



## Headspace analiza isparljivih komponenata plodova lisnatih formi peršuna i celera

Milica Aćimović<sup>a\*</sup>, Marina Todosijević<sup>b</sup>, Jovana Stanković<sup>c</sup>, Mirjana Cvetković<sup>c</sup>, Marija Cirić<sup>b</sup>, Biljana Kiprovska<sup>a</sup>, Đorđe Malenčić<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Odeljenje za alternativne kulture i organsku proizvodnju, Novi Sad, Srbija

<sup>b</sup>Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd, Srbija

<sup>c</sup>Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, Srbija

<sup>d</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, Srbija

\*Autor za kontakt: [acimovicbabcimilica@gmail.com](mailto:acimovicbabcimilica@gmail.com)

### SAŽETAK

Peršun (*Petroselinum crispum* L.) i celer (*Apium graveolens* L.) su značajne povrtarske biljke iz fam. Apiaceae. Takođe, često se koriste i kao začinske zbog karakteristične arome, koja potiče od isparljivih komponenata prisutnih u etarskom ulju. Imajući u vidu veliku popularnost celera i peršuna kao dijetetskih suplemenata, funkcionalne hrane i alternativnih lekovitih supstanci, cilj našeg istraživanja bio je da se ispita hemijski sastav etarskih ulja plodova ovih biljaka primenom headspace metode ekstrakcije i GC-MS analize. U etarskom ulju ploda peršuna liščara je izolovano 37 komponenti, pri čemu su najzastupljenije  $\alpha$ -pinen i  $\beta$ -pinen (sa 49,0% i 35,4%). U etarskom ulju ploda celera liščara je izolovano 26 komponenti, pri čemu su najzastupljenije limonen i  $\beta$ -selinen (sa 84,1% i 9,1%).

### KLJUČNE REČI

*Petroselinum crispum* L., *Apium graveolens* L., isparljive komponente, Headspace analiza

### Uvod

Peršun (*Petroselinum crispum* L.) i celer (*Apium graveolens* L.) su značajne povrtarske biljke iz fam. Apiaceae. Takođe, često se koriste i kao začinske zbog karakteristične arome, koja potiče od isparljivih komponenata prisutnih u biljci. Iako su dvogodišnje biljke, u povrtarstvu se gaje kao jednogodišnje zbog zadebljalog korena i listova. U drugoj godini obe biljne vrste formiraju cvetonosno stablo sa štitačastim cvastima. Plod (šizokarpium) se sastoji od dva jednaka merikarpa (semena).

Peršun ima dve forme: korenastu (ssp. *tuberosum*) i lisnatu formu (ssp. *foliosum*). Koren kod korenastog peršuna (*P. crispum* var. *tuberosum*) je zadebljao, po formi je konusan ili vretenast, slabije ili jače izdužen, u zavisnosti od sorte, a kod lisnatog je žiličast. Boja korena je bela ili žućkasta. Lisna rozeta kod korenastog peršuna se sastoji od 15-20 listova, a kod lisnatog u toku vegetacije formira se i do 180 listova. List je složen, neparno perast, sa srednje usečenim liskama koje imaju slabo ili srednje nazubljen obod. Površina liske je glatka i ravna – tzv. italijanski peršun (*P. crispum* var. *neapolitanum*), a kod nekih sorti naborana, naročito na periferiji – kudravi peršun ili tzv. francuski peršun (*P. crispum* var. *crispum*) (Lazić et al. 2001). Koren peršuna se koristi kao povrće, dok se list koristi kao začim (Aćimović and Milić 2017). Cela biljka sadrži etarsko ulje, i to plod 3-7%, listovi 0,16-0,3% i koren 0,1% (Stanković et al. 2005). Etarsko ulje peršuna (*Petroselinum aetheroleum*) koje se dobija iz zrelih samlevenih plodova (*Petroselinum fructus*) je bezbojna, žućkasta ili žućkastozelena tečnost, teža od vode (specifična težina je 1,043-1,110), mirisa i ukusa na peršun koji potiče od apiola i miristicina, koji dominiraju i u etarskom ulju iz korena i listova ove biljke (Gorunović and Lukić 2001). Plod peršuna je šizokarp, prošireno jajast, bočno spljošten, s pet tamnih rebara. Sastoji se od dva jednaka merikarpa. Seme je sitno, dugačko do 3,5 mm, široko do 2 mm. Masa 1000 semenki je oko 1 g (Kišgeci 2008).

Slično kao i peršun, i celer ima tri gajena varijeteta: korenasti celer (*A. graveolens* var. *rapaceum*) kod kog se koristi zadebljali koren kao povrće, celer rebraš ili beluš (*A. graveolens* var. *dulce*) kod koga se za ishranu koriste zadebljale lisne drške i to kao salata ili varivo i lisnati ili kineski celer (*A. graveolens* var. *secalinum*) kod koga se koristi svež ili suv list kao začim (Aćimović and Cvetković 2016). Koren je bele boje, dobro razvijen, zadebljao u gornjem delu sa mnoštvom žila u donjem delu zbog čega se kaže da ima bradat izgled (korenasti celer) ili žiličast (kod lisnatog i celera rebraša) (Lazić et al. 2001). Liske celera su krupnije od peršunovih, glatke i sjajne, višestruko urezane. Cela biljka sadrži etarsko ulje, međutim ono je različitog hemijskog sastava u zavisnosti od biljnog organa (Aćimović et al. 2015). Koren celera ima veoma karakterističan 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). Sedanolid, sedanonični anhidrid i 3-*n*-butil-ftalid su glavne komponente etarskog ulja korena

celera (Baananou et al. 2012). Plodovi i listovi celera imaju svežu citrusnu mirisnu notu, i blago drvenkast i ljutkasti ukus. Dominantne komponente u listovima su limonen i  $\beta$ -pinen, dok u plodu dominiraju limonen i  $\beta$ -selinen (Hassanen et al. 2015). Plod celera (*Apii fructus*) je šizokarp braon boje, dužine 1,0-1,5 mm, prečnika 1,0 mm, koji se spontano deli na dva dela. Masa 1000 semena je 0,2-0,5 g (Grubben et al. 2004).

S obzirom na činjenicu da je u novije vreme veoma popularna suplementacija lekovitog, aromatičnog i začinskog bilja u svakodnevnu ishranu kao funkcionalnih komponenata i nutraceutika (Aćimović et al. 2015, Aćimović and Milić 2017, Aćimović 2017), cilj našeg istraživanja bio je da se ispitaju isparljive komponente plodova peršuna i celera primenom savremenih metoda ekstrakcije (headspace), imajući u vidu činjenicu da upravo od ovih komponenti potiče karakterističan miris i ukus ispitivanih biljkaka. Headspace tehnika sve se češće primenjuje za određivanje isparljivih komponenti u heterogenim uzorcima. Ova metoda se temelji na analizi gasne faze koja je u ravnoteži s tečnom fazom, a isparljive komponente se mogu analizirati na GC (Hardi and Novaković 1987).

## Material i metod rada

Po 1 g plodova peršuna liščara "Domaći liščar" (NS seme, Srbija), i celera liščara "Tall Utah 52-70" (Agrounikum, Srbija) su samleveni i ubačeni u bočicu za Headspace zapremine 20 mL, vreme inkubacije bilo je 20 min na temperaturi od 100 °C, temperatura šprica 105 °C. Kvalitativna i kvantitativna analiza isparljivih komponenti vršena je gasnom hromatografijom (GC), korišćenjem maseno spektrometrijskog (MSD) i plamenojonizujućeg (FID) detektora.

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  $\mu$ m. Protok helijuma – nosećeg gasa je 1,6 mL/min na 60 °C. Temperatura inleta 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  $\mu$ L uzorka. Za GC/MS analizu korišćen je gasni hromatograf Agilent 7890A Network GC sistem povezan sa masenim detektorom Agilent 5975C MSD.

Pretraga po bibliotekama masenih spektara (Adams verzija 4, Wiley verzija 7 i NIST verzija 11), dekonvolucija i ekstrakcija urađena je pomoću NIST AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) programa verzije 2.6., kalibrisanih retencionih indeksa pomoću serije *n*-alkana injektovanih po istom hromatografskom programu neposredno posle analize etarskog ulja (Van Den Dool and Kratz 1963).

## Rezultati i diskusija

U tabelama 1 i 2 je predstavljen sastav isparljivih komponenata plodova peršuna liščara i celera liščara dobijenih headspace ekstrakcijom, kao i udeo (%) pojedinačnih jedinjenja dobijen procesom normiranja.

U plodu peršuna liščara je određeno trideset i pet isparljivih komponenti, pri čemu  $\alpha$ -pinen (49,0%),  $\beta$ -pinen (35,4%),  $\beta$ -felandren (8,8%) i miristicin (1,2%) čine 94,4%. Ostale komponente bile su zastupljene sa manje od 1% ili u tragovima, pri čemu šest komponenata nije identifikovano. Kao što se može videti među isparljivim komponentama ploda peršuna liščara dominiraju monoterpeni. Hromatogram isparljivih komponenti ploda lisnatog peršuna je prikazan na slici 1.

Poređenjem hemijskih sastava etarskih ulja semena peršuna iz Poljske je zaključeno da sadržaj fenilpropanskih derivata u semenu zavisi od kultivara. U lisnatim formama najzastupljeniji je miristicin, a u korenastom peršunu dominantan je apiol (Kurowska and Gałązka 2006). Istraživanja pokazuju da seme peršuna iz Irana sadrži većinom miristicin (42,65%),  $\beta$ -felandren (21,83%), p-1,3,8-mentatrien (9,97%), i  $\beta$ -mircen (4,25%) (Mahmoodi et al. 2014), dok su glavne komponente peršuna iz Egipta miristicin (25,2%), apiol (18,23%) i  $\alpha$ -pinen (16,16%) (Shalaby et al. 2011).

U plodu celera liščara je izolovano dvadeset i šest komponenti, pri čemu su najzastupljenije komponente bile: limonen (84,1%),  $\beta$ -selinen (9,1%),  $\beta$ -pinen (1,6%) i pentil-benzen (1,0%). Ove četiri komponente čine 95,8%, dok su ostale komponente bile prisutne sa manje od 1%, među kojima i tri neidentifikovane komponente. Hromatogram isparljivih komponenata ploda celera liščara je prikazan na slici 2.

**Tabela 1**

Isparljive komponente plodova peršuna

**Table 1**

Volatile compounds from parsley fruits

	<b>Ime jedinjenja</b>	<b>R.t. [min]</b>	<b>RI exp.</b>	<b>RI lit.</b>	<b>Zastupljenost [%]</b>
1	NI	5.172	909	/	tr
2	α-tujen	5.605	925	924	0.4
3	α-pinen	5.975	939	932	48.9
4	kamfen	6.201	947	946	1.1
5	sabinen	6.896	971	969	0.6
6	β-pinen	7.161	982	974	35.4
7	mircen	7.352	989	988	0.8
8	α-felandren	7.779	1004	1002	0.3
9	δ-3-karen	7.973	1009	1008	tr
10	α-terpinen	8.198	1015	1014	0.1
11	p-cimen	8.447	1022	1020	0.3
12	β-felandren	8.715	1029	1025	8.8
13	cis-β-ocimen	8.892	1034	1032	tr
14	trans β-ocimen	9.245	1044	1044	0.1
15	γ-terpinen	9.646	1055	1054	0.5
16	terpinolen	10.772	1086	1086	0.1
17	NI	11.139	1096	/	tr
18	α-kamfolenal	12.281	1123	1122	tr
19	trans-pinokarveol	12.781	1135	1134	tr
20	NI	13.063	1141	/	tr
21	NI	13.713	1160	/	tr
22	pinokarvon	13.800	1163	1161	tr
23	mirtenal	15.199	1190	1195	0.3
24	daucen	23.354	1376	1380	tr
25	NI	23.607	1381	/	tr
26	oktil estar butanske kiseline	23.810	1386	1394	0.1
27	kariofilen	25.062	1415	1417	tr
28	trans α bergamoten	25.799	1433	1432	tr
29	trans-β-farnezen	26.740	1455	1454	tr
30	dauca-5.8-dien	27.265	1468	1471	tr
31	miristicin	29.470	1521	1517	1.2
32	elemicin	30.853	1554	1555	0.2
33	oktil estar heksanske kiseline	31.969	1581	1575	tr
34	6-metoksielemicin	32.532	1594	1595	0.3
35	apiol	35.797	1678	1677	0.4
	Ukupno				99.9

R.t. – Retenciono vreme, RI exp. – retencioni indeks eksperimentalni, RI lit. – retencioni indeks literaturni, ni – nije identifikovano, tr – detektovano u tragovima (manje od 0,1%)

*R.t. – Retention time, RI – Retention index experimental, RI lit. – Retention index literature reported, ni – not identified, tr – detected in traces (less than 0.1%)*

**Tabela 2**

Isparljive komponente plodova celera

**Table 2**

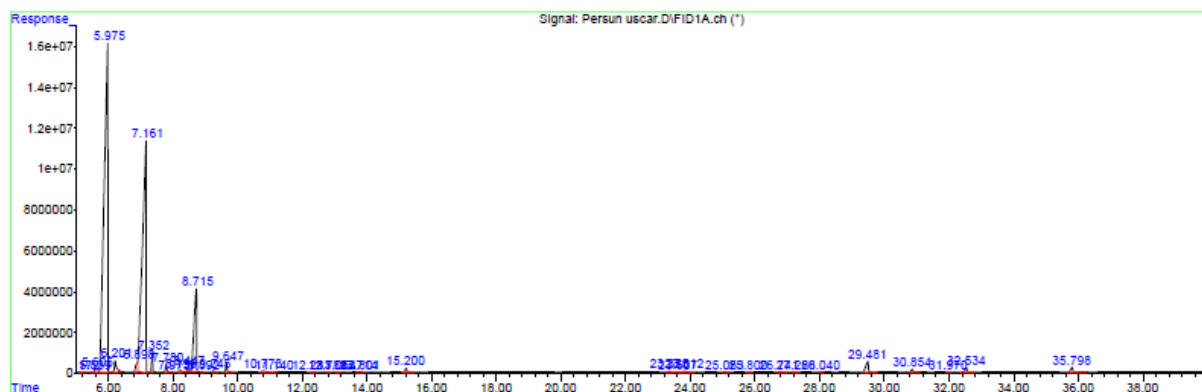
Volatile compounds from celery fruits

	<b>Ime jedinjenja</b>	<b>R.t. [min]</b>	<b>RI exp.</b>	<b>RI lit.</b>	<b>Zastupljenost [%]</b>
1	α-pinen	5.780	932	932	0.1
2	kamfen	6.194	947	946	tr
3	sabinen	6.844	971	969	tr
4	β-pinen	6.933	974	974	1.6
5	mircen	7.313	988	988	0.8
6	α-felandren	7.848	1004	1002	tr
7	α-terpinen	8.265	1017	1014	0.3
8	limonen	8.750	1031	1024	84.1
9	γ-terpinen	9.740	1057	1054	0.1
10	terpinolen	10.802	1087	1086	0.4
11	trans-p-menta-2,8-dien-1-ol	12.029	1117	1119	0.1
12	cis-p-menta-2,8-dien-1-ol	12.618	1131	1133	0.1
13	trans-d-limonen oksid	12.760	1134	1137	0.1
14	pentil-benzen	13.538	1152	1152	1.0
15	NI	15.318	1193	/	tr
16	trans-pinocarvil-acetat	19.827	1296	1298	0.1
17	β-elemen	23.921	1389	1389	tr
18	trans-kariofilen	25.070	1415	1417	tr
19	β-selinen	28.007	1485	1489	9.1
20	δ-selinen	28.157	1489	1492	0.1
21	α-selinen	28.316	1493	1498	1.2
22	NI	29.642	1524	/	0.1
23	NI	29.981	1533	/	tr
24	butilftalid	34.719	1652	1647	0.2
25	apiol	35.835	1680	1677	tr
26	sedanenolid	37.249	1719	1719	0.2
Ukupno					99.7

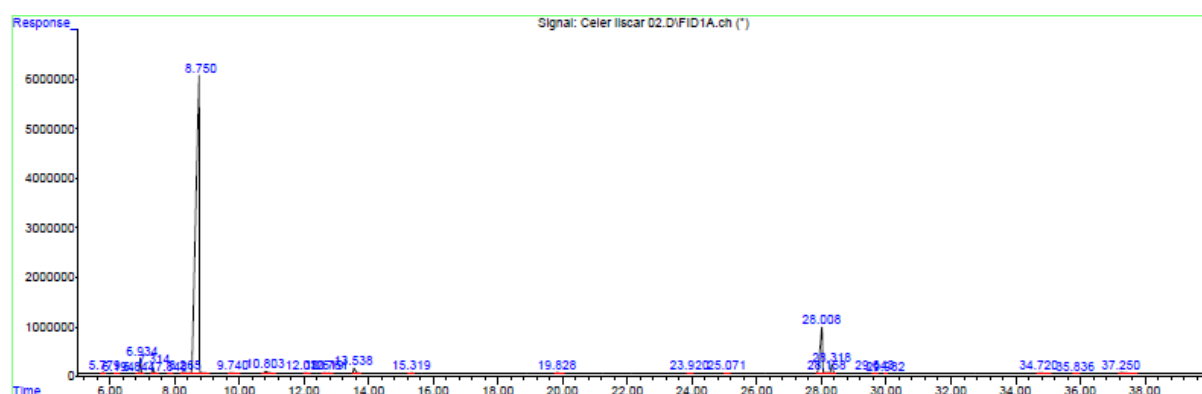
R.t. – Retenciono vreme, RI exp. – retencioni indeks eksperimentalni, RI lit. – retencioni indeks literaturni, ni – nije identifikovano, tr – detektovano u tragovima (manje od 0,1%)

*R.t. – Retention time, RI – Retention index experimental, RI lit. – Retention index literature reported, ni – not identified, tr – detected in traces (less than 0.1%)*

Isparljive komponente plodova celera korenaša (NS seme, Srbija) primenom iste tehnike ekstrakcije (headspace) detektovano je 17 komponenata, 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 bili su monoterpeni, dok je od ftalida utvrđen sedanenolid sa 0,2%, a 3–n–butilftalid i sedanolid su bili prisutni u tragovima (Aćimović et al. 2015).



**Slika 1.** GC-FID hromatogram etarskog ulja ploda peršuna liščara  
**Figure 1** GC-FID chromatogram of fruit essential oil from leafy parsley variety



**Slika 2.** GC-FID hromatogram etarskog ulja ploda celera liščara.  
**Figure 2.** GC-FID chromatogram of fruit essential oil from leafy celery.

## Zaključci

U plodu peršuna liščara najzastupljenije isparljive komponente su bile  $\alpha$ -pinen i  $\beta$ -pinen (sa 49,0% i 35,4%), dok su u plodu celera liščara to limonen i  $\beta$ -selinen (sa 84,1% i 9,1%). Ove komponente poseduju značajan biološki potencijal, a imajući u vidu da se headspace analizom može ustanoviti stvarno stanje isparljivih komponenti u biljnom materijalu (za razliku od primene hidro destilacije gde jedinjenja ipak pretrpe neku hemijsku promenu), kao i to da se plodovi ovih biljaka koriste direktno u ishrani kao dijetetski suplementi, funkcionalna hrana i alternativne lekovite supstance od velikog je značaja poznavanje hemijskog sastava ovih plodova. Dalja istraživanja bi trebalo usmeriti na ispitivanje bioaktivnih potencijala plodova peršuna i celera.

## Zahvalnica

Ovaj rad je deo projekata TR 31025 i 172053 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

## Literatura

- Ćimović M. (2017): Nutraceutical potential of Apiaceae. In: Mérillon J.-M., Ramawat K.G. (eds.): Bioactive Molecules in Food, Reference Series in Phytochemistry, Springer International Publishing AG, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-54528-8\\_17-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-54528-8_17-1)
- Ćimović M., Cvetković M. (2016): Potencijal celera (*Apim graveolens* L.) za primenu u organskoj poljoprivredi. Biljni lekar, 44(1):7-16.
- Ćimović M., Cvetković M., Stanković J., Malenčić Đ., Kostadinović Lj. (2015): Analiza komponenti etarskih ulja plodova selena i celera dobijenih headspace ekstrakcijom. Letopis naučnih radova, Poljoprivredni fakultet u Novom Sadu, 39(1):44-51.
- Ćimović M., Kostadinović Lj., Popović S., Dojčinović N. (2015): Apiaceae seeds as functional food. Journal of Agricultural Sciences (Belgrade), 60(3):237-246.

- Aćimović M., Milić N. (2017): Perspectives of the Apiaceae hepatoprotective effects – a review. *Natural Product Communications*, 12(2):309-317.
- Adams R.P. (2007): Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, fourth ed. Allured Publishing Corp., Carol Stream, Illinois.
- 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 CO<sub>2</sub>. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 6(10):756–762.
- Bjeldanes L.F., Kim I.S. (1977): Phthalide components of celery essential oil. *Journal of Organic Chemistry*, 42(3):2333–2335.
- Gorunović M., Lukić P. (2001): Farmakognozija. Farmaceutski fakultet Univerziteta u Beogradu.
- Grubben G.J.H., Denton O.A., Messiaen C.M., Schippers R.R., Lemmens R.H.M.J., Oyen L.P.A. (2004): Plant resources of topical Africa, 2: Vegetables, PROTA Foundation/Backhuys Publishers/CTA, Wageningen, Netherlands.
- Hardi J., Novaković P. (1987). Mogućnost primjene headspace tehnike plinske kromatografije u analizi sastava arome polutvrđih i tvrdih sireva. *Mljekarstvo* 37(4):107-113.
- 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 oils. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4(3):284-296.
- Kišgeci J. (2008): Lekovite i aromatične biljke. Partenon Beograd.
- Kurowska A., Gałązka I. (2006): Essential oil composition of the parsley seed of cultivars marketed in Poland. *Flavour and Fragrance Journal*, 21(1):143-147.
- Lazić B., Đurovka M., Marković V., Ilin Ž. (2001): Povrtarstvo. Udžbenik Poljoprivrednog fakulteta u Novom Sadu, 472 str.
- Mahmoodi L., Valizadegan O., Mahdavi V. (2014): Fumigant toxicity of *Petroselinum crispum* L. (Apiaceae) essential oil on *Trialeurodes vaporariorum* (Westwood) (Hemiptera: Aleyrodidae) adults under greenhouse conditions. *Journal Of Plant Protection Research*, 54(3):294-299.
- Shalaby E.A., Nasr N.F., El Sherief S.M., (2011): An in vitro study of the antimicrobial and antioxidant efficacy of some nature essential oils. *Journal of Medicinal Plants Research*, 5(6):922-931.
- Stanković M., Nikolić M., Stanojević Lj., Petrović S., Cakić M. (2005): Hydrodistillation kinetics and essential oil composition from fermented parsley seeds. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 11(1):25-29.
- Vandendool H., Kratz P.D. (1963): A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *Journal of Chromatography*, 11: 463-471.

## Headspace analysis of volatile compounds from leafy forms of parsley and celery fruits

Milica Aćimović<sup>a\*</sup>, Marina Todosijević<sup>b</sup>, Jovana Stanković<sup>c</sup>, Mirjana Cvetković<sup>c</sup>, Marija Cirić<sup>b</sup>, Biljana Kiprovska<sup>a</sup>, Đorđe Malenčić<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Institute for Field and Vegetable Crops, Alternative Crops Department, Novi Sad, Serbia

<sup>b</sup> University of Belgrade, Faculty of Chemistry, Belgrade, Serbia

<sup>c</sup> University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

<sup>d</sup> University of Novi Sad, Faculty of Agriculture, Department for Field and Vegetable Crops

\*Corresponding author: [acimovicbabicmilica@gmail.com](mailto:acimovicbabicmilica@gmail.com)

### ABSTRACT

Parsley (*Petroselinum crispum* L.) and celery (*Apium graveolens* L.) are important vegetables from Apiaceae family. They are often used as spices due to their specific aroma originating from volatile components of essential oil. Having in mind the massive popularity of celery and parsley as dietary supplements, functional food and alternative medicine, the aim of this research was to determine the chemical composition of fruit volatiles of these two plants using headspace extraction method, GC-MS and GC-FID analysis. In the fruit samples of leafy parsley 35 volatile compounds were determined, the most abundant ones being  $\alpha$ -pinen and  $\beta$ -pinen (49.0% and 35.4%, respectively). In the fruits of leafy celery 26 volatiles were identified, the most abundant ones being limonen and  $\beta$ -selinen (84.1% and 9.1%, respectively).

### KEY WORDS

*Petroselinum crispum* L., *Apium graveolens* L., volatile compounds, headspace analysis

Primljen: 23.10.2017.

Prihvaćen: 25.12.2017.