima *Robinia pseudoacacia* L. i *Galactites tomentosa* Moench., koji je dodatno obogaćen aldehydima jorgovana. Izomeri aldehida jorgovana jedini su derivati linaloola pronađeni u *Paliurus spina-christi* Mill. medu [24].

Tablica 3. Vrste monoflornog meda u kojima su linalool i njegovi derivati najzastupljeniji spojevi u dobivenim kemijskim profilima

Biljni izvori monoflornog meda	Najzastupljeniji spojevi	Metoda izolacije	Referenca
<i>Lavandula latifolia</i> L.	linalool, <i>cis</i> -/ <i>trans</i> -linalool oksid, hotrienol, izomeri epoksilinaloola, 2,6-dimetilokta-3,7-dien-2,6-diol, 1-hidroksilinalool, <i>p</i> -ment-1-en-8-ol	SPE	[24]
<i>Lavandula angustifolia</i> L.	linalool, <i>cis</i> -/ <i>trans</i> -linalool oksid, hotrienol, izomeri epoksilinaloola, izomeri alkohola jorgovana, <i>p</i> -ment-1-en-8-ol	CH ₂ Cl ₂ /SDE	[24]
<i>Coriandrum sativum</i> L.	<i>cis</i> -/ <i>trans</i> -linalool oksid, <i>cis</i> -/ <i>trans</i> -anhidrolinalool oksid, aldehidi i alkoholi jorgovana, <i>p</i> -ment-1-en-9-al (<i>E</i>)-/(<i>Z</i>)-8-hidroksilinalool	HS-SPME USE	[24]
<i>Mentha spp.</i>	linalool, <i>cis</i> -/ <i>trans</i> -linalool oksid, hotrienol	HS-SPME	[24]
<i>Rosmarinus officinalis</i> L.	izomeri aldehida jorgovana, hotrienol, <i>cis</i> -/ <i>trans</i> -linalool oksid, 2,6-dimetilokta-3,7-dien-2,6-diol	CH ₂ Cl ₂ /SDE SDE SE	[24]

<i>Citrus spp.</i>	<i>cis-/trans</i> -anhidrolinalool oksid, izomeri <i>p</i> -ment-1-en-9-al, eter kopra, linalool, <i>cis-/trans</i> -linalool oksid, aldehidi i alkoholi jorgovana, <i>p</i> -ment-1-en-8-ol, (<i>E</i>)-/(<i>Z</i>)-8-hidroksilinalool, 2,6-dimetilokta-3,7-dien-2,6-diol, hotrienol	HS-SPME CH ₂ Cl ₂ /SDE USE	[24]
<i>Quercus frainetto</i> Ten.	<i>cis-/trans</i> -linalool oksid	HS-SPME	[24]
<i>Gossypium</i> L.	<i>cis-/trans</i> -linalool oksid (furan)	USE/HS-SPME	[24]
<i>Thymus spp.</i>	<i>cis</i> -linalool oksid, hotrienol, aldehidi jorgovana, <i>p</i> -ment-1-en-9-al	HS-SPME	[24]
<i>Robinia pseudoacacia</i> L.	linalool, <i>cis</i> -linalool oksid, hotrienol	HS-SPME	[24]
<i>Malus domestica</i> Borkh.	linalool, hotrienol, izomeri aldehida jorgovana, 2,6-dimetilokta-3,7-dien-2,6-diol	HS-SPME	[24]
<i>Galactites tomentosa</i> Moench.	linalool, hotrienol, <i>cis</i> -linalool oksid, aldehyd jorgovana	HS-SPME	[24]
<i>Paliurus spina-christi</i> Mill.	izomeri aldehida jorgovana	HS-SPME	[24]

HS-SPME-mikroekstrakcija vršnih para na krutoj fazi; SPE-ekstrakcija na krutoj fazi; USE-ultrazvučna ekstrakcija organskim otapalom; SDE-simultana destilacija-ekstrakcija, SE-ekstrakcija otapalom; CH₂Cl₂- ekstrakcija s CH₂Cl₂

3. ZAKLJUČAK

Linalool i njegovi derivati značajno doprinose karakterističnoj aromi monofloernih vrsta meda, čime se ističe važnost ovih spojeva u autentifikaciji meda. Ovi spojevi svojim cvjetnim, citrusnim i začinskim notama utječu na senzorska svojstva meda i doprinose njegovoj prepoznatljivosti. Osim što obogaćuju organoleptička svojstva meda, linalool i njegovi derivati mogu imati bioaktivne učinke, uključujući antimikrobna, protuupalna, antikancerogena i antioksidacijska svojstva, što dodatno naglašava njihovu ulogu u potencijalnom doprinosu ljekovitim učincima meda. Analizom različitih monofloernih vrsta meda prikazano je da zastupljenost linaloola i njegovih derivata varira ovisno o biljnom podrijetlu nektara, što može poslužiti kao dodatni alat za identifikaciju botaničkog podrijetla meda. U ovom radu dan je pregled zastupljenosti linaloola i njegovih derivata u kemijskim profilima monofloernih vrsta meda te potencijal tih spojeva kao nespecifičnih i specifičnih biomarkera. Linalool i njegovi derivati, s obzirom na njihovu zastupljenost u više monofloernih vrsta meda, uključujući sljedeće biljne izvore: *Lavandula latifolia* L., *Lavandula angustifolia* L., *Coriandrum sativum* L., *Mentha* spp., *Rosmarinus officinalis* L., *Citrus* spp., *Quercus frainetto* Ten., *Gossypium* L., *Thymus* spp., *Robinia pseudoacacia* L., *Malus domestica* Borkh., *Galactites tomentosa* Moench. i *Paliurus spina-christi* Mill., mogu se smatrati nespecifičnim markerima botaničkog podrijetla. Pregled zastupljenosti linaloola i njegovih derivata može doprinijeti razumijevanju senzorskih i bioaktivnih svojstava monofloernih vrsta meda.

4. LITERATURA

- [1] Machado, A. M., Miguel, M. G., Vilas-Boas, M., & Figueiredo, A. C. (2020). Honey Volatiles as a Fingerprint for Botanical Origin—A Review on their Occurrence on Monofloral Honeys. *Molecules*, 25(2), 374.
- [2] O. Bobi *et al.* (2013). The Importance of Melissopalynology in Addition to Physical-Chemical Analysis on Botanical Authenticity Testing of Monofloral Honey. *Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies*, vol. 70, no. 1, pp. 24–30.
- [3] O. Doganlar, F. Ceritoglu (2023). Current Research in Agriculture, Forestry and Aquaculture. U: M. Şengül, S. Ufuk, İ. A. Karakütük, S. Aksoy, Chapter 3: Importance of pollen analysis in honey: Melissopalynology. Gece publishing, pp. 25-38.
- [4] I. Špánik, A. Pažitná, P. Šiška, and P. Szolcsányi (2014). The determination of botanical origin of honeys based on enantiomer distribution of chiral volatile organic compounds. *Food Chem*, vol. 158, pp. 497–503.
- [5] Kamatou GPP, Viljoen AM. (2008). Linalool – a Review of a Biologically Active Compound of Commercial Importance. *Natural Product Communications*.
- [6] Direktiva vijeća 2001/110/EZ, u: Službeni list europske unije, 30 (2002) 142–147.
- [7] E. Crane and P. Kirk Visscher (2009), “Honey,” in *Encyclopedia of Insects*, Elsevier Inc., pp. 459–46.
- [8] Pravilnik o kakvoći meda i drugih pčelinjih proizvoda, u: Narodne novine, NN 20/2000, Ministarstvo poljoprivrede i šumarstva, 2000.
- [9] J. W. White, J. R. And, and L. W. Doner (1980). Honey Composition and Properties.
- [10] Codex Alimentarius Commission Standards, u: Standard for Honey CODEX STAN 12 1981; (2001), FAO
- [11] M. Arawwawala and sujatha Hewageegana (2017). Health Benefits and Traditional Uses of Honey: A Review. *Journal of Apitherapy*, vol. 2, no. 1, p. 9.
- [12] F. F. El-Senduny, N. M. Hegazi, G. E. Abd Elghani, and M. A. Farag (2021). Manuka honey, a unique mono-floral honey. A comprehensive review of its bioactives, metabolism, action mechanisms, and therapeutic merits.

- [13] C. E. Manyi-Loh, R. N. Ndip, and A. M. Clarke (2011). Volatile compounds in honey: A review on their involvement in aroma, botanical origin determination and potential biomedical activities.
- [14] Proceedings University of Ruse “Angel Kanchev” (2018) vol. 57, book 10.2. Biotechnologies and food technologies; Quality characteristics of honey: A review, pp. 31-37.
- [15] J. W. White, J. R. And, and L. W. Doner (1980). Honey Composition and Properties.
- [16] M. Solayman *et al.* (2016). Physicochemical Properties, Minerals, Trace Elements, and Heavy Metals in Honey of Different Origins: A Comprehensive Review. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 15, no. 1, pp. 219–233.
- [17] M. Ciulu *et al.* (2011). RP-HPLC determination of water-soluble vitamins in honey. *Talanta*, vol. 83, no. 3, pp. 924–929.
- [18] P. Pattamayutanon, S. Angeli, P. Thakeow, J. Abraham, T. Disayathanoowat, and P. Chantawannakul (2017). Volatile organic compounds of Thai honeys produced from several floral sources by different honey bee species. *PLoS One*, vol. 12, no. 2.
- [19] M. Montaser *et al.* (2023). GC-MS analysis of honeybee products derived from medicinal plants. *Beni Suef Univ J Basic Appl Sci*, vol. 12, no. 1.
- [20] I. Jerković and Z. Marijanović (2009). A short review of headspace extraction and ultrasonic solvent extraction for honey volatiles fingerprinting.
- [21] A. C. Soria, I. Martínez-Castro, and J. Sanz (2003). Analysis of volatile composition of honey by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J Sep Sci*, vol. 26, no. 9–10, pp. 793–801.
- [22] F. Bianchi, A. Mangia, M. Mattarozzi, and M. Musci (2011). Characterization of the volatile profile of thistle honey using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chem*, vol. 129, no. 3, pp. 1030–1036.
- [23] V. Kaškonienė and P. R. Venskutonis (2010). Floral Markers in Honey of Various Botanical and Geographic Origins: A Review. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 9, no. 6, pp. 620–634.
- [24] I. Jerković and P. M. Kuś (2014). Terpenes in honey: Occurrence, origin and their role as chemical biomarkers. *RSC Adv*, vol. 4, no. 60, pp. 31710–31728.

- [25] M. Ashour, M. Wink, and J. Gershenzon (2010). „Biochemistry of Terpenoids: Monoterpenes, Sesquiterpenes and Diterpenes,” in *Biochemistry of Plant Secondary Metabolism: Second Edition*, vol. 40, Wiley Blackwell, pp. 258–303.
- [26] M. M. Rahman, M. N. Alam, N. Fatima, H. M. Shahjalal, S. H. Gan, and M. I. Khalil (2017). Chemical composition and biological properties of aromatic compounds in honey: An overview. *Blackwell Publishing Ltd*
- [27] R. Croteau (1998). The Discovery of Terpenes.
- [28] T. Sameena Bano (2007). Chemistry of natural products.
- [29] S. Perveen and A. Al-Taweel, Eds. (2018). Terpenes and Terpenoids. IntechOpen.
- [30] M. Ashour, M. Wink, and J. Gershenzon (2010). “Biochemistry of Terpenoids: Monoterpenes, Sesquiterpenes and Diterpenes,” in *Biochemistry of Plant Secondary Metabolism: Second Edition*, vol. 40, Wiley Blackwell, pp. 258–303.
- [31] L. Zhang, Q. F. Su, L. S. Wang, M. W. Lv, Y. X. Hou, and S. S. Li (2023). Linalool: A ubiquitous floral volatile mediating the communication between plants and insects. *John Wiley and Sons Inc.*
- [32] Q. An *et al.* (2021). Recent updates on bioactive properties of linalool. *Royal Society of Chemistry*.
- [33] A. C. Aprotosoai, M. Hăncianu, I. I. Costache, and A. Miron (2014). Linalool: A review on a key odorant molecule with valuable biological properties,” *Flavour Fragr J*, vol. 29, no. 4, pp. 193–219.
- [34] R. A. Raguso (2016). More lessons from linalool: Insights gained from a ubiquitous floral volatile. *Elsevier Ltd.*
- [35] Safety data sheet; Linalool. Dostupno: www.carlroth.de
- [36] E. Alissandrakis, E. Mantziaras, P. A. Tarantilis, P. C. Harizanis, and M. Polissiou (2010). Generation of linalool derivatives in an artificial honey produced from bees fed with linalool-enriched sugar syrup. *European Food Research and Technology*, vol. 231, no. 1, pp. 21–25.
- [37] I. Jerkovic, M. Obradović, P. Marek Kus, and M. Šarolić (2013). Bioorganic Diversity of Rare *Coriandrum sativum* L. Honey: Unusual Chromatographic Profiles Containing Derivatives of Linalool/Oxygenated Methoxybenzene.

[38] The Royal Botanic Gardens, Kew. Manuka-*Leptospermum scoparium*.

<https://www.kew.org/plants/manuka>