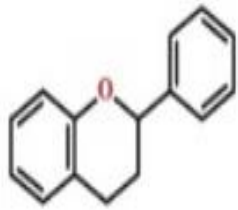
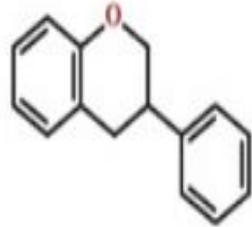


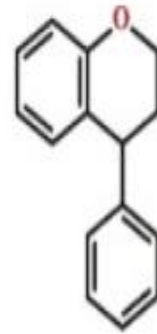
FLAVONOIDI



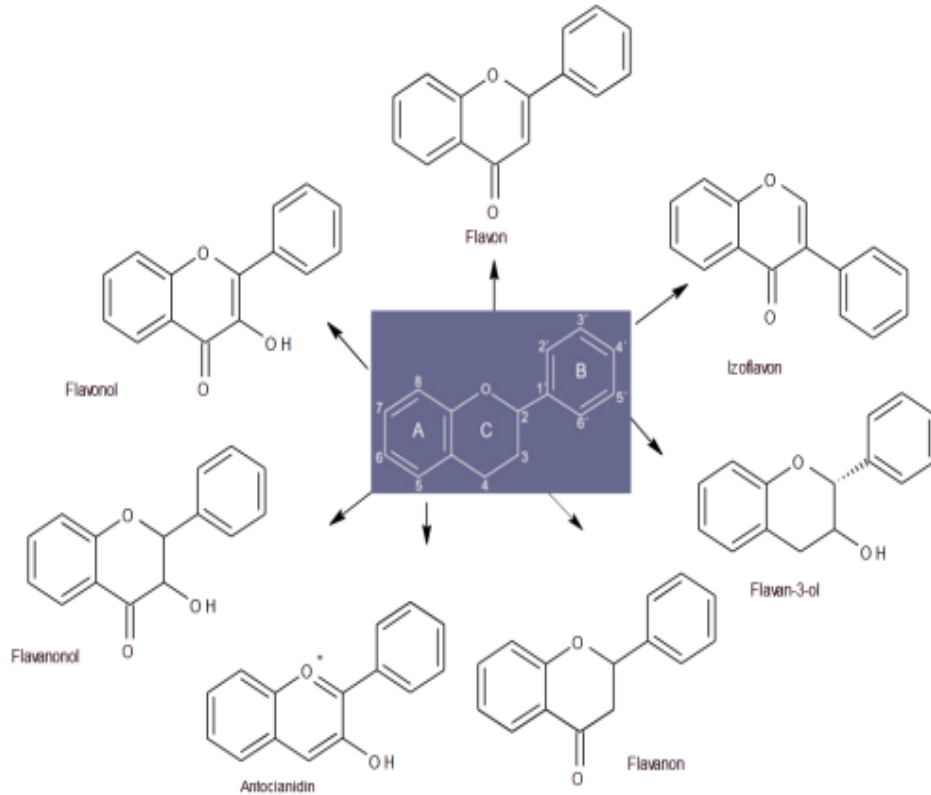
Flavonoids



Isoflavonoids



Neoflavonoids



Flavonoidima se pripisuje svojstvo uticaja na boju listova, cvijetova, plodova (crvena/plava/ljubičasta). Takodje, štite biljku od UV zračenja, napada štetočina, posjeduju antioksidativne sposobnosti (flavonoli i flavoni), djeluju i kao signalne molekule, mogu imati ulogu da privlače insekte zbog hrane (npr. izokvercetin u plodu dudu) ili da bi se zaštitila biljka od herbivora (npr. Proantocijanidin)

**Seasonal variation of flavonoids in *Teucrium polium* L. (Lamiaceae)
(Gjoshe Stefkov, Marija Karapandzova, Marina Stefova, Svetlana Kulevanova)**

Cilj ove studije bio je identifikacija aglikona flavona i određivanje sadržaja svakog, kao i i ukupnog sadržaja flavonoida, i ispitivanje mogućih sezonskih varijacija flavonoida kod vrste *Teucrium polium* L. (Lamiaceae), (narodni naziv-pepeljuša)
Široko je primjenjivana u tradicionalnoj medicini. Ulja, tinkture i čajevi se koriste kao pomoćno sredstvo u liječenju dijabetesa, hipertenzije i bolesti digestivnih organa. Biološki aktivne komponente ove vrste ispoljavaju antibiotsku i antikancerogenu aktivnost.
Flavonoidi predstavljaju najvažniju grupu aktivnih komponenti vrsta roda *Teucrium*. (narodni naziv-pepeljuša).



Biljni materijal je sušen na vazduhu, pakovan u papirnim kesama i čuvan na mračnom i hladnom mestu do analize. Flavonoidni aglikoni u hidrolizovanim ekstraktima su analizirani HPLC metodom .

- Identifikovano je šest flavonskih aglikona, luteolin, apigenin, cirsiolol, diosmetin, cirsimaritin i cirsilineol

Table 3. Semi-quantitative determination of flavones aglycons in hydrolyzed extracts of *T. polium*

Sample	Luteolin	Apigenin	Cirsiolol	Diosmetin	Cirsimaritin	Cirsilineol
Tp	++	++	++	+	++	tr
T ₇	++	+	+	tr	+	tr
T ₉	++	++	+	-	+	tr
T ₁₁	++	++	+	+	+	tr
T ₁₂	++	+	+	tr	+	tr
T ₁₅	++	+	+	+	+	tr

(++) - Dominantly present; (+) - present; tr – presented in traces; (-) – not detected

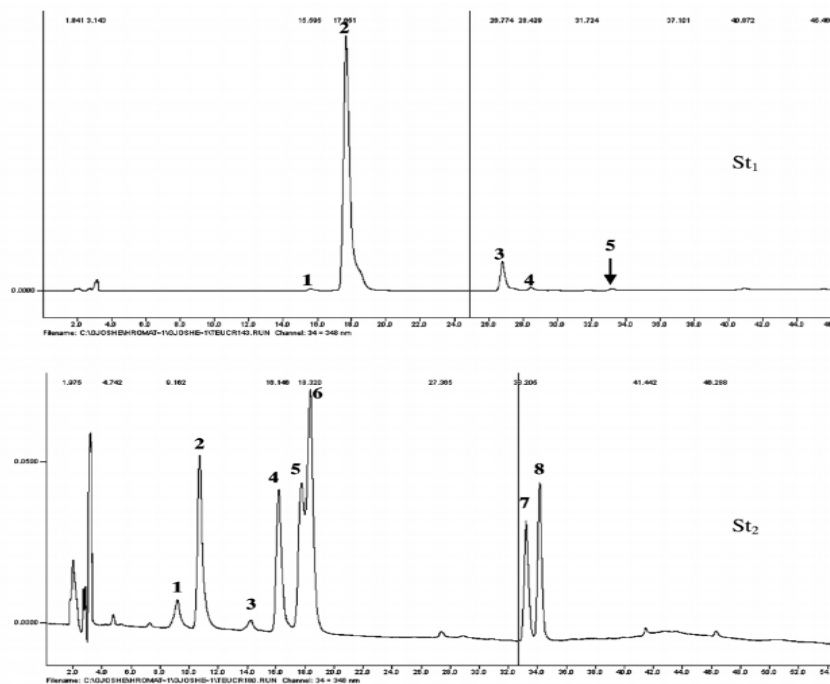


Fig. 1. HPLC chromatograms (348 nm) of two mixtures of standard substances of flavones. St₁: 1-apigenin, 2 – diosmetin, 3- cirsimaritin, 4 – cirsilineol, 5 – genkwainin; St₂: 1 – eryodictiol, 2 – luteolin, 3 – naringenin, 4 – apigenin, 5 – chrysoeriol, 6 – diosmetin, 7 – acacetin, 8 – genkwainin

- Rezultati i diskusija

Za utvrđivanje sezonske varijacije u sastavu i sadržaju flavonoida uz pomoć HPLC metode u uzorcima *T. polium* sa istog mjesta su uzimani uzorci (Kolešino, jugoistok Sjeverne Makedonije), svakog mjeseca (osim juna) tokom 2004. Identifikovano je svih šest flavonskih aglikona u svakom mesecu. Koncentracija svakog flavona aglikona, kao i koncentracija ukupnih flavonoida varirale su tokom sezone. Iz prikazanih rezultata, moglo bi se primijetiti da ne postoje kvalitativne varijacije aglikona flavona u *T. polium* tokom jedne sezone, pošto je identifikovano svih šest flavonskih aglikona u svakom mjesecu. Varijacije svakog flavonoida ponaosob bile različite i najveća količina luteolina je pronađen u maju, za apigenin u julu, za cirsiliol i diosmetin u aprilu, za cirsimaritin u julu i za cirsiliol u Novembru. Najzastupljeniji flavoni bili su luteolin, zatim apigenin i cirsimaritin. Najzastupljeniji flavon tokom cijele sezone bio je luteolin sa najvećom koncentracijom u maju. Sadržaj ukupnih flavonoida bio je najveći u periodu od maja do jula, što bi bio i najprikladniji period u sezoni za sakupljanje biljnog materijala ove vrste. Ovaj period odgovara fazi cvjetanja *T. polium*.

Table 4. Total amount and relative abundance of flavone aglycones during the one season of *Teucrium polium*, with normalized peak areas values of flavonoids accounted on peak area of cirsilineol, expressed as value one.

	III	IV	V	VII	VIII	Mounts IX	X	XI	XII	I	II
	Spring			Summer			Autumn			Winter	
Luteolin	64	95	107	90	60	39	28	41	102	82	59
Apigenin	2	5	30	56	21	25	14	28	6	4	3
Cirsiliol	17	47	38	38	22	11	6	22	43	25	19
Diosmetin	5	19	17	8	5	3	4	6	13	15	7
Cirsimaritin	12	23	28	42	17	18	5	21	27	21	15
Cirsilineol	5	9	6	8	7	3	1	11	9	8	8
Total:	105	198	226	242	143	99	58	129	200	155	111

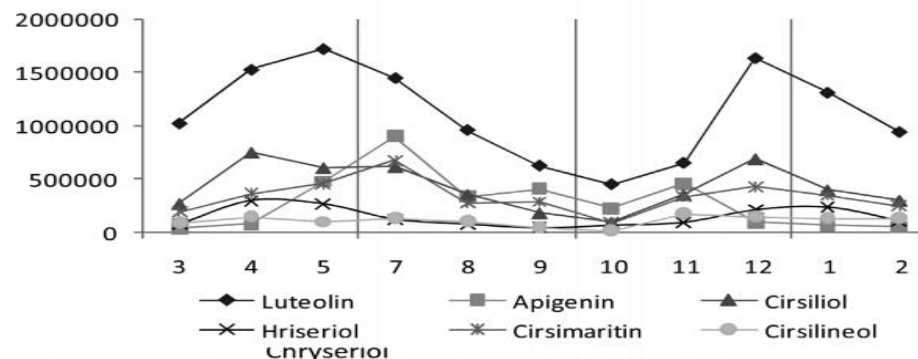


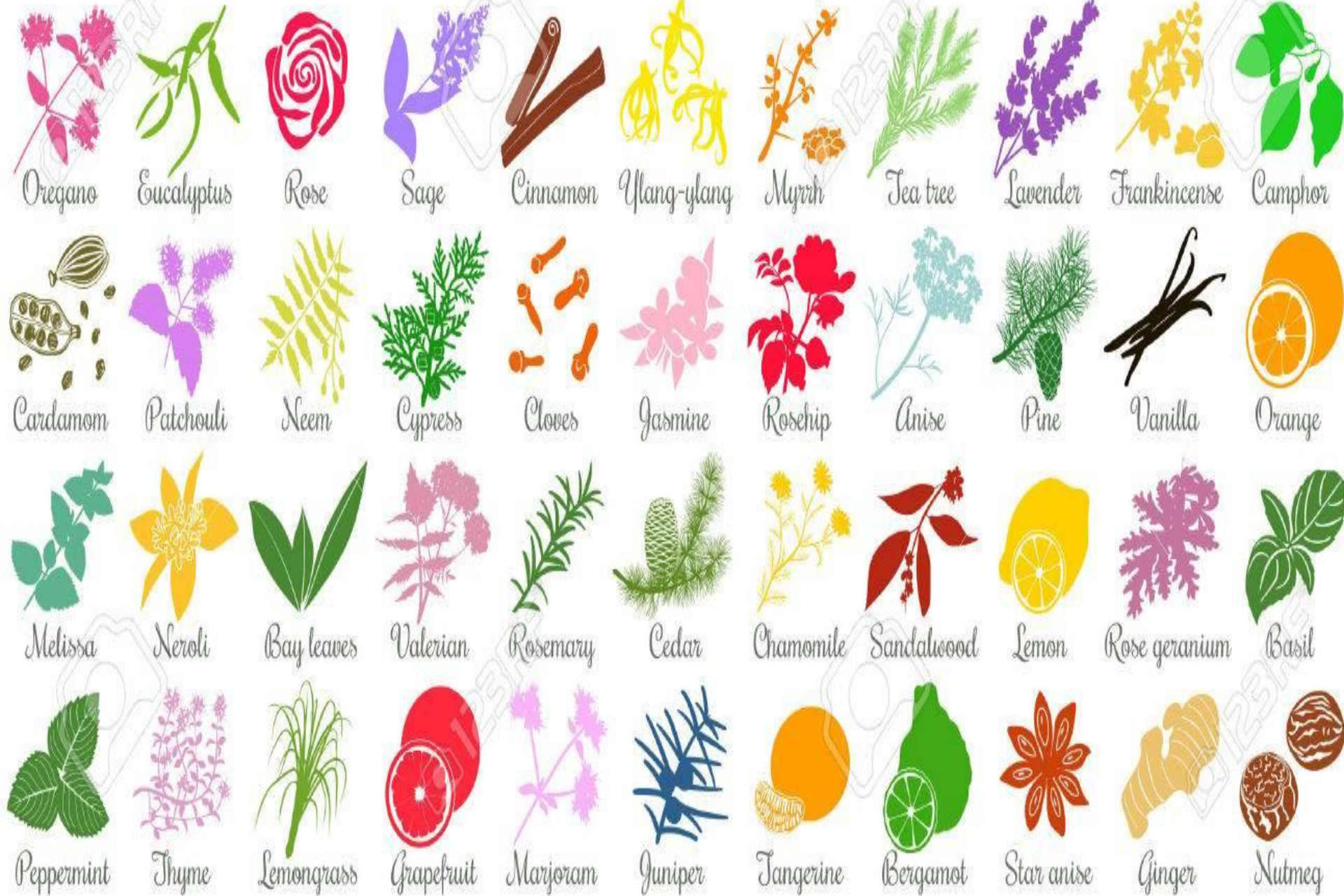
Fig. 3. Seasonal variations in the content of six flavone aglycones in *Teucrium polium* (1-12 number of mounths)

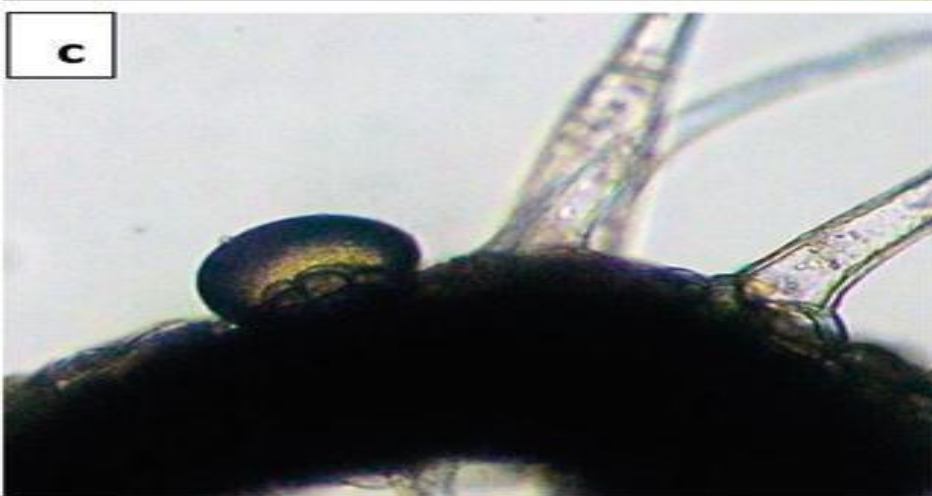
- Zaključak
- Šest flavonskih aglikona (luteolin, apigenin, diosme-, cirsiliol, cirsimaritin i cirsilineol) identifikovani su HPLC metodom iz hidrolizovanih ekstrakata podzemnog dijela *Teucrium polium*. Najzastupljeniji flavon bio je luteolin, praćen apigeninom i cirsimaritinom. Pronađene su velike sezonske varijacije u sadržaju svakog flavonoida i u sadržaju ukupnih flavonoida. Sadržaj svih flavonoida bio je najveći u period od maja do jula, odnosno u fazi cvjetanja. Suprotno tome, period sazrijevanja karakteriše niska ukupna količina flavonoida.

Etarska ulja



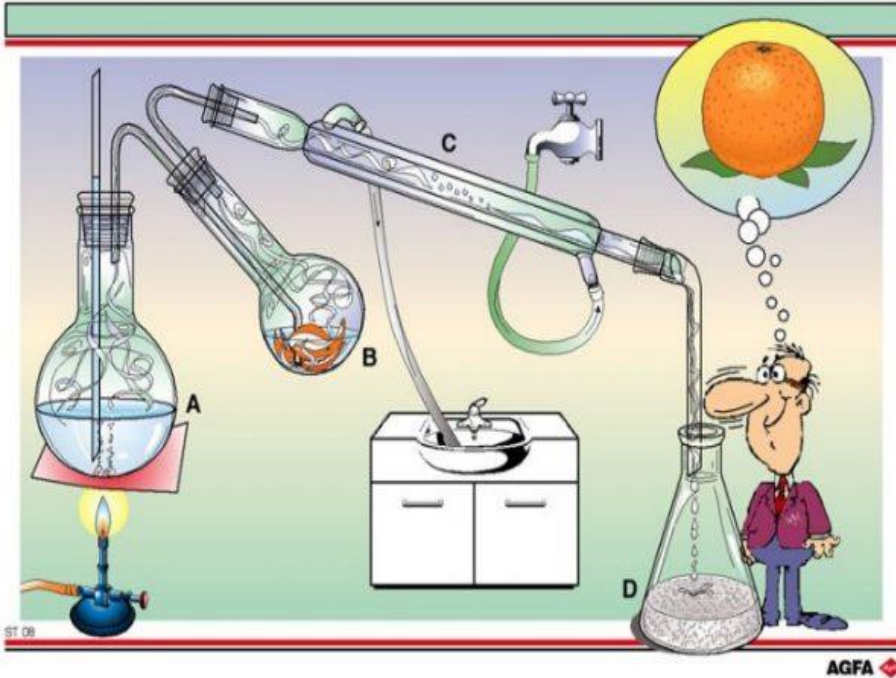
Set of 44 essential oil plants





- Sekretorne žlezde *Salvia ringens*

- Na sobnoj temperaturi su tečnosti. Rijetko su obojena. Gustina im je manja od gustine vode , ali , postoje i izuzeci(karamfilićevo, cimetovo...). Slabo su rastvorljiva u vodi, rastvorni su samo neki sastojci, koji daju miris aromaticnim vodama (Aquae aromaticae).
- Najjednostavniji način da se ove tečnosti izoluju iz biljne sirovine je destilacija vodenom parom.

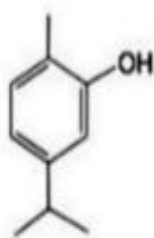


- Sastojci su u odnosu na koncentraciju u etarskim uljima su podijeljeni na: - glavne (20-95%)
- -sporedne(1-20%)
- -zastupljene u tragovima (ispod 1%)
- Grupa jedinjenja koja dominiraju u sastavu etarskih ulja su terpeni . Odnosno, monoterpeni, seskviterpeni, diterpeni i njihovi oksidativni produkti (alkoholi, aldehidi i ketoni) . Pored terpena, mogu se naći i još neka isparljiva jedinjenja kao što su : alifatična (tipa dodekana, tridekana, tetradekana, dekanola, metildodekanala, metilo-leata i dr.), aromatična (derivati benzoeve kiseline, fenilpropanoidi, kumarini, eugenol, safrol, miristicin, koniferil- alkohol i apiol) i specifična jedinjenja koja sadrže sumpor (najčešće izosulfocijanati i organski disulfidi) i azot (derivati indola ili alifatični amini)

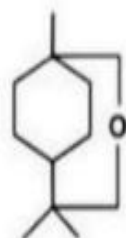
□



kamfor



karvakrol



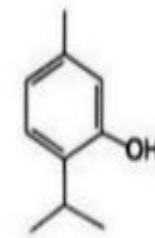
1,8-cineol



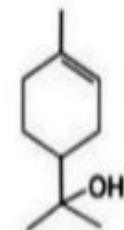
limonen



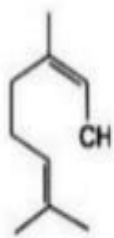
linalol



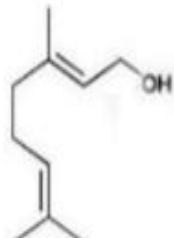
timol



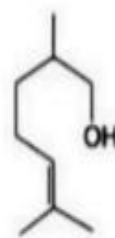
α -terpineol



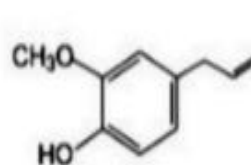
citril



geraniol



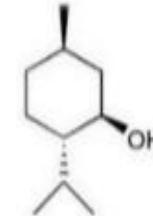
citronelol



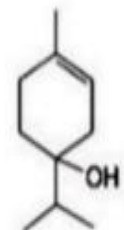
eugenol



sabinen



mentol



terpinen-4-ol

10

BEST ESSENTIAL OILS

for Green Cleaning

HELLONEST.CO

1

LEMON

Antiviral and antibacterial



2

TEA TREE

Fights germs, bacteria & viruses



3

ROSEMARY

Antibacterial and antiseptic



4

WILD ORANGE

Great against grease



5

LAVENDER

Naturally antibacterial



6

EUCALYPTUS

Natural germicide



7

PEPPERMINT

Antibacterial



8

CINNAMON

Antibacterial & antiseptic



9

PINE

Common ingredient in cleaners



10

THYME

One of most powerful against germs



VARIATIONS OF ESSENTIAL OIL CHARACTERISTICS OF CLINOPODIUM PULEGIUM (LAMIACEAE) DEPENDING ON PHENOLOGICAL STAGE

(Violeta Slavkovska, Bojan Zlatković, Christian Bräuchler, Danilo Stojanović, Olga Tzakou and Maria Couladis)

U radu je praćena promjenljivost količine i sastava etarkog ulja *Clinopodium pulegium* kroz različite stadijume razvoja biljke (vegetativni, stadijum cvetanja i plodonošenja).

Clinopodium pulegium endemična vrsta, naseljava kamenita tla, uglavnom u klisurama, na 1000 do 1200 mnv. Višegodišnja je biljka. Bogata je esencijalnim uljem.

Pulegon, izomenton i menton su najviše prisutne komponente eteričnog ulja.

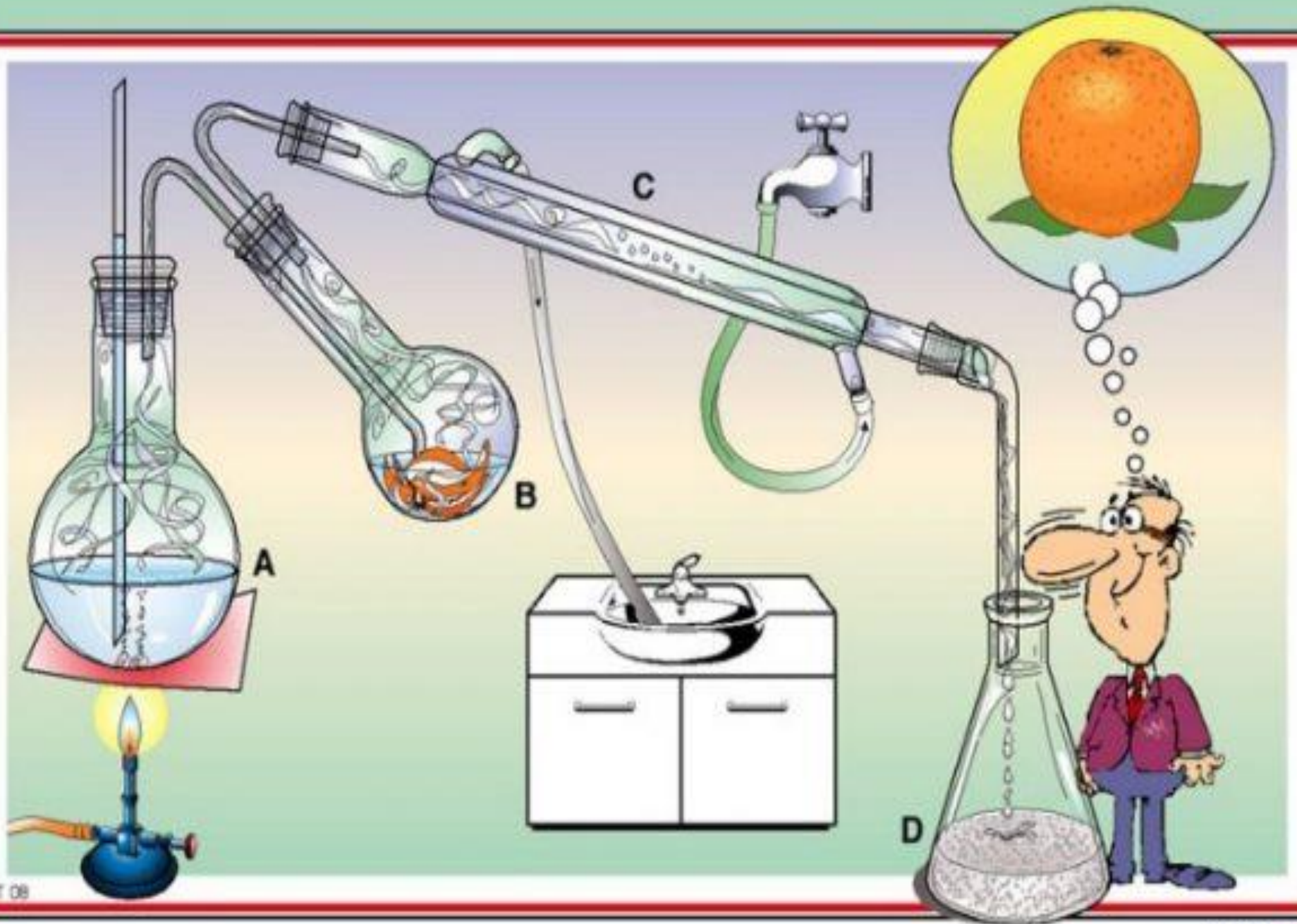


MATERIJAL I METODE

Materijal je prikupljen sa teritorije Klisura Svrlijski Timok, Srbija . Biljni materijal sakupljan je tokom vegetativnog stadijuma (Jun, 2009.), stadijuma cvetanja (jul, 2009.) i plodonošenja (Septembar, 2009). Biljke su prenijete iz svog prirodnog staništa u privatnu baštu u Nišu. Nadzemni djelovi ovih primjeraka (gajene populacije) takodje su sakupljani u različitim razvojnim stadijumima: vegetativnom (maj, 2010.), cvetanja (avgust, 2010.) i plodonošenja (početak oktobra 2010). Materijal je sušen na sobnoj temperaturi.

Etarska ulja iz nadzemnih delova biljaka dobijeni su destilacijom vodenom parom





▣ REZULTATI I DISKUSIJA

- ▣ Dvadeset jedno jedinjenje identifikovano je, što predstavlja 95,3-99,6% ukupnih ulja (Tabela 1). Razlike u sastavu etarskog ulja su bile više kvantitativne nego kvalitativne. Monoterpenoidi su dominirali u uljima (u koncentraciji većoj od čak 94%). Među monoterpenoidima, kiseonični monoterpeni tipa metana je bio prisutan u veoma visokom procentu (90,6% -94,7%). Komponente seskviterpena pronađene su u samo male količine (0,5% -2,5%). Na osnovu dobijenih rezultata možeme se zaključiti da je odnos monoterpena i seskviterpena stabilan karakter u ulju *C. pulegium* i uglavnom nezavisan od uslova okoline i fenološke faze.

Table 1. Content and chemical composition of the essential oil of *Clinopodium pulegium*

			Wild plants			Cultivated plants		
			June	July	September	May	August	October
			vegetative stage	flowering stage	fruiting stage	vegetative stage	flowering stage	fruiting stage
Oil content (% v/w)			1.0	1.4	1.2	1.2	1.3	0.8
Constituents		RI						
1.	α -pinene	937	0.3	0.9	tr	tr	tr	0.4
2.	sabinene	974	0.2	0.4	tr	tr	tr	0.3
3.	β -pinene	977	0.7	1.2	tr	tr	tr	1.0
4.	myrcene	988	0.1	0.5	tr	tr	tr	0.3
5.	3-octanol	993	0.2	-	-	-	-	-
6.	limonene	1027	1.7	4.1	3.3	4.2	3.5	2.4
7.	(E)- β -ocimene	1041	-	tr	tr	0.1	0.1	tr
8.	menthone	1148	7.8	28.4	48.5	16.9	14.5	65.3
9.	iso-menthone	1157	0.6	1.7	2.8	0.9	0.9	4.1
10.	isopulegone*	1176	0.9	2.1	1.6	3.5	3.5	1.0
11.	α -terpineol	1181	-	tr	tr	tr	0.3	tr
12.	pulegone	1232	76.1	49.5	34.7	62.7	64.6	18.4
13.	piperitone	1247	0.5	2.1	4.5	0.9	1.2	3.8
14.	piperitenone	1337	5.4	6.3	2.4	3.3	6.2	0.6
15.	piperitenone oxide	1360	0.3	0.5	0.2	3.9	2.3	0.2
16.	β -bourbonene	1380	-	tr	0.3	tr	tr	0.3
17.	(E)-caryophyllene	1412	0.1	0.4	0.5	0.5	0.4	0.5
18.	germacrene D	1479	-	1.1	0.3	0.8	1.4	0.4
19.	bicyclogermacrene	1492		0.4	tr	0.1	0.3	tr
20.	spathulenol	1571	0.2	tr	0.4	1.1	0.2	0.3
21.	caryophyllene oxide	1583	0.2	-	-	-	-	-
Monoterpenoids			94.6	97.7	98.0	96.4	97.1	97.8
Hydrocarbons			3.0	7.1	3.3	4.3	3.6	4.4
Oxygenated monoterpenes			91.6	90.6	94.7	92.1	93.5	93.4
Sesquiterpenoids			0.5	1.9	1.5	2.5	2.3	1.5
Hydrocarbons			0.1	1.9	1.1	1.4	2.1	1.2
Oxygenated sesquiterpens			0.4	-	0.4	1.1	0.2	0.3
Other compounds			0.2	-	-	-	-	-
Total			95.3	99.6	99.5	98.9	99.4	99.3

* Correct isomer not identified; RI, Retention Indices relative to C₉-C₂₄ n-alkanes on HP-5MS; %, Relative percentage obtained from peak area; tr, trace (< 0.1%)

- Ulja karakteriše velika količina monoterpena kao što su: pulegon (18,4% -76,1%), menton (7,8% -65,3%), piperiton (0,5% -4,5%) i piperitenon(0,6% -6,3%). Glavna jedinjenja ulja predstavnika iz samoniklih i gajenih populacija su pulegon i menton. Koncentracija pulegona u biljkama iz samoniklih populacija bila je najviša (76,1%) u vegetativnom stadijumu, opada tokom cvetanja (49,5%) do faze plodonošenja (34,7%). Nasuprot tome, koncentracija mentona bila je najniža u vegetativnoj fazi (7,8%) i zatim linearno povećana tokom cvetanja (28,7%) do faze plodonošenja (48,5%)
- Pulegon je bio konstantno visok i u vegetativnom (62,7%) i u stadijumu cvetanja (64,6%), dok se njegova koncentracija smanjila u fazi plodonošenja (18,4%). Menton je pokazivao potpuno suprotnu tendenciju. Njegova koncentracija je bila niska u vegetativnoj (16,9%) i fazi cvetanja (14,5%) i visoka u fazi plodanja (65,3%). Sadržaj dominantnih komponenti u uljima divlje i gajene biljke odlikovale su se postepenošću smanjenja pulegona i povećanja mentona tokom razvoja biljaka u prirodnim uslovima.

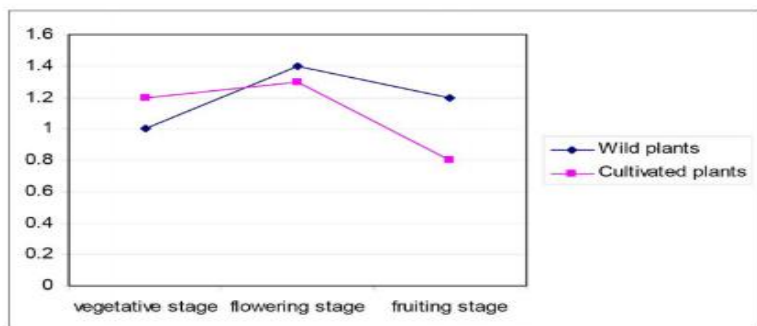


Fig. 1. Oil content (% v/w) of *Clinopodium pulegium*

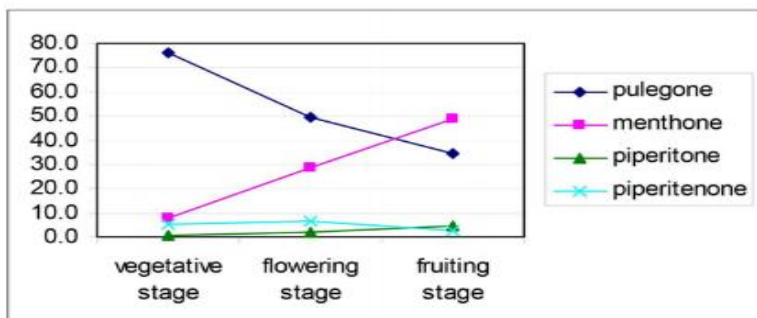


Fig. 2. The dominant constituents (%) of essential oils of wild *Clinopodium pulegium*

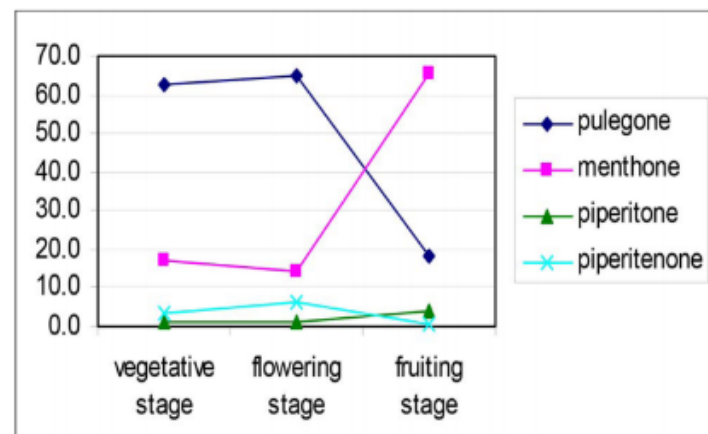


Fig. 3. The dominant constituents (%) of essential oils of cultivated *Clinopodium pulegium*

ZAKLJUČAK

pulegium poreklom iz prirodnih i gajenih populacija odlikovale su velike količine etarskih ulja u svim fazama razvoja. Međutim, ova vrsta je imala najveći prinos u fazi cvjetanja. Kvalitet esencijalnog ulja je bio stabilan i nije varirao u zavisnosti od promene uslova okoline. Primijećena je promjena u dominaciji glavnih komponenti sa promjenom fenološkog stadijumima. U vegetativnom stadijumu dominirao je pulegon, kao i u fazi cvjetanja, dok je menton dominirao u fazi plodonošenja. Gajene biljke u vegetativnoj fazi i fazi cvjetanja mogu se smatrati značajnim izvorom pulegona, a u fazi plodonošenja značajnim izvorom mentona.