

ANALIZA KOMPONENTI ETARSKIH ULJA PLODOVA SELENA I CELERA DOBIJENIH HEADSPACE EKSTRAKCIJOM

Milica Aćimović⁸, Mirjana Cvetković⁹, Jovana Stanković², Đorđe Malenčić¹⁰, Ljiljana Kostadinović¹

REZIME

Selen i celer su značajne povrtarske, začinske i lekovite biljke bogate etarskim uljem koje im daje karakterističnu aromu. Pored toga, imaju veliki farmakološki potencijal i mogućnost primene kao dijetetski suplementi, funkcionalna hrana i alternativne lekovite supstance. Primenom Headspace ekstrakcije dobijeno je etarsko ulje iz plodova ove dve biljke koje je identifikovano GC analizom. U etarskom ulju plodova selen identifikovana je 21 komponenta, među kojima dominira β -felandren (77,1%), α -pinen (4,7%), α -felandren (4,3%), sabinen (3,3%), mircen (3,3%) i cis- β -ocimen (2,7%), dok su ostale komponente prisutne sa manje od 1%. Najzastupljenija klasa jedinjenja su monoterpeni, dok je od jedinjenja iz klase ftalida zabeležen samo cis-igustilid sa 0,3%. U etarskom ulju plodova celera, utvrđeno je 17 komponentata, od kojih je najzastupljeniji bio limonen (94,4%), mircen (2,2%) i β -pinen (1,6%), dok su ostale komponente bile prisutne u malim količinama. Najzastupljenija klasa jedinjenja su monoterpeni, dok je od ftalida utvrđen sedanenolid sa 0,2%, a 3-n-butilftalid i sedanolid su bili prisutni u tragovima.

Ključne reči: plod, etarsko ulje, Levisticum officinale, Apium graveolens, β -felandren, limonen

UVOD

Selen (*Levisticum officinale* Koch.) i celer (*Apium graveolens* L.) su biljke iz familije Apiaceae (Umbelliferae). Predstavnici ove familije su značajne povrtarske, začinske i lekovite biljke, bogate etarskim uljima koje im daje karakterističnu aromu. Pored

8 Dr Milica Aćimović, dr Ljiljana Kostadinović, Naučni saradnik, Univerzitet u Novom Sadu, Naučni institut za prehrambene tehnologije, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad

9 Dipl. hemičar – master Cvetković Mirjana, dipl. hemičar – master Stanković Jovana, Istraživač pripravnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Njegoševa 12, 11000 Beograd

10 Dr Đorđe Malenčić, Redovni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Trg Dositeja Obradovića 8, 21000 Novi Sad

toga, imaju veliki farmakološki potencijal i mogućnost primene kao funkcionalna hrana (Aćimović et al. 2015a). Takođe, mogu da se koriste i u organskoj poljoprivredi kao zaštitni ili pokrovni usevi u cilju povećanja biodiverziteta, kao i za sintezu bioloških pesticida (Aćimović and Oljača 2013, Aćimović et al. 2014, Aćimović et al. 2015b).

Cela biljka i celera i selena sadrži etarsko ulje. Međutim hemijski sastav ulja je različit u zavisnosti od biljnog dela, a samim tim i aroma. U prehrambenoj i farmaceutskoj industriji koriste se: koren (*radix*), list (*folium*) i plod (*fructus*). Koren celera i selena imaju sličan miris i ukus, koji je u početku slatkast, a posle oštar, pomalo gorak, nalik na biber, a koji potiče od ftalida iz etarskog ulja (Bjeldanes and Kim 1977; Blank and Schieberle 1993). Sedanolid, sedanonični anhidrid i 3-n-butil ftalid su glavne komponente etarskog ulja korena celera (Baananou et al. 2012), dok je u korenu selena to sotolon (Blank and Schieberle 1993). Sa druge strane listovi i plodovi ovih biljaka imaju svežu citrusnu mirisnu notu, i blago drvenkast i ljutkasti ukus. U listovima celera dominiraju mircen i limonen (Deng et al. 2003), a u listovima selena α -felandren i 1-p-metil-8-il-acetat (Novák and Németh 2002). U plodovima celera dominantna komponenta je limonen (Başak and Candan 2008, Hassanen et al. 2015), a u plodovima selena β -felandren (Fehr 1980, Bylaité et al. 2000).

Selen je višegodišnja biljka koja se gaji u plantaži 4–6 godina. U prvoj godini obrazuje samo rozetu listova, dok u drugoj i narednim godinama cveta i daje plod, a u poslednjoj godini iskorišćavanja kopa se koren. Celer je, pak, botanički dvogodišnja biljka, a kao jednogodišnja se gaji zbog korena, i to celer korenaš (var. *rapaceum*) ili za zadebljale lisne drške i list (var. *dulce* i var. *secalinum*), dok se u drugoj godini dobija plod.

U tradicionalnoj medicini selen se koristi kao digestiv (pomaže varenje) i karminativ (protiv nadimanja i vetrova), diuretik (povećava količinu izlučene mokraće), i emenagog (podstiče menstruaciju), što je priznato od strane Evropske Medicinske Agencije (EMA 2012). Celer se upotrebljava za lečenje bubrežnih oboljenja (bubrežne kolike, kamen u bubregu), disajnih puteva (bronhitis, astma), reume i kožnih oboljenja (Gauri et al. 2015).

Imajući u vidu veliku popularnost selena i celera kao dijetetskih suplemenata, funkcionalne hrane i alternativnih lekovitih supstanci, cilj našeg istraživanja bio je da se ispita hemijski sastav etarskih ulja plodova ovih biljaka.

MATERIJAL I METOD RADA

Plodovi selena (Rédei Kertimag Zrt, Mađarska), i celera korenaša (NS seme, Srbija) su samleveni i ubačeni u bočicu za Headspace, vreme inkubacije 20 min na temperaturi 100 °C, temperatura šprica 105 °C. Kvalitativna i kvantitativna analiza isparljivih komponenti vršena je gasnom hromatografijom (GC), korišćenjem plamenionizujućeg (FID) i maseno spektrometrijskog detektora (MSD).

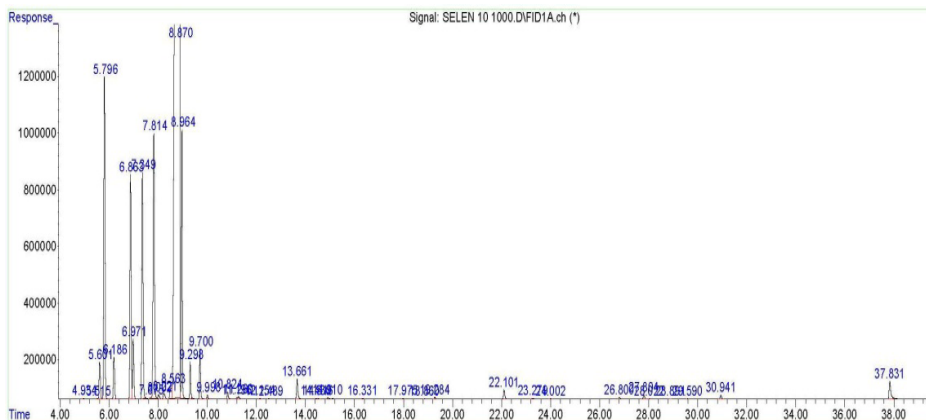
Gasno–hromatografska analiza (GC) urađena je na hromatografu HP 5890 Series II sa FID detektorom i split/splitless injektorom. Razdvajanje je vršeno na kapilarnoj koloni HP–5 (srednje polarna) dimenzija 30 m x 0,25 mm i debljine filma 0,25 μm . Protok helijuma – nosećeg gasa je 1,6 mL/min na 60 °C. Temperatura injektora je bila 220 °C, a detektora 300 °C, dok je temperatura kolone povećavana programirano od 60–300 °C, 3 °C/min. Injektovanje je vršeno u split režimu 10:1, a injektovana zapremina je bila 1000 μL uzorka. Za GC/MS analizu korišćen je gasni hromatograf Agilent 789A Network GC sistem povezan sa selektivnim masenim detektorom Agilent 5975C MSD.

Na osnovu GC/FID analize izračunata je relativna zastupljenost, a na osnovu GC/MS analize vršena je identifikacija isparljivih komponenti. Dobijeni maseni spektri su upoređivani sa spektrima Adams i Nist biblioteka masenih spektara.

REZULTATI I DISKUSIJA

U etarskom ulju ploda selena ukupno je identifikovana 21 komponenta, među kojima dominira β –felandren sa 77,1%, a potom slede α –pinen (4,7%), α –felandren (4,3%), sabinen (3,3%), mircen (3,3%) i *cis*– β –ocimen (2,7%), dok su ostale komponente prisutne sa manje od 1% (Tabela 1). Najzastupljenija klasa jedinjenja su monoterpeni, dok je od jedinjenja iz klase ftalida zabeležen samo *cis*–igustilid sa 0,3%. Karakteristični hromatogram etarskog ulja ploda selena je prikazan na Slici 1.

Slika 1. Karakteristični hromatogram etarskog ulja ploda selena
Picture 1. A typical chromatogram of the lovage fruit essential oil



Primenom dinamičke headspace (DHS) metode ekstrakcije etarskog ulja plodova selena iz Litvanije, sadržaj β –felandrena je bio 79,00%, *p*–cimena (2,29%), α –pinena (2,09%), α –felandrena (1,73%), β –ocimena (1,47%), mircena (1,45%), i limonena (1,02%), dok su ostalih 20 komponenti bile prisutne sa manje od 1% (**Bylaitė et al. 2000**). U ovom istraživanju *cis*–igustilid nije detektovan.

U etarskom ulju plodova selena poreklom iz Nemačke, dobijenom destilacijom vodenom parom *cis*-igustilid je bio prisutan u značajno većoj koncentraciji, između 4,0 i 7,6% (Fehr 1980). Pored njega, i druge komponente iz klase ftalida su zabeležene: 3-*n*-butilidenftalid (7,8–7,9%) i dihidroizobutilidenftalid (0,3%). U ovom istraživanju β -felandren je takođe bio dominantna komponenta sa 58,5–62,5%.

Tabela 1. Komponente etarskih ulja plodova selena i celera
Table 1. Essential oil composition of lovage and celery fruits

Komponenta <i>Compound</i>	R.t.	RI	<i>Levisticum officinale</i>	<i>Apium graveolens</i>
α -tujen <i>α-thujene</i>	5.609	925	0,5	tr
α -pinen <i>α-pinene</i>	5.789	932	4,7	0,2
kamfen <i>camphene</i>	6.189	941	0,6	nd
sabinen <i>sabinene</i>	6.861	966	3,3	0,1
β -pinen <i>β-pinene</i>	6.970	974	0,9	1,6
mircen <i>myrcene</i>	7.344	988	3,3	2,2
α -felandren <i>α-phellandrene</i>	7.800	1003	4,3	nd
δ -3-karen <i>δ-3-carene</i>	7.999	1008	0,1	nd
α -terpinen <i>α-terpinene</i>	8.221	1012	0,1	nd
<i>p</i> -cimen <i>p-cymene</i>	8.482	1022	0,3	nd
limonen <i>limonene</i>	8.744	1025	nd	94,4
β -felandren <i>β-phellandrene</i>	8.745	1025	77,1	nd
<i>cis</i> - β -ocimen <i>cis</i> - β -ocimene	8.917	1030	2,7	nd
<i>trans</i> - β -ocimen <i>trans</i> - β -ocimene	9.294	1040	0,4	nd
γ -terpinen <i>γ-terpinene</i>	9.708	1045	0,6	nd
terpinolen <i>terpinolene</i>	10.833	1084	0,1	nd
linalol <i>linalool</i>	11.260	1094	tr	tr

1-okten-3-il acetat <i>1-octen-3-yl acetate</i>	11.759	1106	nd	tr
<i>cis</i> -limonen oksid <i>cis-limonene oxide</i>	12.673	1131	nd	tr
<i>trans</i> -limonen oksid <i>trans-limonene oxide</i>	12.822	1135	nd	0,1
pentil benzen <i>pentyl benzene</i>	13.643	1154	nd	0,2
pentil cikloheksa-1,3- dien <i>pentyl cyclohexa-1,3- diene</i>	13.661	1155	0,3	0,5
terpinil acetat <i>terpinyl acetate</i>	22.101	1343	0,1	nd
γ -murolen <i>γ-murolene</i>	27.806	1480	0,1	nd
β -selinen <i>β-selinene</i>	28.025	1486	nd	0,2
α -selinen <i>α-selinene</i>	28.401	1494	nd	tr
β -germakren <i>β-germacrene</i>	30.939	1555	0,1	nd
3-n-butilftalid <i>3-n-butylphthalide</i>	34.724	1651	nd	tr
sedanolid <i>sedanolide</i>	37.295	1719	nd	0,2
sedanolid <i>sedanolide</i>	37.503	1725	nd	tr
<i>cis</i> -igustilid <i>cis-igustilide</i>	37.831	1734	0,3	nd
Monoterpeni <i>Monoterpenes</i>			99,4	99,3
Seskviterpeni <i>Sesquiterpenes</i>			0,2	0,2
Ftalidi <i>Phthalides</i>			0,3	0,2

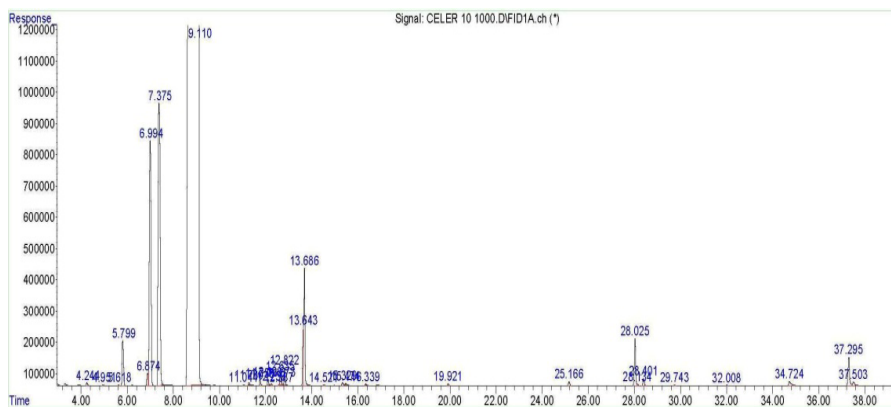
R.t.–Retenciono vreme, R.I.–retencioni indeks na HP–5 koloni, tr–komponenta prisutna u tragovima (manje od 0,1%), nd–komponenta nije detektovana.

R.t.–Retention time, R.I.–Retention Index on HP–5 column, tr–compound present in traces (less than 0.1%), nd–compound not detected.

U etarskom ulju plodova celera, utvrđeno je 17 komponenata, od kojih je najzastupljeniji bio limonen sa 94,4%, potom mircen (2,2%) i β -pinen (1,6%), dok su ostale komponente bile prisutne u malom procentu (<1%) (Tabela 1). Najzastupljenija klasa jedinjenja su monoterpeni, dok je od ftalida utvrđen sedanolid sa 0,2%, a 3-n-butil-

fthalid i sedanolid su bili prisutni u tragovima. Karakteristični hromatogram etarskog ulja ploda celera je prikazan na Slici 2.

Slika 2. Karakteristični hromatogram etarskog ulja ploda celera
Picture 2. A typical chromatogram of the celery fruit essential oil



U etarskom ulju ploda celera poreklom iz Tunisa primenom metode superkritične ekstrakcije sa CO₂ i GC analizom, ustanovljeno je 20 komponenti, od kojih je najzastupljenije sedanolid (60,4%), i neocnidilid (15,8%), dok je primenom metoda ekstrakcije vodenom parom, ustanovljeno 26 komponenti, među kojima su najzastupljenije limonen (39,4%), β-selinene (15,4%) i neocnidilid (11,0%) (**Baananou et al. 2012**).

Limonen (87,10%) je najzastupljenija komponenta i u etarskom ulju ploda celera iz Indije dobijenog destilacijom vodenom parom (**Başak and Candan 2008**). U etarskom ulju ploda celera dobijenog destilacijom vodenom parom poreklom iz Egipta najzastupljenije komponente su limonen (58,38%) i β-selinene (27,03%) (**Hassanen et al. 2015**).

Pored geografskog porekla biljnog materijala značajne razlike se javljaju i u zavisnosti od sorte, vremenskih uslova godine, što je utvrđeno za korijandar (**Carrubba et al. 2002**). Takođe, i biljni deo ali i metod ekstrakcije značajno utiču na razlike u hemijskom sastavu etarskog ulja (**Sellami et al. 2012**).

ZAKLJUČAK

GC analizom etarskog ulja ploda celera dobijenog Headspace ekstrakcijom ukupno je identifikovana 21 komponenta, među kojima dominira β-felandren, dok u etarskom ulju ploda celera među 17 komponenti najzastupljeniji je limonen.

ZAHVALNICA

Ovo istraživanje je realizovano u okviru projekata: 114-451-2373/2014-03 koji finansira Pokrajinski sekretarijat za nauku i tehnološki razvoj AP Vojvodine i 172053 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

1. Aćimović M., Kostadinović Lj., Lević J., Grahovac M., Maširević S., Popović A., Oljača S. (2014): Upotreba komorača u organskoj poljoprivredi. *Biljni lekar*, 42(5):408–415.
2. Aćimović M., Kostadinović Lj., Popović S., Dojčinović N. (2015a): Apiaceae seeds as functional food. *Journal of Agricultural Sciences (Belgrade)*, 60(3):237–246.
3. Aćimović M., Oljača S. (2013): Mogućnosti primene kima, anisa i korijandra u organskoj proizvodnji. *Biljni lekar*, 41(4):460–466.
4. Aćimović M., Popović S., Popović A., Grahovac M., Konstantinović B., Maširević S., Oljača S. (2015b): Biološke vrednosti mirođije (*Anethum graveolens* L.) i njen potencijal za primenu u organskoj poljoprivredi. *Biljni lekar*, 43(3):281–286.
5. Baananou S., Piras A., Marongiu B., Dessi M.A., Falconieri D., Porcedda S., Rosa A., Boughattas N.A. (2012): Antiulcerogenic activity of *Apium graveolens* seeds oils isolated by supercritical CO₂. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 6(10):756–762.
6. Başak S.Ş., Candan F. (2008): Chemical composition and in vitro antioxidant activity of *Apium graveolens* Linn. (apiaceae) seeds essential oil. *ITÜ Dergisi/C: Fen Bilimleri*, 6(1):3–13.
7. Bjeldanes L.F., Kim I.S. (1977): Phthalide components of celery essential oil. *Journal of Organic Chemistry*, 42(3):2333–2335.
8. Blank I., Schieberle P. (1993): Analysis of the seasoning-like flavour substances of a commercial lovage extract (*Levisticum officinale* Koch.). *Flavour and Fragrance Journal*, 8:191–195.
9. Bylajtė E., Roozen J.P., Legger A., Venskutonis R.P., Posthumus M.A. (2000): Dynamic Headspace–Gas Chromatography–Olfactometry Analysis of different anatomical parts of lovage (*Levisticum officinale* Koch.) at eight growing stages. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48:6183–6190.
10. Carrubba A., la Torre R., Prima A.D., Saiano F., Alonzo G. (2002): Statistical analyses on the essential oil of Italian coriander (*Coriandrum sativum* L.) fruits of different ages and origins. *Journal of Essential Oil Research*, 14(6):389–396.
11. Deng C., Song G., Zheng X., Hu Y., Zhang X. (2003): Analysis of the volatile constituents of *Apium graveolens* L. and *Oenanthe* L. by Gas Chromatography – Mass Spectrometry using Headspace Solid Phase Microextraction. *Chromatographia*, 57:805–809.
12. European Medicines Agency; EMA (2012): Assessment report on *Levisticum officinale* Koch., radix. London, EMA/HMPC/7524623/2011.
13. Fehr D. (1980): On the essential oil of *Levisticum officinale*. I. Investigation on the oil from fruit, leaves, stems and roots. *Planta Medica, Supplement*: 34–40.
14. Gauri M., Ali S.J., Khan M.S. (2015): A review of *Apium graveolens* (Karafs) with special reference to Unani Medicine. *International Archives of Integrated Medicine*, 2(1):131–136.
15. Hassanen N.H.M., Eissa A.M.F., Hafez S.A.M., Mosa E.A.M. (2015): Antioxidant and antimicrobial activity of celery (*Apium graveolens*) and coriander (*Coriandrum sativum*) herb and seed essential oils. *International Journal of Current Microbiology and Applied*

Sciences, 4(3):284–296.

16. Novák I., Németh É. (2002): Effect of harvesting time and plant age on some quality parameters of lovage (*Levisticum officinale* Koch.). *Acta Horticulturae*, 576:311–314.
17. Sellami I.H., Rebey I.B., Bourgou S., Dahmani R., Limam F., Marzouk B. (2012): Essential oil and aroma composition of leaves, stalks and roots of celery (*Apium graveolens* var. *dulce*) from Tunisia. *Journal of Essential Oil Research* 24(6):513–521.

COMPOUND ANALYSIS OF ESSENTIAL OILS FROM LOVAGE AND CELERY FRUITS OBTAINED BY HEADSPACE EXTRACTON

Milica Aćimović, Mirjana Cvetković, Jovana Stanković, Đorđe Malenčić, Ljiljana Kostadinović

SUMMARY

Lovage and celery are important as vegetables, spices and medicinal herbs rich in essential oil, which gives them a characteristic aroma. In addition, they have great pharmacological potential and the possibility of being applied as dietary supplements, functional foods and as alternative medicinal substances. By using the headspace extraction essential oil was obtained from the fruit of these two plants and was identified by GC analysis. In the essential oil of lovage fruit 21 components were identified, among which the dominant were β -phellandrene (77.1%), α -pinene (4.7%), α -phellandrene (4.3%), sabinene (3.3%), myrcene (3.3%) and *cis*- β -ocymene (2.7%), while other components were present with less than 1%. The most abundant class of compounds are monoterpenes, while from the compounds of phthalide class only *cis*-ligustilide was recorded with 0.3%. The essential oil of celery fruit consisted of 17 components, out of which the most common were limonene (94.4%), myrcene (2.2%) and β -pinene (1.6%), while other components were present in small amounts. The most common class of compounds are monoterpenes, while from the phthalide class sedanolid was present with 0.2%, while 3-*n*-butylphthalide and sedanolide were found in traces.

Keywords: fruit, essential oil, *Levisticum officinale*, *Apium graveolens*, β -phellandrene, limonene

Primljeno: 21.10.2015.

Prihvaćeno: 28.10.2015.