

**VARIJABILNOST KOMPOZICIJE MASNIH KISELINA ORAŠICA
Glechoma hederacea L. I *G. hirsuta* W. et K. (*Lamiaceae*)**

**Slavica Grujić-Jovanović¹, Petar D. Marin¹, Vlatka Vajs², Vele Tešević²,
Dejan Đoković², Branimir Petković¹**

¹ *Biološki fakultet, Beograd*

² *Hemijski fakultet, Beograd*

Variabl fatty acid composition from G. hederacea and G. hirsuta W. et K. (Lamiaceae); Proceeding of 6th Symposium on Flora of the Southeastern Serbia, Sokobanja, 2000: 113-118.

Fatty acid composition and content of nutlets lipids from *G. hederacea* and *G. hirsuta* have been analysed using GC. We identified normal fatty acids (C_{12:0}, C_{14:0}, C_{16:0}, C_{18:0}, C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:3}). We analysed the U/S index (unsaturated/ saturated acids) and the ratio linolenate/linoleat (C_{18:3} : C_{18:2}). The dominant fatty acids was linolenate. Unusual fatty acids are not identified in *G. hederacea* and *G. hirsuta*. Fatty acids content from different localities varied.

UVOD

Orašice (merikarpiumi) vrsta familije *Lamiaceae* su prirodni izvor zasićenih i nezasićenih masnih kiselina, izvor alena (C=C=C), kao i specifične labalenske kiseline (18:2, Δ 5,6 alen). Osnovnu sumu lipida orašica čine normalne masne kiseline: palmitinska, oleinska, linolna i linoleinska kiselina dok su laurinska, miristinska i stearinska kiselina minorne (Gusakova et Umarov, 1978). Masne kiseline iz semena se koriste kao hemotaksonomski markeri kod viših biljaka. Neuobičajene masne kiseline su naročito interesantne. Njihovo sporadično pojavljivanje je genetički determinisano i može biti indikator filogenetskih odnosa (Aitzetmuller, 1993). Koristeći lipide orašica vrsta iz familije *Lamiaceae*, kao moguće taksonomske markere, potrebno je ispitati ukupan procenat lipida u orašicama, procenat triacilglicerola, procenat

slobodnih masnih kiselina, kompoziciju masnih kiselina i naročito, prisustvo neuobičajenih masnih kiselina (Grujić, 1998).

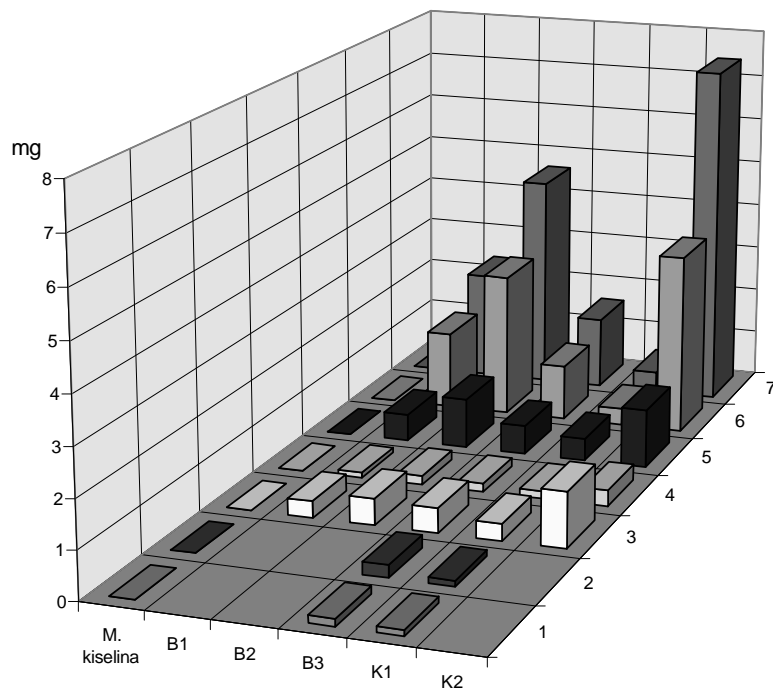
MATERIJAL I METODE

Za analizu su korišćene orašice, sakupljene 1996. g. na lokalitetima Botanička bašta "Jevremovac", Košutnjak i Avala. Uzorak od 30 mg orašica u 1 ml izopropanola inkubiran je 10 min na temperaturi 80°C. Orašice su homogenizovane uz dodatak 6-8 ml smese hloroform : metanol (2:1). U homogenat je dodat interni standard metil-estar undecenske kiseline, C_{11:1} kiseline koja se ne nalazi slobodna u prirodi. U svaki uzorak je dodato po 0,25ml standarda koncentracije 200 mg/50 ml. Homogenat je potom ostavljen 24 časa na temperaturi 4°C, da bi se izvršila ekstrakcija lipida. Nakon ceđenja, homogenat je uparen do suva. Esterifikacija je vršena dodatkom 3ml metanola i koncentrovane sumporne kiseline. Uzorak je potom kuvan 2 sata. Neutralizacija uzorka je vršena dodavanjem natrijum-karbonata. U levak za odvajanje, u uzorak je dodavano 5ml hloroforma, i potom je donji hloroformski sloj ispuštan. Dodavan je bezvodni natrijum-bisulfit. Nakon toga je filtriran i filtrat uparen do suva. GC analiza metil - estara viših masnih kiselina vršena je na GC Varian 3400. Kolona SUPWAX 0,32mm x 60 m, temperaturni režim 200 - 230 °C, 2°/min, noseći gas: vodonik. Detektor: plameno - jonizacioni. Identifikacija komponenata izvršena je poređenjem retencionih vremena sa podacima iz biblioteke. Korišćenjem internog standarda metil-estra undecenske kiseline poznate koncentracije, određen je sadržaj prisutnih masnih kiselina. Izražen je u mg/30mg orašica.

REZULTATI I DISKUSIJA

GC analizom masnih kiselina orašica vrste *G. hederacea* identifikovane su: laurinska, miristinska, palmitinska, stearinska, oleinska, linolna i linoleinska kiselina. Kompozicija masnih kiselina prikazana je na Graf. 1. Preovlađuju nezasićene masne kiseline. U svim ispitivanim populacijama dominantna je linoleinska kiselina (0.4-7.41 mg/30mg). Potom sledi linolna kiselina (0.36-3.88 mg/30mg) i na kraju oleinska kiselina, koje ima praktično upola manje u odnosu na linolnu kiselinu (0.48-1.25 mg/30mg). Odnos linolne i linoleinske kiseline u svim ispitivanim populacijama varira između 0,52 - 0.81. Nezasićenih masnih kiselina u ispitivanim uzorcima ima od 2 do 11 puta više od zasićenih masnih kiselina. Nizak sadržaj zasićenih masnih kiselina sa relativno kratkim nizom C atoma karakterističan je za sve ispitivane populacije. Laurinska i miristinska kiselina prisutne su u minornim količinama. Količina laurinske

kiseline varira u različitim populacijama (0.00-0.16 mg/30mg) orašica i ona potpuno odsustvuje kod populacija B1, B2 i K2. Količina miristinske kiseline varira između 0.00 - 0.26 mg/30mg i nije prisutna kod populacija B1, B2 i K2. Količina palmitinske kiseline je nešto veća i varira između 0.3-1.17 mg/30mg. Vrlo nizak sadržaj u svim populacijama, karakterističan je i za stearinsku kiselinu i njena količina po populacijama varira između 0.11 - 0.34 mg/30mg.

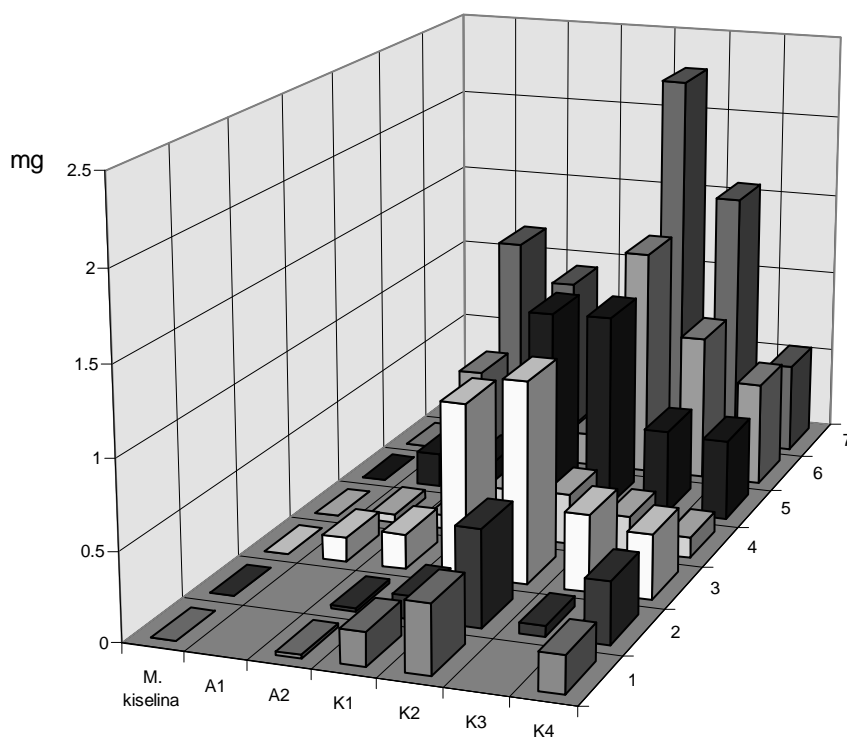


Graf. 1. Kompozicija masnih kiselina orašica *G. hederacea*

M. kiselina	B1	B2	B3	K1	K2
1. laurinska	-	-	0.16	0.12	-
2. miristinska	-	-	0.26	0.12	-
3. palmitinska	0.35	0.56	0.52	0.35	1.17
4. stearinska	0.11	0.19	0.18	0.16	0.34
5. oleinska	0.58	1.06	0.62	0.48	1.25
6. linolna	1.66	3.08	1.19	0.36	3.88
7. linoleinska	2.33	4.61	1.55	0.44	7.41

GC analizom masnih kiselina vrste *G. hirsuta* identifikovane su: laurinska, miristinska, palmitinska, stearinska, oleinska, linolna i linoleinska kiselina. Kompozicija masnih kiselina *G. hirsuta* prikazana je na Graf. 2. U ispitivanim uzorcima masnih kiselina preovlađuju nezasićene masne kiseline. Dominira

linoleinska kiselina sa količinom od 0,53 – 2,27 mg/30mg. Prate je linolna sa 0,53-2,27 mg/30mg i oleinska kiselina sa 0,2–1,14 mg/30 mg. Odnos linolne i linoleinske kiseline varira između 0,47-1,15 mg/30mg. Nezasićenih masnih kiselina u ispitivanim uzorcima ima od 2 do 10 puta više. Laurinska kiselina prisutna je u maloj količini (0,00-0,39 mg/30mg) i nije konstatovana u populacijama A1 i K3. Miristinska kiselina prisutna je takođe u vrlo maloj količini (0,00–0,55mg/30mg) i nije identifikovana kod populacije A1. Količina palmitinske kiseline varira po populacijama 0,14–1,15 mg/30mg. Količina stearinske kiseline je minorna i varira 0,08 – 0,29mg/30mg.



Graf. 2. Kompozicija masnih kiselina (mg/30mg) orašica *G. hirsuta*

M. kiselina	A1	A2	K1	K2	K3	K4
1. laurinska	-	0.02	0.19	0.39	-	0.21
2. miristinska	-	0.02	0.13	0.55	0.06	0.35
3. palmitinska	0.14	0.2	0.99	1.15	0.44	0.37
4. stearinska	0.05	0.08	0.28	0.29	0.2	0.12
5. oleinska	0.2	0.2	1.13	1.14	0.49	0.47
6. linolna	0.51	0.44	0.19	1.35	0.86	0.61
7. linoleinska	1.16	0.93	0.18	2.27	1.56	0.53

Masne kiseline orašica vrsta familije *Lamiaceae* su ispitivane sa različitih aspekata: kao potencijalni novi resurs, kao hemotaksonomski markeri, za rešavanje filogenetskih statusa taksona. Tako, postoji jasna korelacija između sadržaja linoleinske kiseline u orašicama i filogenetskog statusa rodova i vrsta fam. *Lamiaceae* (Patudin et al., 1976). Filogenetski mlađi taksoni poseduju visok nivo linoleinske kiseline i heksakolpatno trojedarno polenovo zrno. Arhaičniji taksoni poseduju male količine linoleinske kiseline i trikolpatna dvojedarna polenova zrna. Visok sadržaj linoleinske kiseline i heksakolpatno polenovo zrno, kod rodova *Nepeta* i *Dracocephalum* (Novickaja et al., 1971), važi i za vrste *G. hederacea* i *G. hirsuta*. Kompozicija masnih kiselina kod različitih rodova/vrsta familije *Lamiaceae* je priližno uniformna. Prema literaturnim podacima, masne kiseline izolovane iz vrsta *Nepeta distans*, *N. grandiflora*, *N. cyanea*, *Lallemantia peltata* (Stepanenko et al., 1981), kao i iz roda *Dracocephalum* (Novickaja et Maljceva, 1967, Novickaja et Krištopa, 1971) vrlo su slične, gotovo istovetne, sa masnim kiselinama izolovanim iz orašica *G. hederacea* i *G. hirsuta*. Razlike postoje samo u kvantitativnom pogledu. Neubičajene masne kiseline nisu detektovane kod *G. hederacea* i *G. hirsuta*. One su prisutne kod podfamilije Lamioideae, na primer: flomična kiselina, labalenska kiselina (Aitzetmuller, 1993) uz korišćenje specifičnih kolona za GC/MS. Hemotaksonomska istraživanja pokazuju da su određene masne kiseline karakteristične za podfamilije. Linoleinska kiselina je dominantna kod svih vrsta podfamilije *Saturejoideae*. Kod podfamilije *Scutellarioideae* dominira linolna kiselina, dok su kod podfamilije *Ajugoideae* prisutne linoleinska i linolna kiselina. Interesantno je da odnos linolna/linoleinska kiselina može biti upotrebljen za diferencijaciju rodova u okviru različitih subfamilija (Marin et al., 1991). Za subfamiliju *Stachyoideae* karakteristično je prisustvo linolne kiseline u velikim količinama, dok je linoleinska kiselina prisutna samo kao minorna komponenta, izuzev za rodove *Physostegia* i *Lamium* (Marin et al., 1992).

ZKLJUČCI

U orašicama vrsta *G. hederacea* i *G. hirsuta* detektovane su uobičajene masne kiseline: laurinska, miristinska, palmitinska, stearinska, oleinska, linolna i linoleinska kiselina. Dominira linoleinska kiselina. Neubičajene masne kiseline nisu detektovane kod ispitivanih vrsta. Korelacija između visokog sadržaja linoleinske kiseline i heksakolpatnog polenovog zrna, važi i za vrste *G. hederacea* i *G. hirsuta*. Kvalitativni sastav masnih kiselina je uniforman kod svih populacija vrsta *G. hederacea* i *G. hirsuta*, dok je sadržaj pojedinačnih masnih kiselina kod različitih populacija

varijabilan. Laurinska i miristinska kiselina potpuno odsustvuju u nekim ispitivanim populacijama.

REFERENCE

1. Aitzetmuller, K. (1993): Capillary GLC fatty acids fingerprints of seed lipids - A tool plant in plant taxonomy, *Journal of High Resolution Chromatography*, 16, 488-487.
2. Grujić, S. (1998): Upporedno morfološka i fitohemijska analiza vrsta *Glechoma hederacea* L. i *Glechoma hirsuta* W. et K. (*Lamiaceae*). Magistarska teza. Biološki fakultet, Univerzitet u Beogradu.
3. Gusakova, S.D., Umarov, A.U. (1978): Masla semjan sem. *Labiatae*. Him. prirod. soedin. 1, 57-63.
4. Marin, P. (1996): Orašice i trihome u familiji *Lamiaceae*. Biološki fakultet, Beograd.
5. Marin, P., Sajdl, V., Kapor, S., Tatić, B., Petković, B. (1991): Fatty acids of the *Saturejoideae*, *Ajugoideae* and *Scutellarioideae* (*Lamiaceae*). *Phytochemistry*, 30, 9, 2979-2982.
6. Marin, P., Sajdl, V., Kapor, S., Tatić, B., Petković, B., Duletić, S. (1992): Fatty acids of the *Stachyoideae*. *Biochemical Systematics and Ecology*, 20, 4, 389-392.
7. Novickaja, G.V., Krištopa, V. I., (1971): Izučeniye sostava žirnih kislot masel nekotarih vidov sem. Gubocvetnih v svjazi s ih sistematižeskim položenijem. *Rastit. Resursy* 7 (1), 32-40.
8. Novickaja, G.V., Maljceva, V.I. (1967): Žirnokislotnij sostav masel semjan nekotarih vidov sem. *Labiatae* v svjazi s ih sistematičeskim položenijem. *Rastit. Resursy* 3 (3), 438-442.
9. Patudin, A.V., Josupova, I.U., Vološina, D.A. (1976): Soderžaniye i kačestvenij sostav žirnoga masla semjan vidov roda *Salvia* L. *Rastiteljnie resursi*, 12, 2.
10. Stepanenko, G.A., Homova, T.V., Gusakova, S.D., Umarov, A.U. (1981): Osobenost sostava svobodnih žirnih kislot v lipidah semjan rastenij sem. *Labiatae* Him. prir. soedin. 4. 443-446.