

**UNIVERZITET U NIŠU
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju**

Doktorska disertacija

**Hemotaksonomski značaj konstituenata etarskih ulja:
hemometrijski pristup**

Mr Jelena Lazarević

Niš, 2011.

Eksperimentalni deo doktorske disertacije rađen je u laboratoriji za Organsku analizu i sintezu, Departmana za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, u okviru istraživanja vezanih za projekat Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, evidencijski broj 142054.

Doktorska disertacija rađena je pod mentorstvom dr Radosava Palića, redovnog profesora Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, kome iskazujem veliku zahvalnost na predusretljivosti, razumevanju i pomoći. Dr Niku Raduloviću, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, zahvalna sam na pomoći pri izboru i koncipiranju teme doktorske disertacije, i na korisnim sugestijama.

Najlepše se zahvaljujem dr Gordani Stojanović, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, i dr Andriji Šmelceroviću, docentu Medicinskog fakulteta u Nišu na svesrdnoj podršci.



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	Монографска
Тип записа, ТЗ:	текстуални / графички
Врста рада, ВР:	докторска дисертација
Аутор, АУ:	Јелена С. Лазаревић
Ментор, МН:	Радосав Палић
Наслов рада, НР:	ХЕМОТАКСОНОМСКИ ЗНАЧАЈ КОНСТИТУЕНАТА ЕТАРСКИХ УЉА: ХЕМОМЕТРИЈСКИ ПРИСТУП
Језик публикације, ЈП:	Српски
Језик извода, ЈИ:	српски и енглески
Земља публиковања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје, УГП:	Србија
Година, ГО:	2011.
Издавач, ИЗ:	авторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, ФО:	9 поглавља, 320 страница, 7 табела, 18 шема, 119 слика
Научна област, НО:	Хемија
Научна дисциплина, НД:	Органска хемија и биохемија
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Хемотаксономија, испарљиви секундарни метаболити, статистичка анализа
УДК	54 + 57.06 + 519.23 = 581.135.5
Чува се, ЧУ:	Библиотека
Извод, ИЗ:	У докторској дисертацији је по први пут испитан састав етарских уља биљака <i>Doronicum austriacum</i> Jacq. subsp. <i>giganteum</i> (Griseb.) Stoj. et Stef., <i>Berula erecta</i> (Hudson) Coville subsp. <i>erecta</i> , <i>Stachys recta</i> L. <i>baldaccii</i> (K. Maly) Hayek var. <i>chrysophaea</i> Pančić, <i>Cyperus glomeratus</i> L. и корена <i>Achillea tanacetifolia</i> All. non Mill. subsp. <i>lanata</i> (Spreng.) Velen, изолованих хидро-дестилацијом по методи Cleverger-a. Анализа хемијског састава вршена је помоћу GC и GC-MS. Формирана је база података испарљивих метаболита идентификованих у етарским уљима поменутих биљака, и у уљима још 175 биљних врста (базирана на литературно доступним информацијама), која је садржала елементе неопходне за статистичку обраду података. Класификација података у оквиру базе извршена је према заступљености главних компонената, учесталости јављања скелетног типа, степена оксигенације, броја инкорпорираних изопренских јединица. Статистичка обрада података извршена је применом анализа: Discriminant analysis (DA), Principal Component Analysis (PCA) и Agglomerative Hierarchical Clustering (AHC). Резултати статистичке обраде података су показали могућност примене испарљивих секундарних метаболита, једнако, без обзира на избор варијабли узетих у разматрање, у сврху разликовања трибуса <i>Satureiaeae</i> од осталих трибуса субфамилије Nepetoideae и Lamioideae, у сврху разликовања трибуса <i>Satureiaeae</i> од осталих трибуса субфамилије Nepetoideae, као и то да се хипотеза „принос-састав“, већ уочена за представнике фамилије Lamiaceae
Датум прихватања теме, ДП:	09.05.2008.
Датум одbrane, ДО:	}
Чланови комисије, КО:	Председник: Члан: Члан, ментор:



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO:							
Identification number, INO:							
Document type, DT:	monograph						
Type of record, TR:	textual / graphic						
Contents code, CC:	doctoral dissertation						
Author, AU:	Jelena S. Lazarević						
Mentor, MN:	Radosav Palić						
Title, TI:	CHEMOTAXONOMICAL VALIDATION OF VOLATILE SECONDARY METABOLITES - CHEMOMETRIC APPROACH						
Language of text, LT:	Serbian						
Language of abstract, LA:	Serbian and english						
Country of publication, CP:	Serbia						
Locality of publication, LP:	Serbia						
Publication year, PY:	2011						
Publisher, PB:	author's reprint						
Publication place, PP:	Niš, Višegradska 33.						
Physical description, PD:	9 chapters, 320 pages, 7 tables, 18 schemes, 119 figures						
Scientific field, SF:	Chemistry						
Scientific discipline, SD:	Organic chemistry and biochemistry						
Subject/Key words, S/KW:	Chemotaxonomy, volatile secondary metabolites, statistical analysis						
UC	54 + 57.06 + 519.23 = 581.135.5						
Holding data, HD:	Library						
Abstract, AB:	Hydrodistilled essential oils of <i>Doronicum austriacum</i> Jacq. subsp. <i>giganteum</i> (Griseb.) Stoj. et. Stef., <i>Berula erecta</i> (Hudson) Coville subsp. <i>erecta</i> , <i>Stachys recta</i> L. <i>baldaccii</i> (K. Maly) Hayek var. <i>chrysophaea</i> Pančić, <i>Cyperus glomeratus</i> L. and <i>Achillea tanacetifolia</i> All. non Mill. subsp. <i>lanata</i> (Spreng.) Velen chemical compositions were carried out for the first time. The chemical composition of the volatiles was carried out by GC and GC-MS. The abovementioned species compositional data, together with 175 others extracted from the literature, were used to create a database for a statistical purposes. Classification of variables within statistical database was according to the compounds relative abundance, sums of constituent classes, sums of compounds possessing skeleton type oxygenated at specific position, number of incorporated isoprenoid units. Statistical interpretation of data was performed using three different types of analyses: Discriminant analysis (DA), Principal Component Analysis (PCA) and Agglomerative Hierarchical Clustering (AHC). The statistical analysis results have shown the possibility of application of volatile secondary metabolites, regardless the choice of variables taken into consideration, to differentiate between subfamilies Nepetoideae and Lamioideae, to distinguish the tribus Satureieae from the other tribes belonging to Nepetoideae subfamily, and that the "yield-composition" hypothesis set for the representatives of Lamiaceae family poor in oil, can also be generated for the representatives rich in oil.						
Accepted by the Scientific Board on, ASB:	09.05.2008.						
Defended on, DE:							
Defended Board, DB:	<table border="0"> <tr> <td>President:</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Member:</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Member, Mentor:</td> <td></td> </tr> </table>	President:		Member:		Member, Mentor:	
President:							
Member:							
Member, Mentor:							

Lista skraćenica

AADC- aminokiselinska dekarboksilaza
AAT- alkohol acil-transferaza
ADH- alkohol dehidrogenaza
AHC- aglomerativno hijerarhijsko klasterovanje
Al- alken izomeraza
ANCOVA- jednodimenziona analiza kovarijanse
ANOVA- jednodimenziona analiza varijanse
AOC- alen oksid ciklaza
AOS- alen oksid sintaza
API- Apiaceae
ArC_n- metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta
AST- Asteraceae
BA- benzoeva kiselina
BAMT- karboksilmetil transferaza benzoeve kiseline
BPBT- benzil-alkohol/2-fenil-1-etanol benzoil transferaza
CA- cimetna kiselina
CCD- dioksigenaza koja učestvuje u razgradnji karotenoida
CCMT- cinamat/p-kumarat karboksilmetil transferaza
CFAT- koniferil-alkohol aciltransferaza
CoA- koenzim A
Con. A- koniferil-alkohol
Con. Acc.- koniferil-acetat
CR- karotenoidi
CYP- Cyperaceae
DA- diskriminaciona analiza
DAHP- 3-deoksi-D-arabinoheptulozonat-7-fosfat
DES- divinil-etal sintaza
DFA- faktorijalna diskriminaciona analiza
DFT- density functional theory
DMAPP- dimetilalil-difosfat
DNK- dezoksiribonukleinska kiselina
α-DOX- α-dioksigenaza
EAS- epoksi alkohol sintaza
EGS- eugenil sintaza
Ery 4-P- eritroza-4-fosfat
F6P- fruktoza-6-fosfat
FA- faktorska analiza
FPP- farnezil-difosfat
FPPS- farnezil-difosfat sintaza
G6P- glukoza-6-fosfat
GA-3P- gliceraldehid-3-fosfat
GC- gasna hromatografija

GC-MS- gasna hromatografija-masena spektrometrija
GGPP- geranilgeranil-difosfat
GGPPS- geranilgeranil-difosfat sintaza
GPP- geranil-difosfat
GPPS- geranil-difosfat sintaza
HHDE- heksadekadienska kiselina
HMG-Co A- hidroksi-metilglutaril koenzim A
HODE- hidroksi-oktadekadienska kiselina
HOTB- hidroksi-oktadekatrienska kiselina
HPL- hidroperoksid-liaza masnih kiselina
HPODE- hidroperoksi-oktadekadienska kiselina
HPOTE- hidroperoksi-oktadekatrienska kiselina
IGL- indol-3-glicerol fosfat liaza
IGS- izoeugenil sintaza
Indol-3GP- indol-3-glicerol fosfat
IPP- izopentenil-difosfat
JMT- karboksimetil transferaza jasmonske kiseline
JMT- karboksimetil transferaza jasmonske kiseline
KODE- keto-oktadekadienska kiselina
KOTE- keto-oktadekatrienska kiselina
LAM- Lamiaceae
LOX- lipoksigenaza
MANOVA- multivarijaciona analiza varijanse
MDA- multiple-group diskriminaciona analiza
MEP- 2-C-metil-D-eritrol-4-fosfat
MVA- mevalonat
NPP- nerolidil-difosfat
nrlTS- nuclear ribosomal internal transcribed spacer
PAAS- fenilacetaldehid sintaza
PAL- fenilalanin amonijum liaza
PCA- analiza glavnih komponenata
PEP- fosfoenolpiruvat
Phe- fenilalanin
PPG- fitoprostan
PXG- peroksigenaza
rbcl- ribulose-biphosphate carboxylase gene
RNK- ribonukleinska kiselina
TAL- tirozin amonijum liaza
TPS- terpen sintaza
trnL- chloroplast region intron sequence
W-M- Wagner Meerwain

Sadržaj

1. Uvod i ciljevi	1
2. Opšti deo	7
2.1 Filogenija i sistematika Magnoliophyta	8
2.2. Povezanost primarnog i sekundarnog metabolizma. Isparljivi metaboliti detektovani u višim biljkama	12
2.2.1. Isparljivi sekundarni metaboliti izvedeni iz acetata: masne kiseline i jedinjenja izvedena iz metabolizma masnih kiselina (derivati masnih kiselina i oksilipini)	14
2.2.1.1. Masne kiseline, estri i laktoni	14
2.2.1.2. Alkani	16
2.2.1.3. Alkoholi, aldehidi i ketoni ($\geq C_{12}$)	16
2.2.1.4. Poliacetileni	16
2.2.1.5. Alkamidi	18
2.2.1.6. Oksilipini	19
2.2.2. Isparljivi metaboliti izvedeni iz mevalonatnog i dezoksiksilulozofosfatnog biosintetskog puta: terpenoidi	19
2.2.2.1. Hemiterpenoidi	24
2.2.2.2. Monoterpenoidi	24
2.2.2.2.1. Aćiklični monoterpenoidi	26
2.2.2.2.2. Monociklični monoterpenoidi	27
2.2.2.2.2.1. Terpenoidi mentanskog tipa	27
2.2.2.2.2.2. Iridoidi	27
2.2.2.2.3. Biciklični monoterpenoidi	28
2.2.2.2.4. Triciklični monoterpenoidi	29
2.2.2.3. Seskviterpenoidi	29
2.2.2.3.1. Farnezani	31
2.2.2.3.2. Monociklični farnezanski seskviterpenoidi	31
2.2.2.3.2.1. Bisabolani i ciklobisabolani	31
2.2.2.3.2.2. Germakrani i elemani	32
2.2.2.3.2.3. Humulani	32
2.2.2.3.3. Policiklični farnezanski seskviterpenoidi	33
2.2.2.3.3.1. Kariofilani	33
2.2.2.3.3.2. Eudezmani	33
2.2.2.3.3.3. Spirovetivani	33
2.2.2.3.3.4. Eremofilani, valerani i cikloeremofilani	34
2.2.2.3.3.5. Akorani	35
2.2.2.3.3.6. Hamigrani	35
2.2.2.3.3.7. Kamferenani i santalani	35
2.2.2.3.3.8. Kedrani	36
2.2.2.3.3.9. Drimani	36
2.2.2.3.3.10. Tujopsani	36
2.2.2.3.3.11. Kuparani, laurani i zizani	37
2.2.2.3.3.12. Sativani i kopakamfani	37
2.2.2.3.3.13. Kadinani	38

2.2.2.3.3.14. Opolpani	38
2.2.2.3.3.15. Kopaani	39
2.2.2.3.3.16. Gvajani, ciklo i abeogvajani	39
2.2.2.3.3.17. Himahalani, longipinani, longibornani i longifolani	40
2.2.2.3.4. Policiklični seskviterpenoidi: trikvinani i petazitani	40
2.2.2.4. Diterpenoidi	41
2.2.2.4.1. Fitani	42
2.2.2.4.2. Cembrani	42
2.2.2.4.3. Labdani	42
2.2.2.4.4. Klerodani	43
2.2.2.4.5. Pimarani	43
2.2.2.4.6. Kaurani	44
2.2.2.4.7. Abietani i totarani	44
2.2.2.5. Triterpenoidi	44
2.2.2.6. Jedinjenja izvedena iz karotenoida	45
2.2.3. Metaboliti izvedeni iz šikiminske kiseline: fenil-propanoidi i biosintetski srodnna isparljiva jedinjenja	45
2.3. Primena statističkih metoda u analizi isparljivih sekundarnih metabolita	47
2.3.1. Definicija i klasifikacija metoda multivarijacione analize	48
2.3.1.1. Diskriminaciona analiza	52
2.3.1.2. Metod glavnih komponenata	53
2.3.1.3. Klaster analiza (analiza grupisanja)	56
3. Eksperimentalni deo	59
3.1. Biljni material	60
3.2. Izolovanje etarskih ulja	60
3.3. Gasna hromatografija-masena spektrometrija (GC-MS)	60
3.4. Gasna hromatografija (GC)	69
3.5. Identifikacija komponenata etarskih ulja	69
3.6. Multivarijaciona analiza: metoda analize glavne komponente, aglomerativna hijerarhijska klaster analiza i diskriminaciona analiza	69
4. Rezultati i diskusija	71
4.1. Isparlivi konstituenti etarskih ulja taksona korišćenih u svrhu izrade doktorske disertacije	72
4.2. Statistička analiza (AHC, PCA, DA) sastava (relativne zastupljenosti sastojaka) etarskih ulja odabralih vrsta familija Asteraceae, Apiaceae, Cyperaceae i Lamiaceae	83
4.2.1. Statistička analiza originalnih varijabli	83
4.2.1.1. Sve komponente identifikovane u uljima	83
4.2.1.2. Komponente identifikovane u uljima sa relativnim procentom ≥ 1	97
4.2.1.3. Komponente identifikovane u uljima sa relativnim procentom ≥ 5	100
4.2.1.4. Komponente identifikovane u uljima sa relativnim procentom ≥ 10	103
4.2.1.5. Komponente identifikovane u uljima sa relativnim procentom ≥ 20	106
4.2.2. Statistička analiza reklassifikovanih komponenata ulja - transformisane varijable	109
4.2.2.1. Komponente ulja klasifikovane prema najopštijem tipu sekundarnog metabolizma	109
4.2.2.2. Komponente ulja klasifikovane prema tipu sekundarnih metabolita	112
4.2.2.3. Komponente ulja klasifikovane prema pripadnosti monoterpenskom strukturnom tipu	115
4.2.2.4. Komponente ulja- monoterpenski derivati klasifikovani prema položaju oksigenacije	118

4.2.2.5. Komponente ulja klasifikovane prema pripadnosti seskviterpenskom struktturnom tipu	122
4.2.2.6. Komponente ulja klasifikovane prema pripadnosti biogenetski srodnim seskviterpenskim tipovima	125
4.2.2.7. Fluks (pod)klasa terpenoidnog metabolizma - transformisane varijable	128
4.3. Statistička analiza sastava etarskih ulja biljnih vrsta predstavnika jedne familije	137
4.3.1. Familija Apiaceae	137
4.3.1.1. Originalne varijable sa relativnom procentualnom zastupljenosti ≥ 1%	137
4.3.1.2. Transformisane varijable- monoterpenski strukturni tipovi	141
4.3.1.3. Transformisane varijable- seskviterpenski strukturni tipovi	144
4.3.1.4. Transformisane varijable- isparljivi metaboliti svedeni na klase	148
4.3.2. Familija Asteraceae	149
4.3.2.1. Originalne varijable sa relativnom procentualnom zastupljenosti ≥ 1%	149
4.3.2.2. Transformisane varijable- monoterpenski strukturni tipovi	155
4.3.2.3. Transformisane varijable- seskviterpenski strukturni tipovi	158
4.3.2.4. Transformisane varijable- isparljivi metaboliti svedeni na klase	161
4.3.3. Familija Lamiaceae	163
4.3.3.1. Originalne varijable sa relativnom procentualnom zastupljenosti ≥ 1%	163
4.3.3.2. Transformisane varijable- monoterpenski strukturni tipovi	168
4.3.3.3. Transformisane varijable- seskviterpenski strukturni tipovi	172
4.3.3.4. Transformisane varijable- isparljivi metaboliti svedeni na klase	176
5. Zaključak	181
6. Summary	185
7. Literatura	189
8. Biografija sa bibliografijom	207
9. Prilozi 1-6	210

1. Uvod i ciljevi

Sistematika i filogenija biljaka zasniva se na tradicionalističkom pristupu koji na makroskopskom i mikroskopskom nivou proučava i upoređuje morfološke karaktere. Jedan od glavnih ciljeva sistematike biljaka je uspostavljanje filogenetskog sistema klasifikacije koji će oslikavati priorodne odnose između svih poznatih biljnih vrsta. Međutim, ovaj postavljeni zadatak nije nimalo lak, naročito ako se uzme u obzir veliki broj različitih sistema klasifikacije od kojih su mnogi nastali samo u poslednjih pedeset godina (Hutchinson, 1959, 1973; Takhtajan, 1959, 1969, 1980; Cronquist, 1968, 1981; Dahlgren, 1980; Thorne, 1983, 1992). Suočeni sa nedostatkom fosilnih dokaza, morfološki karakteri upotpunjeni sa raspoloživim znanjem ostalih naučnih disciplina: anatomije biljaka, palinologije, embriologije, hemije i biohemije, korišćeni su da bi se sagledala i razumela prirodna veza i odnosi između decentnih i recentnih taksona. Veliki „korak napred“ u razumevanju filogenetskih odnosa koji postoje u okviru biljnih familija dala je Hegnauer-ova „Chemotaxonomie der Pflanzen“. U opsežnom radu (1962-1973, revidirana 1986) Hegnauer je pregledom raspoložive literature o distribuciji sekundarnih i primarnih metabolita (rezervnih polisaharida) u okviru biljnog carstva, dao svoje viđenje filogenetskih odnosa koje je bazirao na hemijskim profilima (Chemotaxonomiche Betrachtungen). Prvi put objavljeni, njegovi stavovi i objašnjenja slovili su za kontroverzu. Na primer, veliki sistematičar Cronquist (1980) iskazao je suštinsko neslaganje sa Hegnauer-ovim mišljenjem da se Asteraceae i Apiaceae mogu dovesti u blisku („srodnicičku“) vezu na osnovu činjenice da imaju zajedničke hemijske karaktere (prisustvo poliacetilena i seskviterpenskih laktona, i nepostojanje iridoida): „Ne mogu se složiti sa predlogom...o povezivanju Asteraceae i Apiaceae samo na osnovu stepena sličnosti sekundarnih metabolita koji se u njima javljaju, imajući u vidu mnoštvo drugih karaktera koji ih čine različitim.“ Međutim, Hegnauer-ov stav je kasnije potvrđen dokazima, i priznat od strane drugih sistematičara koji su svoje sisteme bazirali jednim delom oslanjajući se na hemijske karaktere (Dahlgren, 1975; Dahlgren et al., 1981, Thorne, 1981).

U novije vreme se pojavljuje sve više radova koji se bave taksonomski orijentisanim pregledom sekundarnih metabolita. Primena podataka do kojih se došlo hemijskim analizama biljaka u pokušajima da se razreše problemi koji postoje u botanici doživljava ekspanziju, a hemotaksonomija (sin. hemosistematska, mikromolekularna sistematska) predstavlja uvreženu i prihvaćenu naučnu disciplinu. Posebno se povećava interes istraživanja sekundarnih metabolita sa ciljem da se, eventualno, rasvetle filogenetski odnosi unutar određene grupe. Praćenje filogenije neke srodničke grupe biljnih organizama na osnovu profila određene klase sekundarnih metabolita je poseban izazov za sistematičara, a ovakvi podaci se dalje upoređuju sa „vežećim“ klasifikacijama srodničke grupe konstruisane na osnovu uporedno-morfoloških podataka. Kako srodne grupe često produkuju slične sekundarne metabolite, njihovo prisustvo ili odsustvo može biti uzeto u obzir da bi se sagledalo zajedničko poreklo (uočavaju zajednički predci) ili srodnost taksona. Iako je potencijalna primena i značaj sekundarnih metabolita u taksonomiji bio uočen još pre 200 godina (Abbott, 1896) sa njihovom praktičnom primenom počelo je tokom šezdesetih godina XX veka. Hemotaksonomija je imala značajan uticaj na sistematsku, a razvijeni novi (ili skorašnji) sistemi klasifikacije su uzimali u obzir i zastupljenost sekundarnih metabolita kao jedan od relevantnih faktora pri donošenju konačne odluke o pripadnosti taksona taksonomskim kategorijama. Tako je npr. Dahlgren konstruisao okvir koji je predstavljao sistematsku analizu distribucione šeme sekundarnih metabolita i filogenetskog sistema klasifikacije u Angiospermama. Rezultati ovakvih analiza istovremeno su predstavljali pravo otkrovenje, ali i predstavljali problem naučnicima hemotaksonomima jer je jasan i nedvosmislen doprinos sekundarnih metabolita nekoj od taksonomskih kategorija bio retkost. Ispostavilo se da je prisustvo čak i strukturno specifičnih aleohemikalija nespecifično, i da se simultano javljaju u mnogim familijama biljnog carstva koje nisu srodne. Harborn i Turner (1984) su dali opsežan komentar o prednostima i nedostacima primene hemijskih karaktera u biljnoj sistematici. Impresivna je lista u kojoj navode prednosti primene, gde su preciznost interpretacije (uz minimalan, takođe nepostojeci upliv ličnih predrasuda), nezavisnost od tradicionalnih morfoloških karaktera, dobijenje jasne razlike čak i na samom početku ontogeneze (gde klasična taksonomija zbog nerazvijenosti morfometrijskih karaktera ne može da daje precizan sud), definisanost i nedvosmislenost sa stanovišta genetske i biogenetske ekspresije, pri čemu se najveći doprinos ogleda

u proučavanju hibrida i introgresije¹. Međutim, takođe su istakli da je fenotip, pre nego genotip bila ključna tačka tokom selektivnih izmena, i u tom smislu u sistematici biljaka daju prednost hemijskim karakterima nad morfološkim (po navedenim autorima manje pouzdanim i manje primenljivim).

Uporedno sa razvojem hemotaksonomije ili mikromolekularne sistematike koja za taksonomske karaktere koristi „mala“ organska jedinjenja (uglavnom proizvode sekundarnog metabolizma biljaka), razvijala se i makromolekularna sistematika ili molekularna sistematika, koja koristi osobine „velikih“ biomolekula npr. proteina i DNK. Tokom poslednje decenije značajan napredak molekularnih tehnika analize, npr. amplifikacija DNK fragmenata i otkriće plastidnog gena *rbcL*, kada velike subjedinice ribulozo-1,5-bifosfatne karboksilaze/oksigenaze (RuBisCO), omogućilo je proučavanje viših nivoa taksonomske hierarhije (Palmer et al., 1988). U svakom od izloženih slučajeva, „dobre“ (stabilne) karaktere pojedinačne discipline (mikro- i makromolekularne sistematike) treba uzeti u obzir ne bi li se dobila što kompletnej i jasnija slika koja će biti od koristi za proučavanje filogenije biljaka. Na nižim nivoima taksonomske hijerarhije npr. na nivou roda, gde za tumačenje odnosa nije moguće uključiti „idealni“ molekularni karakter (*rbcL* sekvencu), sekundarni metaboliti mogu biti jednakoznačjni (npr. flavonoidi: Upson, 1997; de Kok, 1997). Na nivou roda broj hemijskih karaktera koji se mogu uključiti u cilju poređenja i tumačenja filogenetskih odnosa je znatno veći. U uvodu „Chemotaxonomie der Pflanzen“ Hegenauer (1962) iskazuje nadu da će hemija moći da daje doprinos krajnjem cilju sistematike biljaka, tj. da daje doprinos stvaranju prirodnog sistema. Do danas je hemotaksonomija u najširem smislu te reči, koristeći i mikro i makromolekule doprinela i nastavlja da doprinosi tom cilju.

Poteškoću prilikom korišćenja hemijskih karaktera za tumačenje odnosa između viših sistema klasifikacije, poput familija, redova i sistema viših od redova svakako predstavlja činjenica da je svega nekoliko klase jedinjenja široko rasprostranjeno u biljkama, tako da se suočavamo sa manjkom karaktera na osnovu kojih se može vršiti poređenje. Izuzetak čine flavonoidi koji se javljaju u svim vaskularnim biljkama, ali kod kojih je uočena pojava hemijske konvergencije², tj. isti tip strukture se javlja i u grupama koje nisu srodne, tako da se prisustvo/odsustvo određenih tipova flavonoida ne može uzeti kao karakter na osnovu koga se može konstruisati filogenetsko stablo viših taksona. Međutim, u nekim slučajevima se pomenuta klasa jedinjenja pokazala kao koristan hemotaksonomski marker za klasifikaciju na nivou familije(a), i iznad nivoa familije(a) (na primer, 6- ili 8-hidroksilacija flavona (Harborne i Williams, 1971; Tomas-Barberan et al., 1988) ili gubitak kiseonika u položajima 5- ili 7- (Young, 1981)). Flavonoidi se inače koriste kao stabilni hemotaksonomski markeri hijerarhijski nižih taksona: u okviru familije, roda i vrste. Primeri sličnih jedinjenja su betalaini, glukozinolati, elaginska kiselina i elagitanini, poliacetileni, antrahinoni, seskviterpenski laktoni, različiti tipovi alkaloida, cijanogeni glikozidi i iridoidi (Dahlgren et al., 1981). Hegenauer (1964) je bio prvi autor koji je uočio i istakao hemotaksonomsku važnost iridoida. Zahvaljujući njegovom radu i insistiranju na rezultatima u istraživanjima ovog tipa, iridoidi predstavljaju najtemeljnije proučenu klasu sekundarnih metabolita u biljnom carstvu (njihovo prisustvo je ograničeno na Asteridae s.l. i na većinu simpetalnih familija).

Da bi se sagledala povezanost u produkciji hemijskih jedinjenja (sekundarnih metabolita) u okviru hijerarhijski nižih taksona npr. familije, nije dovoljno nasumično odabrati jednu ili dve vrste koje pripadaju jednoj familiji jer se ne bi dobila slika koja predstavlja prave odnose. Na primer, da bi predstavili familiju Lamiaceae, pogrešno bi bilo odabrati samo predstavnike subfamilije Nepetoideae. Predstavnici ove stabilne grupe dramatično su izmenili hemizam. Iridoidi su zamenjeni etarskim uljima, koja sadrže uglavnom mono i seskviterpenoide, dok su verbaskozidi (prisutni kod predaka i kod ostalih subfamilija Lamiaceae) zamenjeni drugaćijim konjugatima kafeične kiseline, rozmarinskom kiselinom. Činjenica da navedeni hemijski karakteri nisu prikladni za postavljanje odnosa između

¹ Hibridizacija u kojoj su dominantni karakteri jedne od roditeljskih vrsta.

² Hemijska konvergencija predstavlja sposobnost biljaka da sintetišu istu vrstu jedinjenja bez obzira na stepen srodnosti koji postoji između posmatranih vrsta. Jedini način da se utvrdi da li prisustvo izvesn(e)ih komponent(e)i oslikava stepen srodnosti ili je slučaj hemijske konvergencije između posmatranih taksona je korelacija uočenih hemijskih osobina sa osobinama dobijenim na osnovu podataka iz drugih naučnih disciplina (embriološkim, morfološkim karakterima i dr.)

familija, ne znači nužno da su i bez taksonomske vrednosti. Naprotiv, oni mogu biti od taksonomskog značaja za niže nivoje taksonomske hijerarhije. Na primer, jedinjenja subfamilije Nepetoideae su idealna za razlikovanje na nivou subfamilija (odvaja Nepetoideae od ostalih subfamilija familije Lamiaceae).

Od presudne važnosti za hemičara koji pristupa taksonomskom problemu koristeći mikromolekularne podatke-jedinjenja sekundarnog metabolizma (osim prave identifikacije) je formiranje validne baze podataka (imput: sekundarni metaboliti) i u odabiru prikladne statističke metode za obradu unetih podataka. Dosadašnje hemotaksonomske studije su se uglavnom bazirale na računanju hemijskih indeksa koji odražavaju stepen oksidacije identifikovanih/izolovanih jedinjenja kao i strukturnih varijacija u okviru posmatranih hemijskih vrsta. Broj izolovanih molekula, ili evidentiranje prisustva određene strukture ili klase jedinjenja (brojčani podatak) takođe se koristio da bi se sagledao stepen sličnosti između „grupe“ posmatranih biljaka. Jedan od prvih radova koji je primenio statistički nači obrade na „setu“ viših biljaka ispitivao je sadržaj i prisustvo flavonoida unutar familije Saxifragaceae (Jay et al., 1970). Literaturnom pretragom došlo se do podataka da su multivarijantne statističke metode analize kod biljaka primenjivane da bi se povezali morfološki karakteri rodova u okviru familije, ali i na nivou hijerarhijski nižih taksonomske kategorije (rodova i vrsta), dok je primena ovih metoda na isparljive sekundarne metabolite (mikromolekularne podatke) ograničena. U opsežnoj studiji koja se bavi pregledom statističkih metoda koje se mogu naći u softverskim paketima koji se primenjuju u hemotaksonomiji Vogt (1987) daje detaljno objašnjenje statističkih metoda za obradu podataka proisteklih iz hemijske analize(a) i tvrdi da mikromolekuli (sekundarni metaboliti) mogu biti od pomoći pri uspostavljanju „veze između hemijske ekspresije (biohemije) unutar jedinke i nasleđa (genetike), ekoloških, geografskih i faktora sredine“.

Terpenoidi predstavljaju najobimniju klasu prirodnih proizvoda i jedinjenja od izuzetne važnosti u ostvarivanju biokomunikacionih, regulatornih i ekoloških funkcija bilo na nivou jedinke ili na nivou čitave zajednice (Harrewijn et al., 2001). Hemotaksonomija daje još jedan razlog za proučavanje ove klase biljnih jedinjenja, a fitohemijski pregled omogućava da se preko prirodnih proizvoda sagleda evolutivna i filogenetska veza taksona u carstvu Vegetalia (biljka). Uprkos velikom ekonomskom značaju terpenoida i njihovim mnogobrojnim važnim funkcijama, malo se zna o metabolizmu terpena i o mehanizmima regulacije u biljkama (Mc Garvey i Croteau, 1995). Više je razloga koji doprinose navedenim činjenicama. Najveći problem predstavlja ogroman broj terpenoidnih struktura. Samo jedna biljna vrsta može da metaboliše različite tipove terpenoidnih molekula (od C₅ do C₄₀) u zavisnosti od genetske osnove, vegetativne faze i staništa koje naseljava, kao odgovor na najrazličitije uslove sredine tokom postojanja. Pošto svi molekuli terpenoidne građe imaju isto biosintetsko poreklo (nastaju iz dva biosintetska prekursora: IPP i DMAPP), kvalitativno modelovanje metabolizma (biosinteze) ne deluje previše zahtevno. Međutim, ovakvi pokušaji nisu ni izbliza tako jednostavnii: u mnogim reakcijama učestvuju sekundarni biosintetski prekursori, mnoge strukture nastaju uz premeštanja osnovnih skeletnih tipova, a sa stanovišta molekularne genetike podaci koji bi pomogli razumevanju kontrole metabolizma na nivou ćelije, enzima koji učestvuju u reakcijama, transkript sekvenci ili segmenata DNA, još uvek nisu dostupni. Kao nužnost se nameće pokušaj bliže karakterizacije uslovljenosti mehanizma regulacije ne bi li se ustanovila pravilnost u produkciji ovih često jako komplikovanih struktura.

U skorije vreme sve je veći broj radova (Lloni et al. 2003) u kojima se vrši analiza dobijenih i dostupnih podataka na bazi Principal Component Analysis (PCA) i Agglomerative Hierarchical Clustering (AHC), a na osnovu rezultata dobijenih primenom statistike razmatraju se evolutivni aspekti i srodnost biljnih vrsta. Dosadašnja istraživanja ovakvog tipa baziraju se na ispitivanju biljnih vrsta u okviru istog roda, više rodova u okviru iste familije, a kao metabolički fingerprint korišćene su najrazličitije komponente biljaka: alkani (Maffei et al., 1997; Skorupa et al., 1998), masne kiseline (Mongrand et al., 2005), komponente etarskih ulja (Radulović et al., 2007b; Jurgens and Dotterl, 2004). Primenom statističkih metoda jasno se odvajaju grane (klade) na kojima leže isti, a u zavisnosti od blizine grana i tumačenjem korelacionih odnosa mogli bi se povezati srodnici metabolički putevi. Primena metode na odabranom uzorku bi mogla da dâ ili da opovrgne pretpostavku o stepenu povezanosti metaboličkih procesa

biosinteze terpenoida, ali i drugih klasa isparljivih jedinjenja (sadržanih u etarskim uljima) između biljaka u okviru jednog roda, rodoa u okviru familije, različitih familija u okviru biljnog carstva poređenjem npr. kvantitativnog i kvalitativnog odnosa terpenoida u zavisnosti od: broja izoprenskih jedinica koje ih izgrađuju, tipa strukture, stepena oksigenacije i sl. Dobijeni rezultati bi ujedno pokazali smisao korišćenja statističkih analiza u svrhu kvalitativnog predviđanja toka biosinteze terpenoida, a mogli bi da posluže i kao smernica za dalja istraživanja (naročito za istraživanja koja bi se bazirala na genetskom nivou).

Mogli bismo da dobijemo različita tumačenja u zavisnosti od načina postavke problema (tj. u zavisnosti od odabira varijabli):

1. Da li biosinteza molekula terpenoidne strukture ima isti/srođan metabolički put na nivou odabranih familija biljnog carstva, ili je to slučaj za biljne vrste u okviru jedne familije.
2. Da li postoji pravilnost u produkciji skeletnih tipova, odnosno da li prisustvo (biosinteza) jednog metabolita uslovjava biosintezu drugog metabolita terpenoidne strukture.
3. Da li je odnos monoterpenoidnih i/ili seskviterpenoidnih komponenata u sumi konstantan i nepromenljiv ili međusobno uslovljen.
4. Da li pojedini strukturni tipovi kvantitativno koreliraju.
5. Da li se pojedine komponente mogu postaviti (ili su sa pravom izabrane) za hemotaksonomske markere koji opredeljuju pripadnost familiji/rodu ili drugačijoj taksonomskoj kategoriji.
6. Uočavanje veze između komponenata koje nisu biosintetske, već su uslovljene interakcijom enzimskog sistema ili nastaju kao artefakti inherentni analitičkoj metodi i/ili metodi izolovanja.

U cilju povezivanja biosintetskih puteva jedinjenja terpenoidne strukture radi pokušaja generalizacije i definisanja univerzalnih metaboličkih prekursora kod biljaka na nivou različitih familija, kao prvog pokušaja kvalitativnog modelovanja metabolizama, definisani su sledeći ciljevi ovog rada:

1. Izolovanje i analiza sastava etarskih ulja biljaka. Odabrani taksoni čine predstavnike najbogatijih familija biljnog carstva u flori Srbije i Evrope:

Asteraceae

Doronicum austriacum Jacq. subsp. *giganteum* (Griseb.) Stoj. et. Stef.,
Achillea tanacetifolia All. non Mill. subsp. *lanata* (Spreng.) Velen.

Apiaceae

Berula erecta (Hudson) Coville subsp. *erecta*,

Lamiaceae

Stachys recta subsp. *baldaccii* (K. Maly) Hayek var. *chrysophaea* Pančić

Cyperaceae

Cyperus glomeratus L.

2. Formiranje baze podataka (bazirane na literaturno dostupnim informacijama) koja će sadržati elemente neophodne za statističku obradu.
3. Klasifikacija podataka u okviru baze (izvršena je na osnovu komponenata koje su identifikovane u etarskom ulju biljaka odabranih za predstavnice najbrojnijih familija jednako, bez obzira na stepen srodnosti) prema: zastupljenosti glavnih komponenata, učestalosti javljanja skeletnog tipa, stepena oksigenacije, broja inkorporiranih izoprenskih jedinica. Pronalaženje optimalnog broja i identiteta opservacija u odnosu na vrednosti varijabli.
4. Validacija prethodno okarakterisanih hemotaksonomskih markera. Uočavanje potencijanih biogenetskih karakteristika.

Predviđena ispitivanja sprovedena su korišćenjem sledećih metoda:

Izolovanje etarskih ulja iz biljnog materijala: hidro-destilacija po metodi Clevenger-a.

Razdvajanje i analiza: gasna hromatografija (GC), kombinacija metoda gasna hromatografija - masena spektrometrija (GC-MS).

Statistička obrada podataka: komparativna analiza komponenata etarskih ulja biljaka analizama za statističku obradu podataka: Discriminant analysis (DA), Principal Component Analysis (PCA) i Agglomerative Hierarchical Clustering (AHC).

2. Opšti deo

2.1. Filogenija i sistematika Magnoliophyta

Magnoliophyta ili razdeo cvetnica čini najraznovrsnija grupa viših biljaka (navodi se i do 300000 vrsta). Podeljene su tradicionalno na dve klase: Magnoliopsida (dikotile) i Liliopsida (monokotile). Na osnovu Takhtajan-ovog sistema klasifikacije³ klasa Magnoliopsida podeljena je na 11 podklasa, 55 superredova, 175 redova i 458 familija. Klasa Liliopsida podeljen je na 6 podklasa, 16 superedova, 57 redova, 131 familiju.

1. Cyperaceae A. J. de Jussieu (razdeo Magnoliophyta, klasa Liliopsida, podkласа Commelinidae, nadred Juncanae, red Cyperales, familija Cyperaceae) je familija biljaka cvetnica- monokotila koja broji 109 rodova u okviru kojih je navedeno 5500 vrsta. Takhtajan (2009) predlaže sistem klasifikacije od tri podfamilije:

1a. MAPANIOIDEAE. *Scirpodendron, Diplasia, Hypolytrum, Mapania, Exocarya, Lepironia, Chrysitrix*, etc.

1b. CYPEROIDEAE. *Dulichium, Scirpus, Ficinia, Ascopis, Eleocharis, Fimbristylis, Cyperus, Cladium, Lepidosperma, Tricostularia, Machaerina, Mesomelaena, Gymnoschoenus, Cyathochaeta, Tetraria, Caustis, Evandra, Gahnia, Reedia, Arthrostylis, Schoenus, Oreobolus, Carpha, Rhynchospora, Scleria, Lagenocarpus, Coleochloa, Trilepis*, etc.

1c. CARICOIDEAE. *Schoenoxiphium, Uncinia, Kobresia, Carex, Cymophyllum*.

2. Apiaceae Lindley (Umbelliferae A. J. de Jussieu; razdeo Magnoliophyta, klasa Magnoliopsida, podkласа Cornidae, nadred Aralianaе, red Araliales, familija Apiaceae) familija ima oko 455 rodova u okviru kojih se navodi oko 3750 vrsta. Biljke ovog roda se koriste kao hrana, lek, otrov, neke su izrazito aromatične. U srednjem sloju perikarpa- mezokarpa, nalaze se specijalizovane sekretorne strukture- kanali u kojima se vrši akumulacija i produkcija etarskog ulja (vittae). Većina biljaka ove familije ima unutrašnje rezervoare sa etarskim uljima, kumarinima i furanokumarinima. Podela familije Apiaceae na dve podfamilije i tribuse preuzeta je iz Takhtajan-ovog sistema klasifikacije (2009).

2a. SANICULOIDEAE. SANICULEAE: *Sanicula, Hacquetia, Astrantia, Actinolema, Alepidea, Eryngium*; LAGOECIEAE: *Lagoecia, Petagnaea*.

2b. APIOIDEAE. ECHINOPHOREAE: *Echinophora, Anisoscidiump, Dicycophora, Pycnocycla, Thecocarpus, Ergocarpon*; SCANDICEAE: *Physocaulis, Chaerophyllum, Grammosciadium, Anthriscus, Scandix, Krasnovia*, etc.; CAUCALIDEAE: *Astrodaucus, Caucalis, Daucus, Exoacantha, Lisaea, Orlaya, Torilis, Turgenia, Geocarium*, etc.; CORIANDREAE: *Schrenkia, Coriandrum, Bifora, Kosopoljanskxa, Fuernrohria*, etc.; SMYRNIEAE: *Scaligeria, Smyrnium, Oreomyrrhis, Smyrniopsis, Physospermum, Conium, Tauschia, Arracacia, Pleurospermum, Lecokia, Trachydium, Eleutherospermum, Cahris, Prangos*; HOHENACKERTEAE: *Hohenackeria*; PYRAMIDOPTERAEAE: *Pyramidoptera, Cnidium*; APIEAE: *Bupleurum, Trinia, Szovitsia, Aphanopleura, Froriepia, Apium, Petroselinum, Cicuta, Trachyspermum, ?Kadenia, Cryptotaenia, Ammi, Falcaria, Carum, Bunium, Chamaesdodium, Conopodium, Pimpinella, Aegopodium, Sium, Crithmum, Seseli, Oenanthe, Aethusa, Athamanta, Foeniculum, Ligisticum, Libanotis, Berula, Cuminum*, etc.; ANGELICEAE: *Angelica, Agasyllis, Chymsydia*, etc.; PEUCEDANEAE: *Myrrhidendron, Diplotaenia, Johrenia, Cymbocarpum, Ferula, Ferulago, Dorema, Opopanax, Peucedanum, Anethum*, etc.; TORDYLIEAE: *Pastinaca, Heracleum, Tordylium, Malabaila, Stenotaenia, Zosima*, etc.; LASERPITIEAE: *Laserpitium, Polylophium, Thapsia, Elaeoselinum, Laser*, etc.

3. Asteraceae Martinov (Compositeae Giseke; razdeo Magnoliophyta, klasa Magnoliopsida, podkласа Asteridae, nadred Asterae, red Asterales, familija Asteraceae) je najveća familija vaskularnih biljaka koja broji preko 1620 rodova, i više od 23600 vrsta. Kod predstavnika ove familije prisutne su spoljašnje sekretorne strukture-

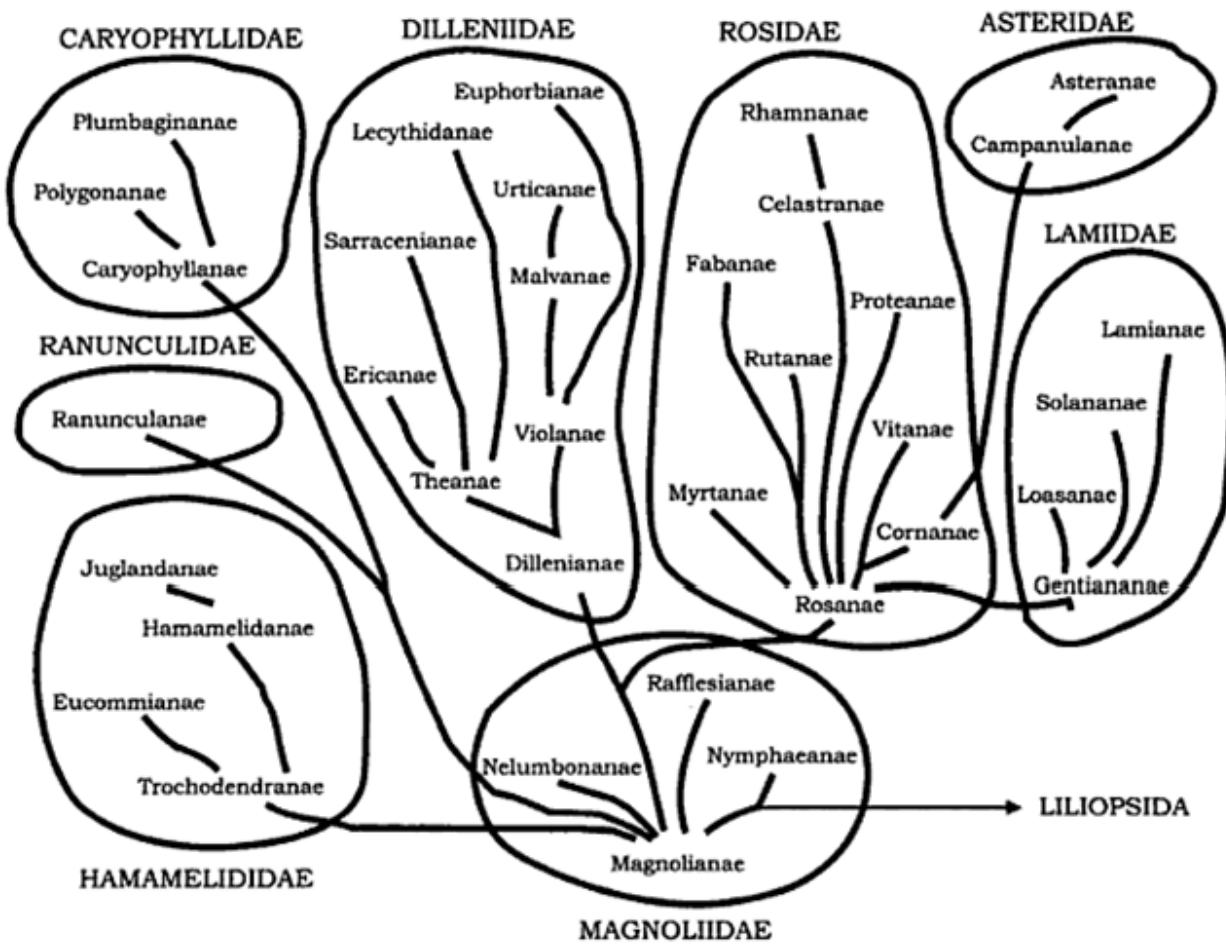
³ Savremen sistem koji se oslanja prvenstveno na filogenetske odnose, ali koristi i znanja ostalih naučnih disciplina: morfologije, anatomije, embriologije, fitohemijе. Kao i ostali filogenetski sistemi klasifikacije prepostavljene veze između različitih podklasa i nadredova su indikovane na dijagramu- filogramu. Veličina svakog predstavljenog "mehura" odgovara relativnoj veličini svake grupe, a način na koji se iz "mehurova" odvajaju grane filogenetsku vezu, dok visina prikaza mehura predstavlja stupanj određene taksonomske kategorije u evoluciji- stepen apomorfnosti

žlezdane dlake. Klasifikaciju familije prvi je predložio Cassini (1819a,b) grupišući rodove u devetnaest tribusa. Bentham (1873) je revidirao Cassini-jevu klasifikaciju smanjivši broj tribusa na trinaest. Njegov koncept je još uvek u upotrebi. Podelu familije na dve podfamilije Cichorioideae i Asteroideae (više od 70% vrsta familije Asteraceae je svrstano u ovu podfamiliju) izvršio je Clarquist (1976), oslanjajući se na morfološke parametre. Podela familije preuzeta je iz najnovije taksonomske studije (Takhtajan, 2009):

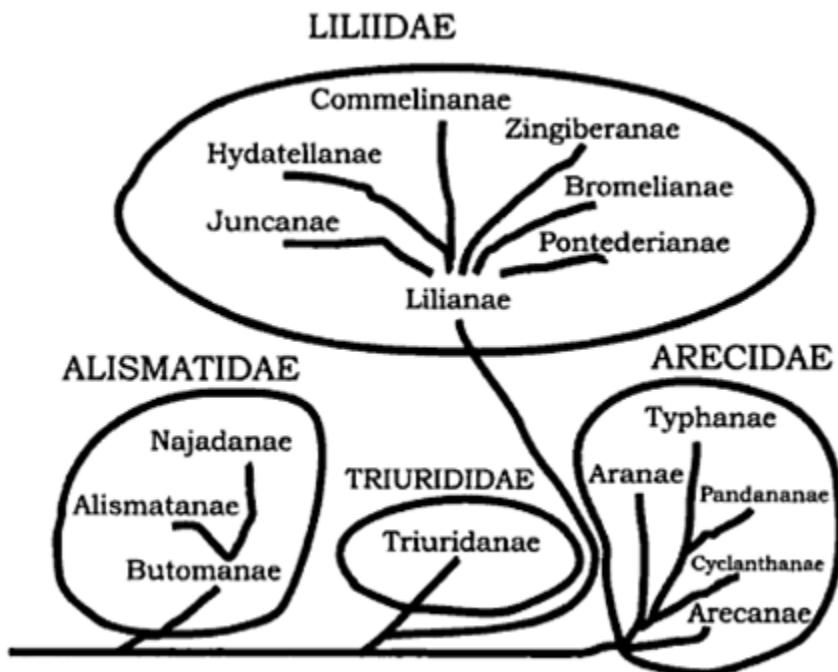
3a. CICHORIOIDEAE (Lactucoideae). BARNADESIEAE: *Dasyphyllum*, *Barnadesia*, *Chuquiraga*, etc.; MUTISIEAE: *Wunderlichia*, *Ainsliaea*, *Gochnatia*, *Dicoma*, *Stenopadus*, *Stiftia*, *Gerbera*, *Mutisia*, *Jungia*, *Nassauvia*, *Trixis*, etc.; ECHINOPEAE: *Echinops*, *Acantholepis*; CARLINEAE: *Atractylodes*, *Amphoricarpos*, *Cardopatiutm*, *Thevenotia*, *Xeranthemum*, *Chardinia*, *Staehelina*, *Carlina*, *Atractylis*, etc.; CARDUEAE-CARDUINAE: *Arctium*, *Cousinia*, *Onopordum*, *Saussurea*, *Jurinea*, *Carduus*, *Cirsium*, *Silybum*, *Cynara*, *Ptilostemon*, *Lamyropsis*, *Alfredia*, *Olgaea*, *Galactites*, *Picnomon*, etc.; CARDUEAE-CENTAUREINEAE: *Serratula*, *Rhaponticum*, *Leuzea*, *Tricholepis*, *Acroptilon*, *Callicephalus*, *Centaurea*, *Centaurodendron*, *Chartolepis*, *Stizophorus*, *Zoegea*, *Cnicus*, *Carthamus*, *Carduncellus*, *Amberboa*, *Oligochaeta*, *Volutaria*, *Crupina*, etc.; VERNONIEAE: *Vernonia*, *Piptocarpha*, *Stokesia*, *Lychnophora*, *Elephantopus*, etc.; LIABAEAE: *Munnozia*, *Chrysactinium*, *Liabum*, *Oligactis*, etc.; ARTOCTOTEAE: *Arctotis*, *Berkheya*, *Gorteria*, *Gazania*, *Cullumia*, *Hirpicium*, etc.; EREMOTHAMNEAE: *Eremothamnus*, *Hoplophyllum*; GUNDELIEAE: *Gundelia*; CICHORIEAE (LACTUCEAE): *Scolymus*, *Cichorium*, *Tolpis*, *Aroseris*, *Andryala*, *Hieracium*, *Catananche*, *Krigia*, *Malacothrix*, *Stephanomeria*, *Hyoseris*, *Hypochaeris*, *Leontodon*, *Picris*, *Urospermum*, *Hedypnois*, *Rhagadiolus*, *Scorzonera*, *Epilasia*, *Tragopogon*, *Koelpinia*, *Dubyaea*, *Soroseris*, *Prenanthes*, *Lactuca*, *Stęporhamphus*, *Scariola*, *Cephalorrhynchus*, *Mycelis*, *Cicerbita*, *Lapsana*, *Crepis*, *Ixeris*, *Youngia*, *Taraxacum*, *Chondrillay*, *Heteracia*, *Launaea*, *Reichardia*, *Sonchus*, etc.

3b. ASTEROIDEAE. INULEAE: *Inula*, *Pulicaria*, *Blumea*, *Nanothamnus*, *Jasonia*, *Pegolettia*, *Anisopappus*, *Nauplius*, *Telekia*, *Bupthalmum*, *Carpesium*, *Amblyocarpum*, etc.; PLUCHEAE: *Pluchea*, *Laggera*, *Nicolasia*, *Pterocaulon*, *Epaltes*, *Blumeopsis*, *Adelostigma*, *Karelinia*, *Streptoglossa*, *Stenachaenium*, *Cylindrocline*, etc.; GNAPHALIEAE: *Phagnalon*, *Athrixia*, *Filago*, *Micropus*, *Evax*, *Bombycilaena*, *Cymbolaena*, *Lucilia*, *Metalasia*, *Relhania*, *Loricaria*, *Cassinia*, *Helichrysum*, *Ifloga*, *Lasiopogon*, *Gnaphalium*, *Antennaria*, *Leontopodium*, *Angianthus*, etc.; ASTEREAE: *Grangea*, *Chrysopsis*, *Engleria*, *Grindelia*, *Gutierrezia*, *Solidago*, *Haplopappus*, *Chrysothamnus*, *Pteronia*, *Dichrocephala*, *Bellis*, *Myriactis*, *Calotis*, *Callistephus*, *Aster*, *Erigeron*, *Lachnophyllum*, *Psychrogeton*, *Melanodendron*, *Commidendrum*, *Diplostephium*, *Olearia*, *Felicia*, *Microglossa*, *Conyza*, *Nolletia*, *Chrysocoma*, *Baccharist* etc.; ANTHEMOIDEAE: *Santolina*, *Anthemis*, *Achillea*, *Chamaemelum*, *Matricaria*, *Chamomilla*, *Cladanthus*, *Anacyclus*, *Chrysanthemum*, *Tanacetum*, *Microcephala*, *Tridactyla*, *Cancrinia*, *Lepidolopha*, *Leucanthemum*, *Pentzia*, *Cotula*, *Soliva*, *Artemisia*, *Lasiospermum*, *Eriocephalus*, *Argyranthemum*, *Otanthus*, etc.; URSINIEAE: *Ursinia*; SENECLIONEAE: *Ligularia*, *Farfugium*, *Doronicum*, *Tussilago*, *Petasites*, *Adenostyles*, *Cacalia*, *Dendrocacalia*, *Paragynoxys*, *Tetradymia*, *Robinsonia*, *Brachyglossis*, *Werneria*, *Gynoxys*, *Cineraria*, *Gynura*, *Crassocephalum*, *Senecio*, *Emilia*, *Othonna*, *Lopholaena*, *Kleinia*, *Euryops*, *Erechtites*, etc.; CAENDULEAE: *Dimorphotheca*, *Osteospermum*, *Oligocarpus*, *Tripteris*, *Calendula*, *Gibbaria*, *Chrysanthemoides*, *Garuleum*, etc.; HELENIEAE: *Blepharispermum*, *Arnica*, *Bahia*, *Flaveria*, *Hymenopappus*, *Gaillardia*, *Helenium*, *Hymenoxys*, etc.; TAGETEAE: *Dyssodia*, *Tagetes*, *Pectis*, *Porophyllum*, etc.; COREOPSIDEAE: *Bidens*, *Chrysanthellum*, *Coreopsis*, *Cosmos*, *Dahlia*, *Fitchia*, etc.; HELIANTHEAE: *Echinacea*, *Rudbeckia*, *Zinnia*, *Verbesina*, *Wedelia*, *Helianthus*, *Simsia*, *Galinsoga*, *Tridax*, *Melampodium*, *Sigesbeckia*, *Silphium*, *Ambrosia*, *Iva*, *Parthenium*, *Xanthium* etc.; EUPATORIEAE: *Adenostemma*, *Eupatorium*, *Trichogonia*, *Campuloclinium*, *Ayapana*, *Critonia*, *Koanophyllum*, *Chromolaena*, *Bartlettina*, *Neomirande*, *Sympyopappus*, *Ageratum*, *Stevia*, *Brickellia*, *Helogyne*, *Liatris*, *Fleischmannia*, *Micania*, *Ageratina*, etc.

4. Lamiaceae Martinov (Labiatae A. J. de Jussieu; razdeo Magnoliophyta, klasa Magnoliopsida, podklasa Lamiidae, nadred Lamianae, red Lamiales, familija Lamiaceae) je jedna od najvećih familija dikotila. Broji više od 240



Šema 1. Klasifikacioni sistem podklaš i nadredova klase Magnoliopsida (Takhtajan, 2009)



Šema 2. Klasifikacioni sistem podklaš i nadredova klase Liliopsida (Takhtajan, 2009)

rodova koji obuhvataju preko 6900 vrsta. Mnoge biljne vrste familije Lamiaceae su aromatične i sadrže specijalizovane sekretorne strukture (žlezde odgovorne za produkciju etarskog ulja), koje su lokalizovane uglavnom na površini biljke,. Na osnovu morfologije polenovih zrnaca Erdtman (1945) je predložio podelu familije na dve podfamilije: Nepetoideae (polenova zrna dvoćelijska sa 3-4 pore) i Lamioideae (polenova zrna troćelijska sa 6 pora, ređe 8, 10, ili 12 pora). Cantino (1990) je, zaključivši da je podfamilija Nepetoideae monofiletska, u nastavku istraživanja koje se baziralo na utvrđivanju filetskog statusa Lamioideae (proučavani su fitohemijski i mikromorfološki karakteri: stome, glandularni i ne-glandularni trihomii) predložio "prirodniji" sistem klasifikacije familije Lamiaceae podelivši je na osam podfamilija (Cantino 1992a, b; Cantino et al., 1992): Symphorematoideae Briq., Viticoideae Briq., Ajugoideae Kostel., Prostantheroideae Luerss., Scutellarioideae (Dumort.) Caruel, Lamioideae Harley, Nepetoideae (Dumort.) Luerss., i Chloanthroideae. Takhtajan (2009) daje najnoviji priznat sistem klasifikacije biljaka cvetnica. Familiju Lamiaceae deli na sedam podfamilija, praveći razliku i na osnovu hemijskih karaktera.

A. Vrste obično siromašne etarskim uljem. Rozmarinska kiselina nije prisutna. Iridoidni glu(i)kozidi prisutni. Sastav masnih kiselina iz ulja semena biljke umereno nezasićen.

4a. CARYOPTERIDOIDEAE: *Caryopteris*, *Trichostema*, *Clerodendrum* (sa *Kalaharia*), *Cyclonema*, *Faradaya*, *Glossocarya*, *Hosea*, *Huxleya*, *Rubiteucris*, *Karomia*, *Oxera*, *Peronema*, *Petraeovitex*, *Schnabelia*, *Tetraclea*.

4b. AJUGOIDEAE. (i TEUCRIOIDEAE). AJUGEAE: *Garrettia*, *Ajuga*, *Acrymia*, *Cymaria*, *Holocheila*; MONOCHILEAE: *Aegiphila*, *Amazonia*, *Monochilus*, *Amethystea*. TEUCRIAE: *Teucrium*, *Teucridium*, *Spartothamnella*, *Oncinocalyx*.

4c. CHLOANTHOIDEAE. CHLOANTHEAE: *Newcastelia*, *Physopsis*, *Lachnostachys*, *Dicrastylis*, *Mallophora*, *Chloanthes*, *Pityrodia*, *Hemiphora*, *Cyanostegia*; PROSTANTHEREAE: *Hemiandra*, *Hemigenia*, *Microcorys*, *Westringia*, *Prostanthera* (sa *Eichlerago*), *Cryphia*, *Wrixonia*; NESOGENEAE: *Nesogenes*.

4d. WENCHENGIOIDEAE: *Wenchengia*.

4e. SCUTELLARIOIDEAE: *Scutellaria* (sa *Perilomia*), *Salazaria*, *Harlanlewisia*, *Renschia*, *Tinnea*, *Holmskioldia*.

4f. LAMIOIDEAE. PRASIEAE: *Gomphostemma*, *Stenogyne*, *Phyllostegia*, *Prasium*, etc.; POGOSTEMONEAE: *Pogostemon*, *Dysophylla*, *Eusteralis*, *Colebrookea*, *Comanthosphace*, *Leucosceptrum*, *Rostrinucula*, *Anisomeles*; MARRUBIEAE: *Marrubium*, *Lagopsis*, *Sideritis*, etc.; LAMIEAE: *Physostegia*, *Melittis*, *Eremostachys*, *Phlomis*, *Stachyopsis*, *Galeopsis*, *Lamium*, *Leonurus*, *Panzerina*, *Lagochilus*, *Moluccella*, *Otostegia*, *Ballota*, *Metastachydium*, *Stachys*, *Phlomidoschema*, *Chamaesphacos*, *Leonotis*, *Leucas*, *Alafia*, *Wiedmannia*, *Galeobdolon*, etc.

B. Vrste bogate po sadržaju etarskog ulja (terpena). Rozmarinska kiselina prisutna. Iridoidi odsutni. Ulje iz semena biljaka odlikuje se prisustvom jako nezasićenih masnih kiselina.

4g. NEPETOIDEAE. ELSHOLTZIEAE: *Elsholtzia*, *Perilla*, *Perillula*, *Collinsonia* sa *Micheliella*, *Keiskea*, *Mosla*; SATUREIEAE: *Mentha* sa *Preslia*, *Lycopus*, *Hyssopus*, *Pycnanthemum*, *Origanum* sa *Majorana*, *Amaracus*, *Bystropogon*, *Minthostachys*, *Thymus*, *Zataria*, *Monardella*, *Cyclotrichium*, *Obtegomeria*, *Thymbra* sa *Coridothymus*, *Cunila*, *Pioblepharis*, *Ziziphora*, *Melissa*, *Heterolamium*, *Conradina*, *Micromeria*, *Gontscharovia*, *Cuminia*, *Satureja*, *Ceratominthe*, *Saccocalyx*, *Kurzamra*, *Dicerandra*, *Clinopodium*, *Calamintha*, *Acinos*, *Antonina*, *Hedeoma*, *Poliomintha*, *Hesperozygis*, *Rhododon*, *Stachydeoma*, *Pogogyne*, *Eriothymus*, *Pentapleura*, etc.; PRUNELLEAE: *Prunella*, *Cleonia*, etc.; MERIANDREA: *Zhumeria*, *Meriandra*, *Dorystoechas*, *Perovskia*, etc.; LEPECHINIEAE: *Sphacele*, *Lepechinia*; HORMINEAE: *Horminum*; NEPETAE: *Dracocephalum*, *Lophanthus*, *Hymenocrater*, *Agastache*, *Brittonastrum*, *Meehania*, *Glechoma*, *Schizonepeta*, *Cedronella*, *Nepeta*, *Drepanocaryum*, *Lallemandia*, *Monarda*, *Marmoritis*, *Blephilia*, *Chaunostoma*, *Neoeplingia*, *Rhabdocaulon*, *Hoehnea*; GLECHONEAE: *Glechon*, *Acanthomintha*; SALVIEAE: *Salvia*; ROSMARINEAE: *Rosmarinus*; CATOFERIEAE: *Catoferia*; OCIMEAE: *Eriope*, *Hypenia*, *Hyptis*, *Hytididion*, *Marsypianthes*, *Peltodon*, *Rhaphiodon*, *Asterohyptis*, *Bovonia*, *Alvesia*, *Pycnostachys*, *Anisochilus*,

Leocus, Plectranthus, Rabdosiella, Neohyptis, Solenostemon, Coleus, Englerastrum, Ascocaridion, Neomuellera, Symphostemon, Perrierastrum, Holostylon, Capitanya, Thorncroftia, Tetradenia, Isodon, Skapanthus, Siphocranion, Hanceola, Isodictyophorus, Hoslundia, Syncolostemon, Platostoma, Ceratanthus, Octomeron, Basilicum, Benguellia, Endostemon, Hemizygia, Ocimum, Orthosiphon, Fuerstia, Geniosporum, Haumaniastrum, Dauphinea, Capitanopsis, Madlabium; LAVANDULEAE: Lavandula.

2.2. Povezanost primarnog i sekundarnog metabolizma. Isparljivi metaboliti detektovani u višim biljkama

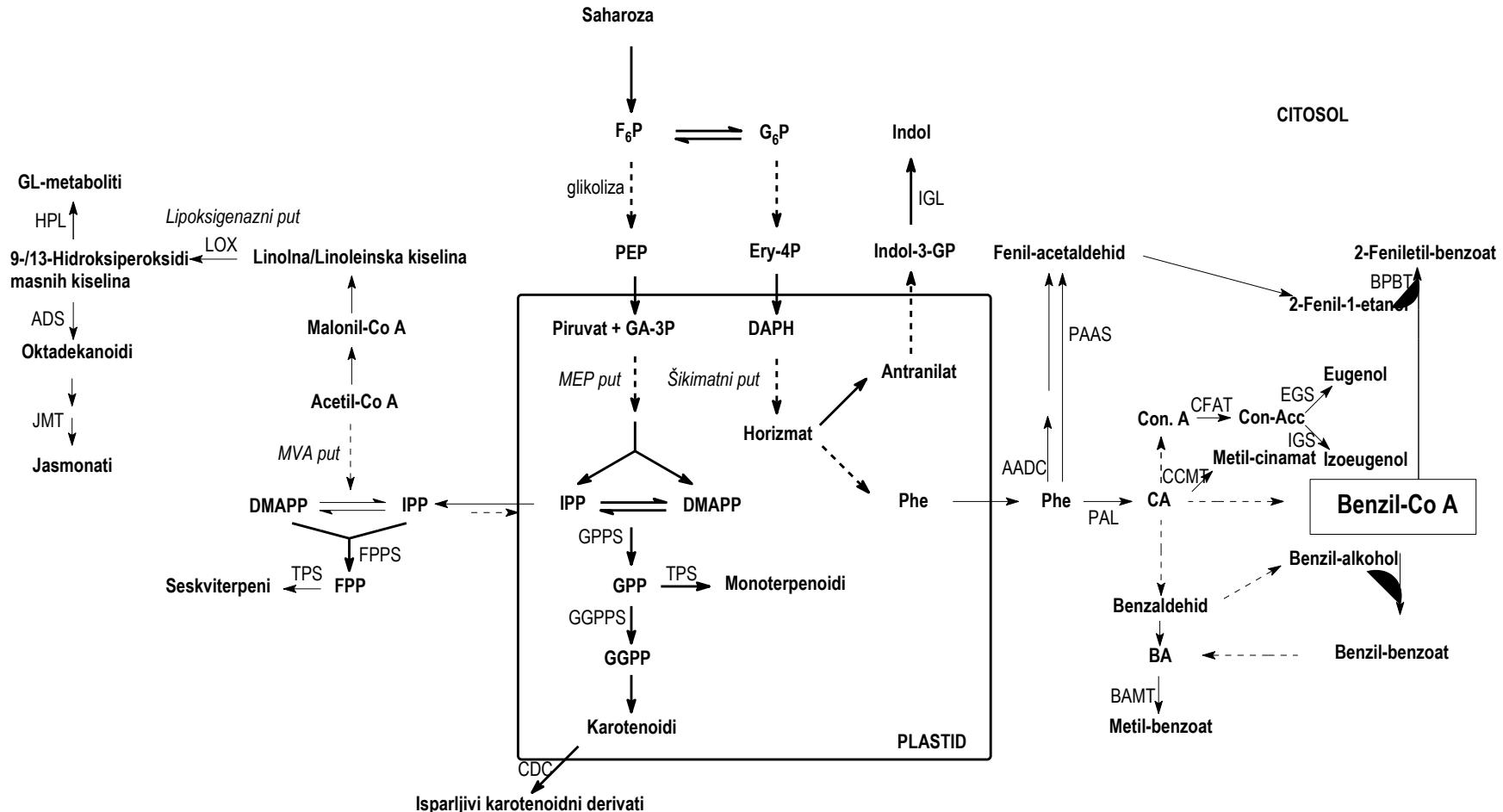
U živom organizmu (*in vivo*) hemijska jedinjenja se sintetišu i razgrađuju serijom enzimskih katalizovanih reakcija. Ovi procesi su sastavni deo metabolizma žive ćelije. U okviru metaboličkih procesa svi procesi koji uključuju (bio)sintezu čine anabolizam, a procesi razgradnje katabolizam. Svi živi organizmi poseduju srodne metaboličke puteve preko kojih sintetišu i koriste hemijske vrste koje su neophodne za opstanak i pravilno funkcionisanje žive ćelije. Jedinjenja poput šećera, aminokiselina, uobičajenih masnih kiselina, nukleotida, ali i polimera izvedenih iz pomenutih molekula (polisaharida, proteina, lipida, RNK, DNK, i dr.) deo su primarnog (esencijalnog) metabolizma i predstavljaju primarne metabolite.

Većina organizama koristi i druge metaboličke puteve, preko kojih (bio)sintetiše jedinjenja koja nemaju na prvi pogled očiglednu funkciju u ćeliji/organizmu. Ovakvi procesi (i jedinjenja koja su proistekla iz njih biosintezom) čine sekundarni metabolizm, i svakako su deo genetske osnove žive ćelije, a primećeno je da se njihova ekspresija vrši u posebnim stanjima rasta i razvića, ili tokom perioda stresa koji proživljava jedinka usled nedostatka nutrijenata ili invazije mikroba. Činjenica je da je teško postaviti jasnu granicu između onoga šta treba da predstavlja primarni, a šta sekundarni metabolizam, i to upravo iz razloga što pojedina jedinjenja ne možemo uklopiti u kontekst koji pravi strukturalnu i funkcionalnu zavisnost između biosintetisanih molekula. Neuobičajene amino kiseline su sekundarni metaboliti, dok se steroli (steroidni alkoholi) na osnovu esencijalne funkcionalne uloge koju ostvaruju u ćelijskim membranama mogu smatrati primarnim metabolitima. U skladu sa pomenutom konstatacijom o povezanosti i nemogućnosti jasne diferencijacije primarnog i sekundarnog metabolizma možemo navesti i to da primarni metabolizam obezbeđuje veliki broj malih molekula koji u sekundarnim metaboličkim putevima predstavljaju molekule startere.

Tema ove disertacije ograničena je na isparljive prirodne proizvode (sekundarne metabolite) koji su izolovani iz biljnog materijala metodom hidrodestilacije i koji su kvalitativno i kvantitativno analizirani standardnim tehnikama (GC i GC-MS). Biljke emituju isparljive komponente- hemijske signale preko kojih interaguju sa okruženjem privlačeći insekte opršivače i životinje raznosače semena i plodova obezbeđujući na taj način pozitivan ishod reproduktivnog ciklusa. Mirisne komponente biljaka cvetnica uglavnom su smeše kompleksnog sastava i mogu brojati i na stotine jedinjenja. U isparljivim smešama biljnog porekla se mogu identifikovati predstavnici velikog broja klasa organskih jedinjenja: ugljovodonici (alkani, alkeni, alkini), aldehydi, ketoni, alkoholi, aromatična jedinjenja, aciklična, monocikločna i policiklična jedinjenja, jedinjenja koja pored kiseonika sadrže i druge hetero atome (azot, sumpor), polifunkcionalna jedinjenja, itd. Za sintezu isparljivih metabolita detektovanih pri GC i GC-MS analizi biljnih vrsta odgovorana su dva osnovna molekula startera sekundarnog metabolizma:

1. Šikiminska kiselina, prekursor aromatičnih amino kiselina, cimetne kiseline, polifenola, mnogih aromatičnih jedinjenja i
2. Acetat (acetil-Co A) prekursor polifenola, izoprenoida, masnih kiselina i jedinjenja izvedenih iz metabolizma masnih kiselina.

Na Šemci 3 su predstavljeni metabolički putevi kojima se biosintetišu isparljivi sekundarni metaboliti (a u tekstu koji sledi biće ukratko reči o klasama jedinjenja i strukturalnim tipovima koje proizilaze iz navedenih metaboličkih puteva, a koji su predstavljali unose neophodne da bi se formirala baza podataka za statističku analizu).



Šema 3. Osnovni putevi biosinteze isparljivih sekundarnih metabolita. AADC- aminokiselinska dekarboksilaza; AOS- alen oksid sintaza; BA- benzoeva kiselina; BAMT- karboksilmetil transferaza benzoeve kiseline; BPBT- benzil-alkohol/fenil-etalan benzoil transferaza; CA- cimetna kiselina; CCD- dioksiogenaza koja učestvuje u razgradnji karotenoida; CCMT- cinamat/p-kumarat karboksilmetil transferaza; CFAT- koniferil-alkohol aciltransferaza; CoA- koenzim A; Con. A- koniferil-alkohol; Con. Acc.- koniferil-acetat; DAHP- 3-deoksi-D-arabinoheptulozonat-7-fosfat; DMAPP- dimetilalil-difosfat; EGS- eugenil sintaza; Ery 4-P- eritroza-4-fosfat; F6P- fruktoza-6-fosfat; FPP- farnezil-difosfat; FPPS- farnezil-difosfat sintaza; GA-3P- gliceraldehid-3-fosfat; G6P- glukoza-6-fosfat; GGPP- geranilgeranil-difosfat; GGPPS- geranilgeranil-difosfat sintaza; GPP- geranil-difosfat; GPPS- geranil-difosfat sintaza; HPL- hidroksiperoksid ilaza masnih kiselina; IGL- indol-3-glicerol fosfat ilaza; IGS- izoeugenil sintaza; Indol-3GP- indol-3-glicerol fosfat; IPP- izopenetilen-difosfat; JMT- karboksimetil transferaza jasmonske kiseline; LOX- lipoksiogenaza; MEP- 2-C-metil-D-eritrol-4-fosfat; MVA- mevalonat; PAAS- fenilacetaldehid sintaza; PAL- fenilalanin amonijum ilaza; PEP- fosfoenolpiruvat; Phe- fenilalanin; TPS- terpen sintaza.

2.2.1. Isparljivi sekundarni metaboliti izvedeni iz acetata⁴: masne kiseline i jedinjenja izvedena iz metabolizma masnih kiselina (derivati masnih kiselina i oksilipini)

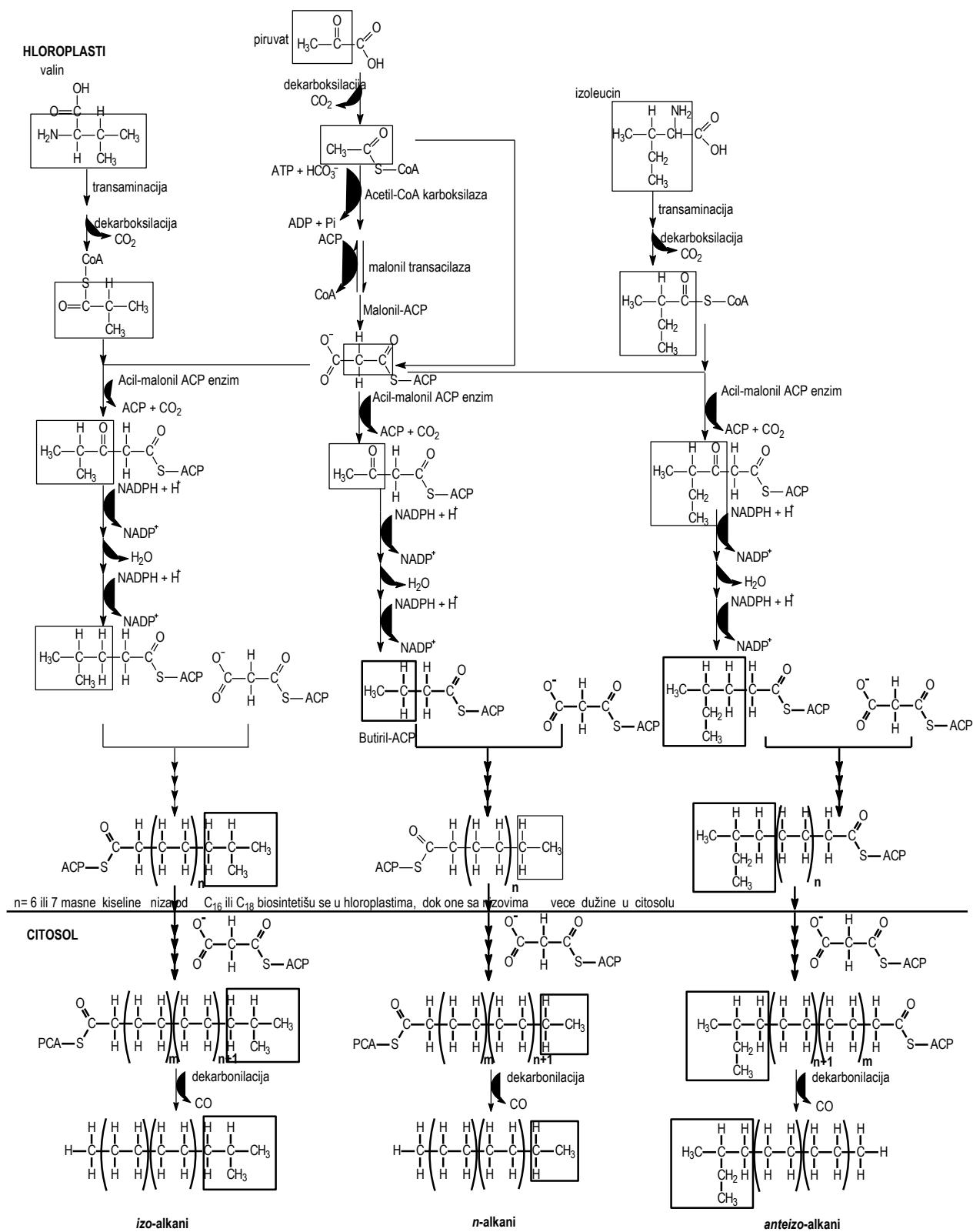
2.2.1.1. Masne kiseline, estri i laktoni

Masne kiseline se uglavnom javljaju u vezanom obliku: kao estri glicerola (predstavljaju energetske rezerve za živi organizam), kao fosfolipidi (esterifikovani alkoholima: holinom, etanolaminom, serinom ili mioinozitolom) i glikolipidi, ili mogu biti transformisane u intermedijerne metabolite u procesima α- i/ili β-oksidacije (oksidativne degradacije), odnosno oksidacije i redukcije. Mnogi od intermedijarnih metabolita nastalih na ovakav način transformišu se dalje u estre, kiseline kraćeg niza (ili izmenjene strukture), alkohole, aldehyde, alkane, alkene, acetilene i dr. Nastali derivati masnih kiselina relativno su isparljivi i javljaju se često kao konstituenti etarskog ulja i ekstrakata biljaka (izolovani i/ili detektovani u cvetovima, plodovima, stabljikama, listovima, korenju biljaka).

Fosfolipidi i glikolipidi su važni konstitutivni elementi ćelijskih membrana i nisu naročito hemijski varijabilni (Shorland, 1963). Sa hemotaksonomskog aspekta su daleko značajniji triacilgliceroli (Aitzetmuller, 1996, Marin et al. 1989a, 1989b). Strukturne varijacije triacilglicerola potiču od različitih kombinacija masnih kiselina koje ulaze u njihov sastav. Za razliku od masnih kiselina izolovanih iz semena biljaka koje se odlikuju raznovrsnošću sastava, masne kiseline izolovane iz tkiva lista zavise od broja i prisustva hloroplasta (primarnog mesta biosinteze) i iznenađujuće su konstantnog sastava. Masne kiseline neuobičajene strukture česte su među jedinjenjima izolovanim iz semena (plodova), dok se znatno ređe javljaju u lisnom tkivu biljaka. GC i GC-MS analizama je u mnogim biljnim ekstraktima i etarskim uljima potvrđeno prisustvo masnih kiselina (npr. dodekanska (laurinska), tetradekanska (miristinska), heksadekanska (palmitinska), oktadekanska (stearinska), (Z)-9-oktadecenska (oleinska), (Z,Z)-9,12-oktadekadijenska (linolna)) i odgovarajućih estara.

U prirodi su zastupljene zasićene i nezasićene masne kiseline, sa parnim i neparnim brojem C atoma. Masne kiseline koje se javljaju u prirodi mogu sadržati od 4 do 30 (i više) atoma ugljenika. Iz viših biljaka izolovano je oko dvadesetak čestih masnih kiselina. Uzimajući u obzir da učestvuju u fiziološki važnim životnim procesima (proces respiracije), predstavljaju izvor energije skladištene u specijalizovanim depoima (vakuolama) i njihovo široko rasprostranjenje među biljnim i životinjskim svetom, mnoge masne kiseline se mogu smatrati primarnim metabolitima. Najrasprostranjenije među mikrobima, biljkama i životinjskim organizmima su C₁₆ i C₁₈ kiseline. U prilog rasprostranjenju je utvrđena činjenica da najoptimalnije uslove za fiziološku funkciju dvoslojnih ćelijskih membrana obezbeđuju upravo C₁₆ i C₁₈ masne kiseline (Ohlrogge et al., 1993). Masne kiseline koje retko ulaze u sastav lipida viših biljaka imaju ili neparan broj C atoma (nastaju inkorporiranjem jedinica startera drugaćijih od acetata, odnosno gubitkom jednog C atoma sa masne kiseline parnog broja) ili sadrže račvu (u uzorcima biljnog porekla dominantne su mono metil, dok se di- i polimetil račvaste masne kiseline zasićenog niza ređe javljaju). Mono metil račvaste masne kiseline, u zavisnosti od mesta račvanja (položaja metil grupe) mogu biti *izo*- (račva na predposlednjem C atomu) i *anteizo*- (račva na predpredposlednjem C atomu). Biosintetski govoreći, umesto acetil-koenzima A kao molekula startera u biosintezi zasićenih masnih kiselina normalnog niza, biosintetski prajmer za sintezu *izo*- masnih kiselina (u celosti imaju paran broj C atoma) je 2-metil-propanoil-koenzim A (potiče iz aminokiseline valina), dok je biosintetski prajmer za sintezu *anteizo*- masnih kiselina (u celosti imaju neparan broj C atoma) je 3-metil-butiril-koenzim A (nastao iz leucina).

⁴ Veliki broj prirodnih proizvoda potiče iz acetil-koenzima A (C₂ gradivna jedinica), pa se za ovaj molekul može reći da predstavlja osnovnu gradivnu jedinicu sekundarnog metabolizma. Lako prekursori u metabolizmu terpenoida (mevalonat i dezoksiksilulozofosfat) nastaju uz učešće acetil-koenzima A, u biosintezi sekundarnih metabolita preko pomenutog koenzima mogu se uočiti dva glavna metabolička puta. Prvi, koji se sastoji iz sukcesivne adicije C₂ jedinica (acetil-koenzima A), i drugi gde se kondenzacijom C₅ jedinica (u čijem je nastanku acetil-koenzim A imao važnu ulogu prekursora) formiraju terpenoidi.



Šema 4. Sinteza masnih kiselina i alkana u višim biljkama. Biosinteza n-masnih kiselina započinje u hloroplastima, sintezom molekula malonil-CoA iz piruvata. Postepenom adicijom C₂ jedinica (malonil-CoA) na acetil-CoA u hloroplastima se biosintetišu C₁₆-C₁₈ masne kiseline. U citosolu, elongacija masnih kiselina ide preko istih C₂ jedinica. Izoo- i anteizo-alkani imaju n-alkanima sličan biosintetski put, ali drugače prekursore (molekuli starteri aminokiseline valin i izoleucin). Ugljovodonici nastaju dekarboksilacijom iz masnih kiselina (direktno). Masne kiseline parnog (neparnog) niza daju alkane neparnog (parnog) niza.

Biosinteza masnih kiselina (i alkana) je data na Šemi 4 i neće biti dalje objašnjavana, a pregled jedinjenja detektovanih u etarskim uljima ispitivanih biljaka, ali i biljaka odabranih za formiranje baze za statističku obradu dat je u Prilogu 1 (A, B i C).

Hemotaksonomski značaj: Najuspešnija primena analize profila masnih kiselina u taksonomiji ostvarena je na nižim nivoima klasifikacije, npr. u rodovima *Carya* (Juglandaceae), *Citrus* (Rutaceae), *Cornus* i *Nyssa* (Cornaceae) (Stone et al., 1969; Nordby i Nagy, 1974; Hohn i Meinscheim, 1976). Lipidi su uspešno korišćeni kao marker u familiji Cruciferae (Appelquist, 1976). Analizom sastava masnih kiselina u familijama Pittosporaceae, Araliaceae, Apiaceae, Simaroubaceae i Rutaceae ustanovljeno da je petroselinična kiselina važan konstituent u vrstama Araliaceae i Apiaceae, a tarirična u Simaroubaceae (Stuhlfauth et al., 1985).

2.2.1.2. Alkani

Alkani su biosintetski srođni masnim kiselinama (Šema 4), i u najjednostavnijem slučaju nastaju od masnih kiselina elongacijom lanca i (oksidativnom) dekarboksilacijom (Harborne, 1984). *n*-Alkani dugačkog (C_{25} - C_{35}) niza su široko rasprostranjeni u biljnem svetu kao komponente epikutikularnih voskova. Glavne komponente epikutikularnih voskova su C_{27} - C_{31} . Članovi sa neparnim brojem C atoma, C_{25} i C_{27} alkani dominiraju u biljnem svetu. Osim alkana normalnog niza (C_{2n} ili C_{2n+1}) u etarskim uljima biljaka identifikovani su i račvasti alkani sa jednom ili više metil grupa, sa račvom na bilo kom položaju u nizu. Metil grupa se po pravilu nalazi bliže kraju (nomenklaturno početku) niza. Prepostavljeni prekursor *izo*- (2-metil) alkana neparnog niza je *izo*-butiril-Co A (C_4 jedinica potiče od aminokiseline valin), odakle se postepenom elongacijom za C_2 jedinicu (acetil-Co A) i dekarboksilacijom biosintetiše odgovarajući C_{2n+1} alkan. Prekursor *anteizo* (3-metil) alkana parnog niza je α -metilbutiril-Co A (C_5 jedinica potiče iz izoleucina) odakle se postepenom elongacijom za C_2 jedinicu (acetil-Co A) i dekarboksilacijom biosintetiše odgovarajući C_{2n} alkan. Račvasti alkani mogu nastati i u procesu peroksidacije masnih kiselina (proizvodi raspada hidroperoksida masnih kiselina; nije isključeno da nastaju i kao proizvodi izolovanja iz biljnog materijala). Prilog 1 (D, E i F) sadrži ugljovodonične (zasićene i nezasićene) strukture identifikovane u etarskim uljima.

Hemotaksonomski značaj: Sastav i sadržaj alkana je korišćen kao pomoćno sredstvo u klasifikaciji vrsta *Citrus* familije Rutaceae (Nordby i Nagy, 1977) i *Arbutus* vrsta familije Ericaceae (Sorensen et al., 1978). Postoji veliki broj radova koji potvrđuju hemotaksonomski značaj alkana epikutikularnih lisnih voskova na nivou familija, podfamilija i tribusa (Maffei 1994, Maffei 1996a, 1996b, Maffei et al., 1997).

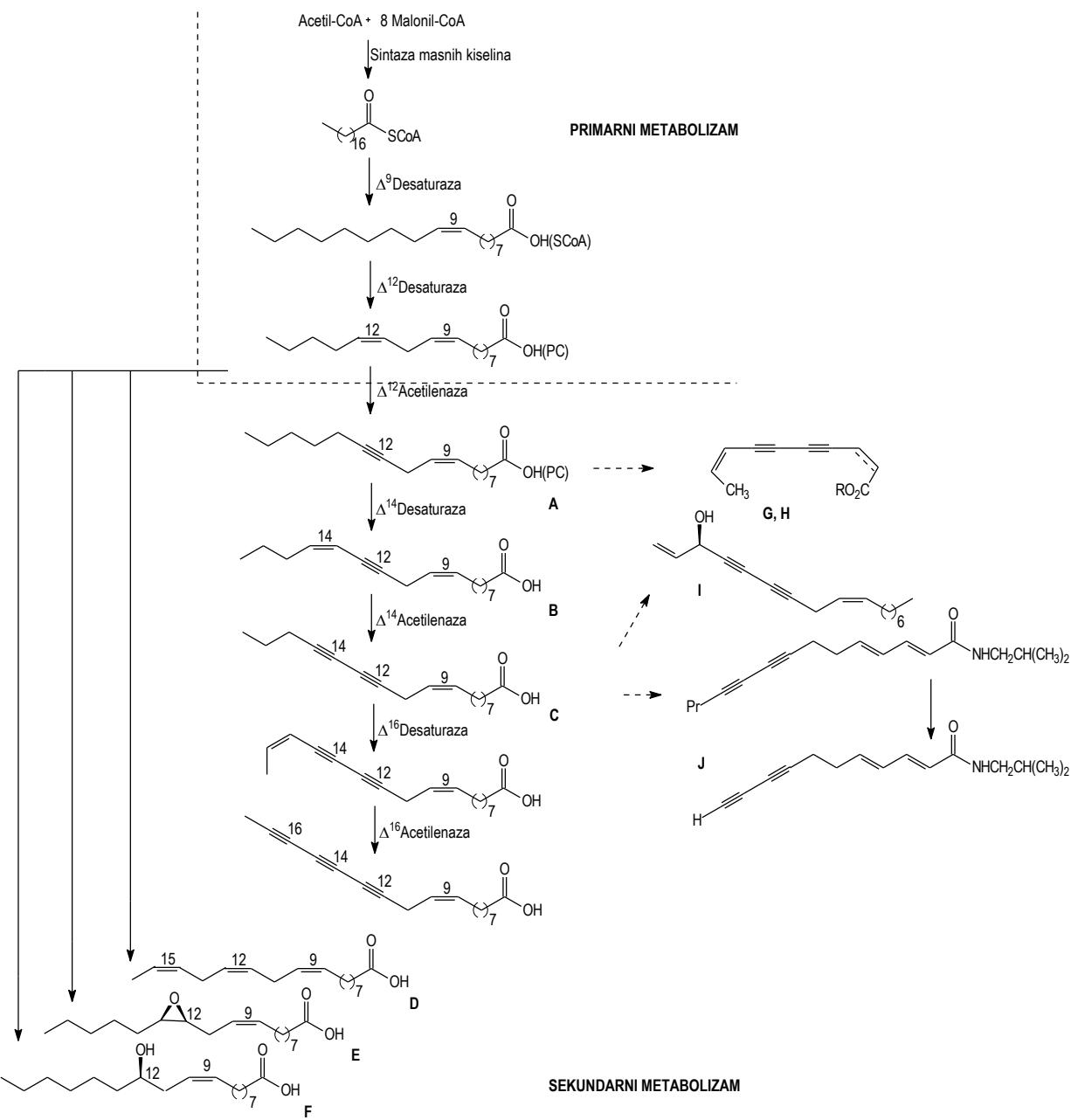
2.2.1.3. Alkoholi, aldehidi i ketoni ($\geq C_{12}$)

Alifatični alkoholi dugačkog niza, aldehidi i ketoni dugačkog niza ($\geq C_{12}$) mogu se naći u slobodnom obliku, i zajedno sa alkanima i estražama viših masnih kiselina deo su epikutikularnih voskova sa površine listova biljaka. Primarni alkoholi dugačkog niza nastaju redukcijom estara acil-Co A nastalog elongacijom niza (delovanjem acil-Co A reduktaze), a nastali alkohol može dalje biti esterifikovan (do estara viših masnih kiselina) delovanjem enzima acil-Co A transacilaze. Dekarbonilacijom (za koju se prepostavlja da u prvom stupnju uključuje redukciju estra acil-Co A do aldehida) do alkana sa C atomom manje u odnosu na kiselinu prekursor, umetanjem hidroksilne grupe delovanjem enzima hidroksilaze nastaju aldehidi i ketoni, a delovanjem multifunkcionalne oksidaze sekundarni alkoholi. Sekundarni alkoholi mogu biti esterifikovani, a hidroksilna grupa oksidovana do ketona dugačkog niza. Prilog 1 (G, H i I) prikazuje u uljima identifikovane strukture.

2.2.1.4. Poliacetileni

Jedinjenja ove grupe predstavljaju sekundarne metabolite koje karakteriše prisustvo jedne ili više acetilenskih grupa. Do sada je poznato (izolovano i identifikovano) preko 1000 jedinjenja poliacetilenskog tipa.

Poliacetileni imaju relativno ograničenu distribuciju. Redovno se mogu naći kod predstavnika familija Araliaceae, Apiaceae, Asteraceae, Pittosporaceae, Campanulaceae i Oleaceae. Biosintetski, nastaju uglavnom iz prekursora u biosintezi masnih kiselina: od oleinske, odnosno krepeninske kiselina kao intermedijera. Modifikacijom krepeninske, steariolske i/ili taririnske kiseline (dekarboksilacijom, dehidrogenacijom, oksidativnom degradacijom, nukleofilnom adicijom (atomi/atomske grupe koje sadrže N, S) na trostruku vezu) nastaju raznovrsne strukture. Treba naglasiti da biosinteza sekundarnih biljnih metabolita ovog tipa nije vezana za operativnost samo jednog metaboličkog puta (Minto i Blackclock, 2008). Biosinteza poliacetilena je prikazana na Šemi 5 (Prilog 1J sadrži strukture identifikovane u razmatranim etarskim uljima).



Šema 5. Prepostavljeni biosintetski put acetilenskih masnih kiselina i pojedinih isparljivih metabolita identifikovanih u uljima viših biljaka izvedenih iz krepeninske kiseline. A-krepeninska kiselina, B-dehidrokrepeninska kiselina, D- α -linoleinska kiselina, E-vernoleinska kiselina, F-ricinoleinska kiselina, G-R= CH_3 matrikaria estar; H-R=R dehidromatrikaria estar, I-falkarinol; J-alkamidi

Hemotaksonomski značaj: Primećeno je da poliacetileni predstavljaju jedinjenja od hemotaksonomskog značaja u okviru prethodno navedenih familija. Ukoliko se viši nivoi klasifikacije uzmu u obzir, smatra se da familije Araliaceae, Apiaceae i Pittosporaceae čine homogenu grupu (tzv. Araliales) sintetišući poliacetilena tipa falkarinona i falkarinola (u vezi sa ekspresijom ovog biosintetskog puta je odsustvo petroselinične kiseline u familiji Pittosporaceae). Poliacetileni se uspešno mogu koristiti za diferencijaciju na nivou tribusa i podtribusa familije Asteraceae (Christensen i Lam, 1990, 1991a, 1991b, 1992). Što se nižih nivoa klasifikacije tiče, za sada postoji samo jedan literaturni navod, gde se u okviru kompleksa *Artemisia dracunculus* na osnovu sadržaja i tipa poliacetilena mogu diferencirati tri vrste: *A. glauca*, *A. dracunculiformis* i *A. pamirica* (Greger, 1979).

O biološkoj funkciji ovih metabolita poznato je jako malo činjenica. Neke od ovih supstanci deluju kao jaki antibiotici, međutim visoka toksičnost isključuje mogućnost njihove primene.

2.2.1.5. Alkamidi

Alkamidi su amidi masnih kiselina, obično su nezasićeni (olefinski), a još češće u okviru strukture egzistira troguba veza (acetilenski). Do sada je izolovano i poznato preko 200 alkamida, i svi nastaju povezivanjem alkil amina (najverovatnije izvedenih iz aminokiselina) i masnih kiselina kratkog do srednjeg niza (Minto i Blackclock, 2008). Dužina niza acetilenskih masnih kiselina kreće se od C₈-C₁₉. Jedinjenja ovog tipa, u zavisnosti od veličine sistema koji nastaje „kombinovanjem“ navedenih molekula mogu biti isparljiva i neisparljiva. Tako su u etarskom ulju izolovanom iz korena biljke *Achillea distans* (Lazarević et al., 2010b) detektovana četiri isparljiva jedinjenja ovog tipa (Prilog 1K). Pretpostavljeni biosintetski put jedinjenja ove podklase prikazan je na Šemi 5.

Hemotaksonomski značaj: Obzirom na malu učestalost javljanja ova jedinjenja su od hemotaksonomskog značaja. Na osnovu prisustva amida (acetilenskih i olefinskih) u blisku vezu se dovode biljne vrste koje se nalaze u okviru dva tribusa koja pripadaju familiji Asteraceae: tribus Anthemideae (Hegenauer, R., 1977; Greger et al., 1992) i tribus Heliantheae (Hegenauer, R., 1977; Christensen i Lam et al., 1991). Greger (Greger, H., 1984) je ukazao na sličnost alkamida koje sintetišu članovi familija Piperaceae, Aristolochiaceae i Rutaceae. Naime, svi izolovani alkamidi su olefinski i često sadrže izobutilaminski ostatak. Ove familije, međutim, ne produkuju acetilenske amide, koji su prisutni (zajedno sa olefinskim alkamidima) u familiji Asteraceae. Familije Piperaceae i Rutaceae su bogati izvorima amida se cinamoil i tiramidoil rezidualnim kiselinskim ostatkom. Osim hemotaksonomskog značaja alkamidi predstavljaju i farmakološki aktivna jedinjenja (antiinflamatorno i imunomodulatorno delovanje).

2.2.1.6. Oksilipini

Oksilipini predstavljaju klasu oksigenovanih prirodnih proizvoda nastalu iz (polinezasićenih) masnih kiselina lipidnom peroksidacijom, enzimskim ili hemijskim putem. Hidroperoksidi masnih kiselina, hidroksi-, okso-, epoksi-, ili keto masne kiseline, divinil-etri, aldehydi, biljni hormoni (12-okso fitodienska, jasmonska kiselina i njihovi derivati) ubrajaju se u oksilipine biljaka cvetnica (Grechkin, 1998). U većini slučajeva prvi korak u biosintezi oksilipina je formiranje hidroperoksida masnih kiselina enzimskim (Liavonchanka i Feussner, 2006) ili hemijskim putem-(auto)oksidacijom (Mosblech, 2009) polazeći od linolne, α-linolenske ili ruganske kiseline. Nastala jedinjenja su veoma reaktivna, i brzo se metabolišu delovanjem enzimskih sistema (molekulski kiseonik se inkorporira u položaj C₉ ili C₁₃) ili delovanjem radikala nastalih u ćelijama kao posledica oksidativnog stresa (otpočinjući niz oksidativnih reakcija formiranjem reaktivnih hidroksida, odnosno hidroperoksida masnih kiselina: u slučaju linolne kiseline u položaju C₁₀ i C₁₂, odnosno u C₁₅ i C₁₆ u slučaju α-linolenske kiseline) u komponente od izuzetne biološke aktivnosti. Naime, oksilipini igraju ulogu u odbrambenom mehanizmu biljaka na stres prouzrokovani biotičkim ili abiotičkim faktorima. Izgleda da ovi metaboliti osim odbrambene nemaju (ili nije poznato da ostvaruju) drugačiju funkciju.

Hemotaksonomski značaj oksilipina je izlišno razmatrati, obzorom da nastaju u mehanizmima koje pokreću stresogeni faktori. Na Šemi 6 dat je prikaz biosinteze oksilipina.

Niži aldehidi, alkoholi i njihovi estri (C_6 i C_9 jedinjenja) nastali delovanjem hidroksiperoksid liazе na jednoj od grana metaboličkog puta oksilipina nazivaju se "green leaf" metaboliti. Radi pojednostavljenja, s obzirom na veliki broj jedinjenja koja potiči iz metaboličkog fluksa oksilipina (masnih kiselina) u okviru koje je dominantna podklasa "green leaf" metaboliti, jedinjenja tipa aldehidi, alkoholi, estri, 2-alkan(en/dien)oni koji broje do C_{11} svrstana su u "green leaf" podklasu (GL), i tako obrađivana u okviru ove disertacije (Prilog 1L). Šema 7 daje "green leaf" metabolite izdvojene grane lipoksigena (LOX) puta.

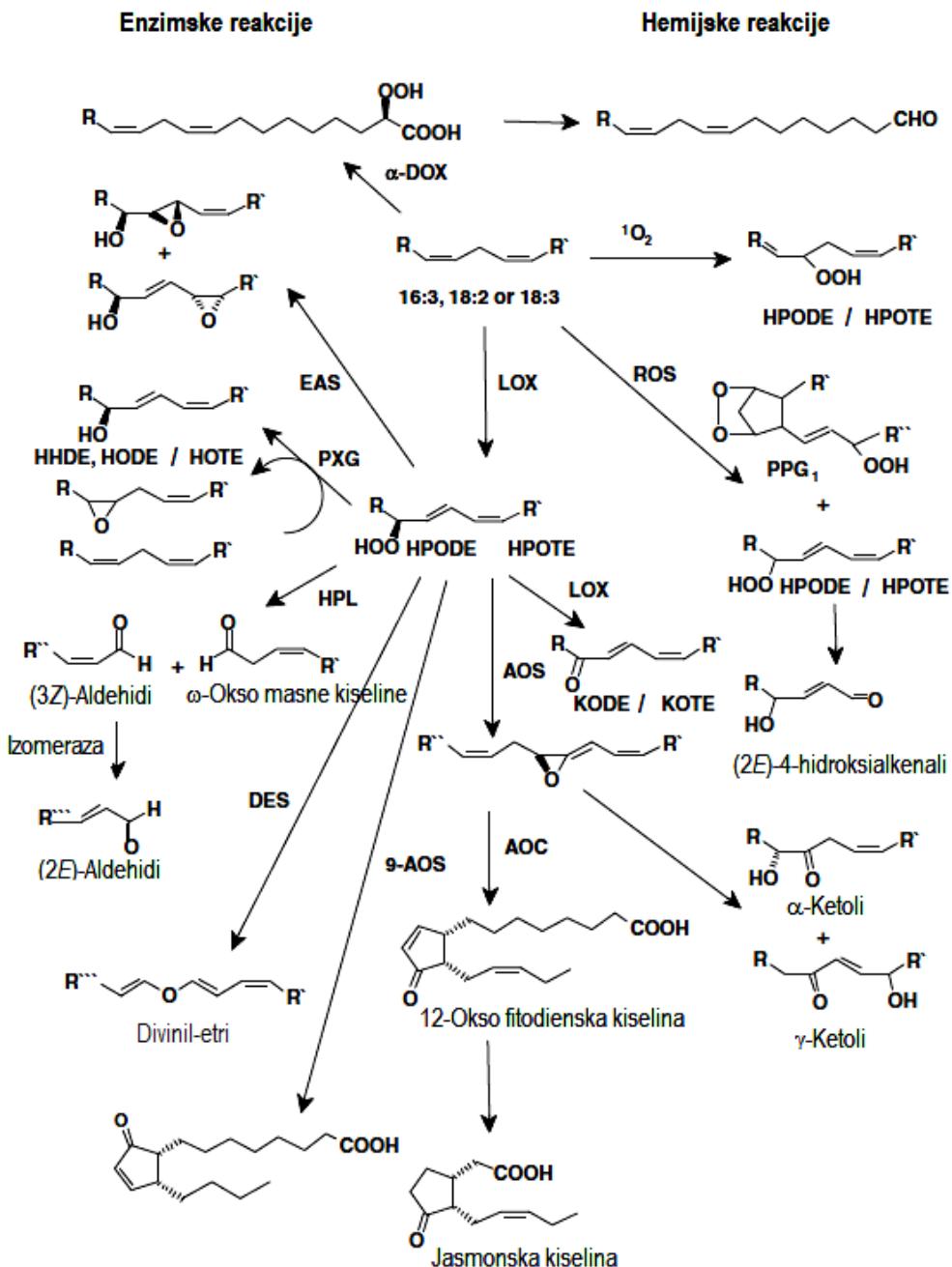
2.2.2. Isparljivi metaboliti izvedeni iz mevalonatnog i dezoksiksululozo-fosfatnog biosintetskog puta: terpenoidi

Terpeni, terpenoidi ili izoprenoidi, predstavljaju jednu od najvećih klase prirodnih proizvoda. Do sada je iz različitih biljaka, mikroorganizama i životinja izolovano više od 30.000 terpenoida (Baser i Demirci, 2007). Veliki broj do sada poznatih terpenoidnih struktura izolovanih iz biljaka učestvuje u primarnom metabolizmu (biljni hormoni su terpenoidne strukture, dok je molekul fitola inkorporiran u strukturu pigmenta koji učestvuje u procesu fotosinteze), i u ekološkim interakcijama (predstavljaju prvu liniju hemijske odbrane protiv herbivora i patogena, atraktante za oprašivače, aleopske agense, itd.). Klasifikacija molekula terpenoidne strukture izvršena je u zavisnosti od broja u molekul ugrađenih jedinica 2-metil-1,3-butadiena (izoprena), tako da razlikujemo hemi (C_5), mono (C_{10}), seski (C_{15}), di (C_{20}), sester (C_{25}), tri (C_{30}), tetra (C_{40}) i politerpene ($(C_5)_n$, $n > 8$) (Šema 8). Meroterpeni sadrže terpenske jedinice kao deo strukture u molekulu: hlorofil, plastohinoni, pojedini indloski alkaloidi, prenilovani proteini. U molekulu 2-metil-1,3-butadiena, izopropil grupa predstavlja glavu, dok etil ostatak predstavlja rep. Mono, seski, di i sesterterpeni odlikuju se načinom povezivanja glava-rep, dok tetraterpeni u centralnom delu molekula odstupaju od navedenog načina povezivanja, i udružujući se na način rep-rep (Šema 8).

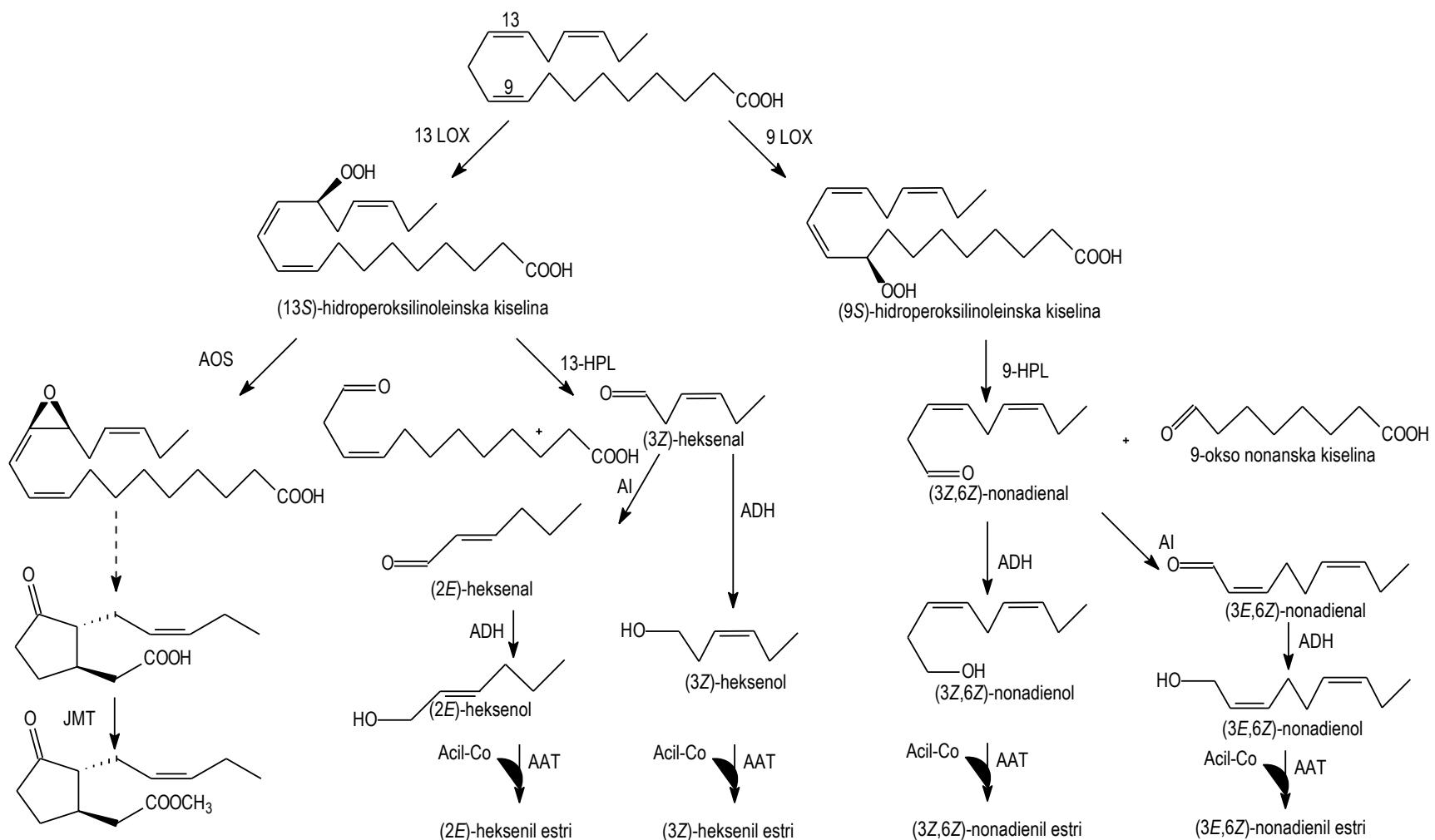
Biosintetski, svi terpenoidi nastaju kombinacijom dva univerzalna prekursora: izoprenil-difosfata i dimetilalil-difosfata (Dewick, 2002). Sami prekursori vode poreklo iz jednog od dva biosintetska puta: mevalonatnog (prekursor izopentenil-difosfat, IPP) i ne-mevalonatnog ili dezoksiksululozil-fosfatnog puta (prekursor dimetilalil-difosfat, DMAPP, nastao izomerizacijom molekula IPP-a). Elongacijom molekula startera dejstvom preniltransferaza nastaju aciklični intermedijeri geranil-difosfat (GPP), farnezil-difosfat (FPP) i geranilgeranil-difosfat (GGPP). Ovi intermedijeri predstavljaju ključne tačke izoprenoidnog metabolizma odakle delovanjem enzima- terpenskih sintaza⁵ iz GPP-a kao supstrata nastaju monoterpenoidi, iz FPP-a seskviterpenoidi, a iz GGPP-a nastaju diterpenoidi. U višim biljkama i kod većine algi operativna su oba biosintetska puta izoprenoidnog metabolizma: mevalonatni, lokalizovan u citoplazmi odgovoran je za sintezu većine seskviterpena, dok se biosinteza monoterpena i diterpena odvija u plastidima preko ne-mevalonatnog puta (Dewick, 2002; Šema 9). Terpenoidi se u prirodi mogu naći i u slobodnom obliku (u vidu ugljovodonika, alkohola, etara, aldehida, ketona, karboksilnih kiselina i estara), ili vezani u glikozide. Hemiterpenoidi, monoterpenoidi, seskviterpenoidi i donekle diterpenoidi (isparljivi u odnosu na standardne uslove izolovanja i analize), predstavljaju jednu od glavnih klasa isparljivih jedinjenja, široko rasprostranjenu u ekstraktima (isparljivim smešama kompleksnog sastava) viših biljaka dobijenih metodom hidrodestilacije.

Terpenoidi, kao veoma raširena grupa sekundarnih metabolita kod viših biljaka, su dosta istraživani sa taksonomskog aspekta. Obilje literaturnih podataka ukazuje da je njihovo korišćenje u sistematici, pre svega korisno na nižim nivoima (najviše do nivoa roda). Njihov značaj na suprageneričkim nivoima se smanjuje sa povećanjem taksonomskog nivoa, što je očekivano s obzirom na njihovu funkciju u biljci, njihovu biosintezu i strukturne

⁵ Terpenske sintaze često se nazivaju ciklazama, jer su proizvodi reakcija koje ovi enzimi katalizuju uglavnom ciklične strukture.

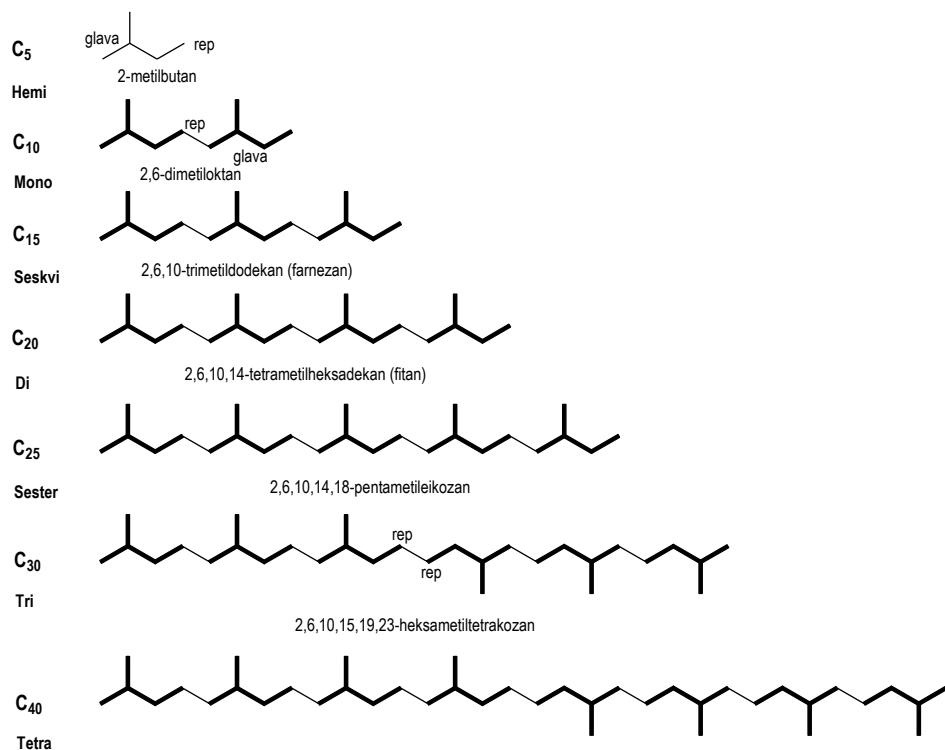


Šema 6. Pregled biosinteze oksilipina u biljkama cvetnicama: oksilipini nastaju iz masnih kiselina koje sadrže (Z,Z)-1,4-pentadienski sistem. Hidroperskidi masnih kiselina nastaju hemijskim reakcijama, ili delovanjem enzima i predstavljaju supstrate alternativnih metaboličkih puteva. AOC- alen oksid ciklaza; AOS- alen oksid sintaza; DES- divinil-eter sintaza; α -DOX- α -dioksigenaza; HHDE- heksadekadienska kiselina; HODE- hidroksi-oktadekadienska kiselina; HOTB- hidroksi-oktadekatrienska kiselina; HPL- hidroperskidi liaz; HPODE- hidroperskidi-oktadekadienska kiselina; HPOTE- hidroperskidi-oktadekatrienska kiselina; EAS- epoksi alkohol sintaza; KODE- keto-oktadekadienska kiselina; KOTE- keto-oktadekatrienska kiselina; LOX- lipoksiogenaza; PPG- fitoprostan; PXG- peroksiogenaza.



Šema 7. Grana lipoksiogenaznog puta (LOX) odgovorna za sintezu isparljivih jedinjenja tipa "green leaf" metabolita: AAT-alkohol acil-transferaza; ADH-alkohol dehidrogenaza; AI-alken izomeraza; AOS-alen oksid sintaza; HPL-hidroperoksid liazza masnih kiselina (C_6 i C_9 isparljivi metaboliti); JMT-karboksimetil transferaza jasmonske kiseline.

karakteristike. Jedan od interesantnih primera određenog značaja terpenoida na višim nivoima klasifikacije je u slučaju familije Lamiaceae. Prema starijim klasifikacijama Lamiaceae se dele na dve podfamilije: Lamioideae i Nepetoideae. Nepetoideae su, uopšteno uzev bogate etarskim uljima- aromatične⁶, za razliku od Lamioideae. Postoje, naravno i izuzeci u okviru Nepetoideae, gde su vrste vrlo siromašne uljima, tj. nisu aromatične. Međutim, kod Lamioideae se javljaju iridoidni glukozidi koji su, po pravilu, odsutni kod predstavnika Nepetoideae. Postoji još nekoliko hemijskih parametara koji diferenciraju ove dve velike grupe unutar familije Lamiaceae. Bez obzira što se neke familije drastično razlikuju u sastavu etarskog ulja njihovih predstavnika, teško je naći čvrste parametre koji bi nam omogućili razgraničenje familija koje se upoređuju. Naime, lako se uočavaju razlike u sastavu etarskog ulja između filogenetski i taksonomski udaljenih familija. Međutim, te familije se razlikuju i na osnovu morfoloških i drugih parametara, pa se ništa novo ne dobija ukoliko se konstatuju razlike u sastavu etarskog ulja.

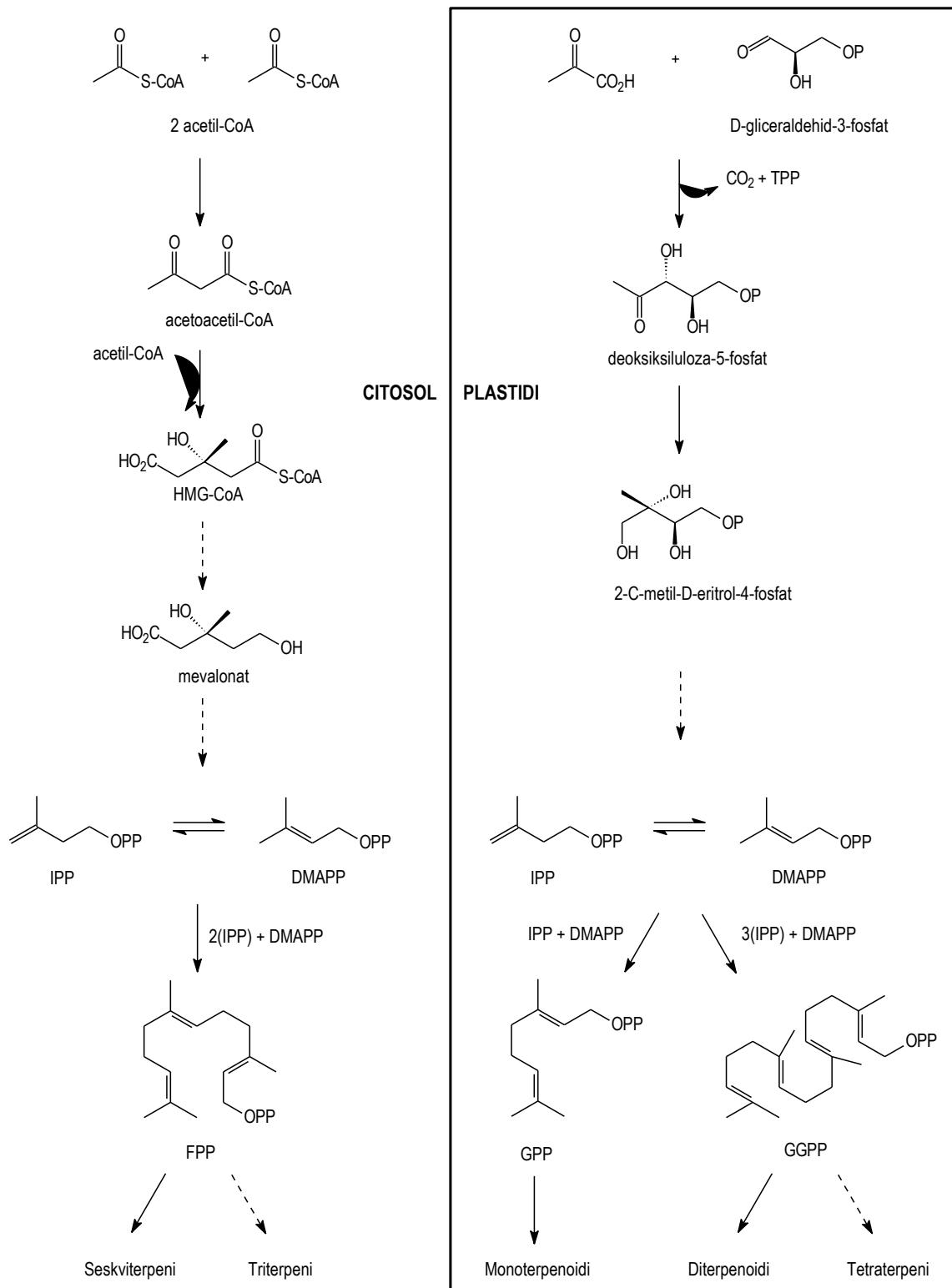


Šema 8. Klasifikacija terpenoidnih molekula izvršena je na osnovu broja vezanih C₅ jedinica

2.2.2.1. Hemiterpenoidi

Svega pedesetak hemiterpenoida (hemiterpena) se javlja u prirodnim izvorima, i uglavnom su isparljivi sastojci koje emituju pre svega drvenaste biljke. Za razliku od 3-metil-2-buten-1-ola (izoprena) koji se ne javlja u prorodi, 3-metil-2-buten-1-ol (prenol) i 3-metil-2-butenal (prenal), ali i drugi kiseonični derivati izoprena su česti pratioci etarskih ulja. Uglavnom se javljaju u vidu estara, čineći kiselinski deo komponente. U biljkama se mogu naći bilo slobodni, bilo u vidu estara tiglične, angelične, 3-metil-2-butenske, 3-metilbutanske (izovalerijanske) kiseline (Baser i Demirci, 2007, Buckingham, 1994; Prilog 2A). U pojedinoj literaturi ova jedinjenja se još navode i kao derivati aminokiselina (Osbourne i Lanzotti, 2009).

⁶ Biljne vrste bi se, prema sadržaju etarskog ulja, mogle grubo podeliti u dve grupe: tzv. "aromatične", sa prinosom ulja $\geq 0,1\%$ (w/w) i "ne-aromatične", sa prinosom ulja $< 0,1\%$.



Šema 9. Put biosinteze terpenoida u višim biljkama. **A-** mevalonatni put biosinteze ograničen na citosol: HMG-CoA-hidroksimetilglutaril koenzim A; IPP-izopenenil-difosfat; DMAPP-dimetilalil-difosfat; FPP-farnezil-difosfat, **B-** dezoksiksululozo-pirofosfatni (ne-mevalonski put) biosintetski put lokalizovan u plastidima: GPP- geranil-difosfat; GGPP- geranilgeranil-difosfat.

Hemotaksonomski značaj: Usled velikog rasprostranjenja i usled činjenice da predstavljaju strukturne fragmente mnogih jedinjenja različitog biosintetskog porekla (najčešće u vidu furanoidnog ili piranoidnog prstena) nisu od značaja u sistematici.

2.2.2.2. Monoterpenoidi

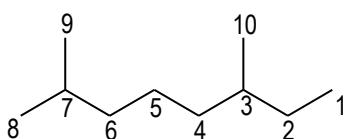
Monoterpenoidi (C_{10}) se sastoje iz dve izoprenske jedinice (Šema 8). Česti su sastojci etarskih ulja četinara, viših biljaka i algi. Iako se sastoje od svega deset C atoma, poznato je i izolovano više od 1500 jedinjenja ove grupe. Strukturna raznovrsnost nastaje kao posledica načina povezivanja, intramolekulskih premeštanja i sekundarnih ciklizacija. Postoji više sistema klasifikacije pomenute grupe terpenoidnih jedinjenja, u zavisnosti od toga da li se kao kriterijum koristi građa molekula (najdetaljnija podela navodi postojanje 38 strukturnih tipova), funkcionalna grupa i sl. Osnovni sistem klasifikacije monoterpenoide deli na aciklične i ciklične. Ciklični monoterpenoidi se mogu dalje razvrstati prema veličini prstena na tri tipa: monociklični, biciklični, triciklični. U okviru najopštije predložene podele, monoterpenoidne strukture možemo dalje razmatrati i prema tipu skeleta (Buckingham, 1994). Na osnovu prirode funkcionalne grupe možemo ih podeliti na ugljovodonične, alkohole, aldehyde, ketone, kiseline, estre itd. Prilog 2B sadrži pregled svih struktura monoterpenoidnih struktura detektovanih u uljima odabranih biljaka.

Hemotaksonomski značaj: Jedan od prvih radova (Penfold i Morrison, 1927) koji su ispitivali sastav i sadržaj isparljivih monoterpenoida roda *Eucalyptus* (Myrtaceae) doprineo je saznanju da ove biljne vrste imaju izraženu hemotipifikaciju, i ukazao na neophodnost ispitivanja većeg broja populacija (pre nego se podaci ovog tipa uključe u taksonomska razmatranja) da bi se stvorila jasnija slika o hemijskoj homogenosti isparljivih metabolita. Monoterpeni su se pokazali korisnim na nivou vrsta, rodova i tribusa i za utvrđivanje pojave hibridizacije kod biljaka gimnospermi. Tako npr. razlikovanje između *Pinus* subsp. i *Picea* subsp. može biti zasnovano i na sadržaju α-pinena (Mirov, 1965), β-pinena (Mirov et al., 1966; von Rudolff i Nyland, 1979) i Δ^3 -karena (Zavarin i Snajberk, 1985). U istraživanjima roda *Juniperus* komparacijom hemijskih i morfoloških podataka na infraspecijskom i infrageneričkom nivou konstruisana je (hipotetička) filogenija roda (Adams, 1977). Istraživanja koja su upoređivala sastav i sadržaj mono i seskviterpena kod vrsta roda *Abies* (Zavarin et al., 1978), pomogla su u uspostavljanju taksonomske veza koje nije bilo moguće sagledati samo na osnovu morfoloških karaktera. Hibridizacija do koje dolazi između vrsta rodova *Pinus* (Zavarin, 1980; Bailey et al., 1982), *Picea* (von Rudolff i Holst, 1968) i *Cupressus* (Zavarin et al., 1971; Lawrence et al., 1975) utvrđena je na osnovu sastava (i sadržaja) monoterpenoida, dok su morfološki podaci bili od manjeg značaja. Varijabilnost u sadržaju monoterpena dovedena u vezu sa geografskim poreklom vrsta (npr. *Picea sitchensis* (Forrest, 1980a)) pokazala se kao značajna za utvrđivanje porekla populacija američke vrste *Pinus contorta* koja sada nastanjuje Veliku Britaniju (Forrest, 1980b; Forrest, 1981). U vrstama roda *Picea* primećena je sezonska varijabilnost u sastavu etarskog ulja (Forrest, 1980c), a ova pojava postoji i na nivou razdela Magnoliophyta (Svoboda et al., 1990). Za vrstu *Juniperus scopulorum* postoji značajna razlika u sastavu monoterpenoida identifikovanih u ulju izolovanom iz formiranog i mladog lista, ali ovo nije primećeno kod npr. *J. horizontalis* (Adams et al., 1981). Starost biljke može da igra veliku ulogu u varijabilnosti sastava ulja (von Rudolff et al., 1985). Ispostavilo se da su monoterpenoidi značajni na sličnim taksonomskim nivoima i u okviru razdela Magnoliophyta (angiospermi). Ukoliko posmatramo niže taksonomske nivo, npr. sekcije u okviru roda, pomenućemo biljne vrste iz najveće i taksonomski najkompleksnije i najvarijabilnije sekcije *Mentha* u okviru roda *Mentha*, koje se mogu u većini slučajeva razlikovati na osnovu sastava etarskih ulja (Kokkini, 1992). Divlje rastuće biljke, sa uljem bogatim piperitenonom/piperitonom, poznate su samo iz sekcije *Pulegium*. U ostalim sekcijama, navedeni terpenoidi nađeni su kod biljaka selektovanih ukrštanjem. S druge strane, epoksiidi nisu prisutni u sekciji *Pulegium*, a nalaze se samo u sekciji *Mentha*. Hemotipovi koji se karakterišu pulegonom, mentonom i izomentonom, nađeni su kod vrsta koje pripadaju svim sekcijama. Mada se, po dosadašnjim rezultatima, etarska ulja *Mentha* vrsta često preklapaju u

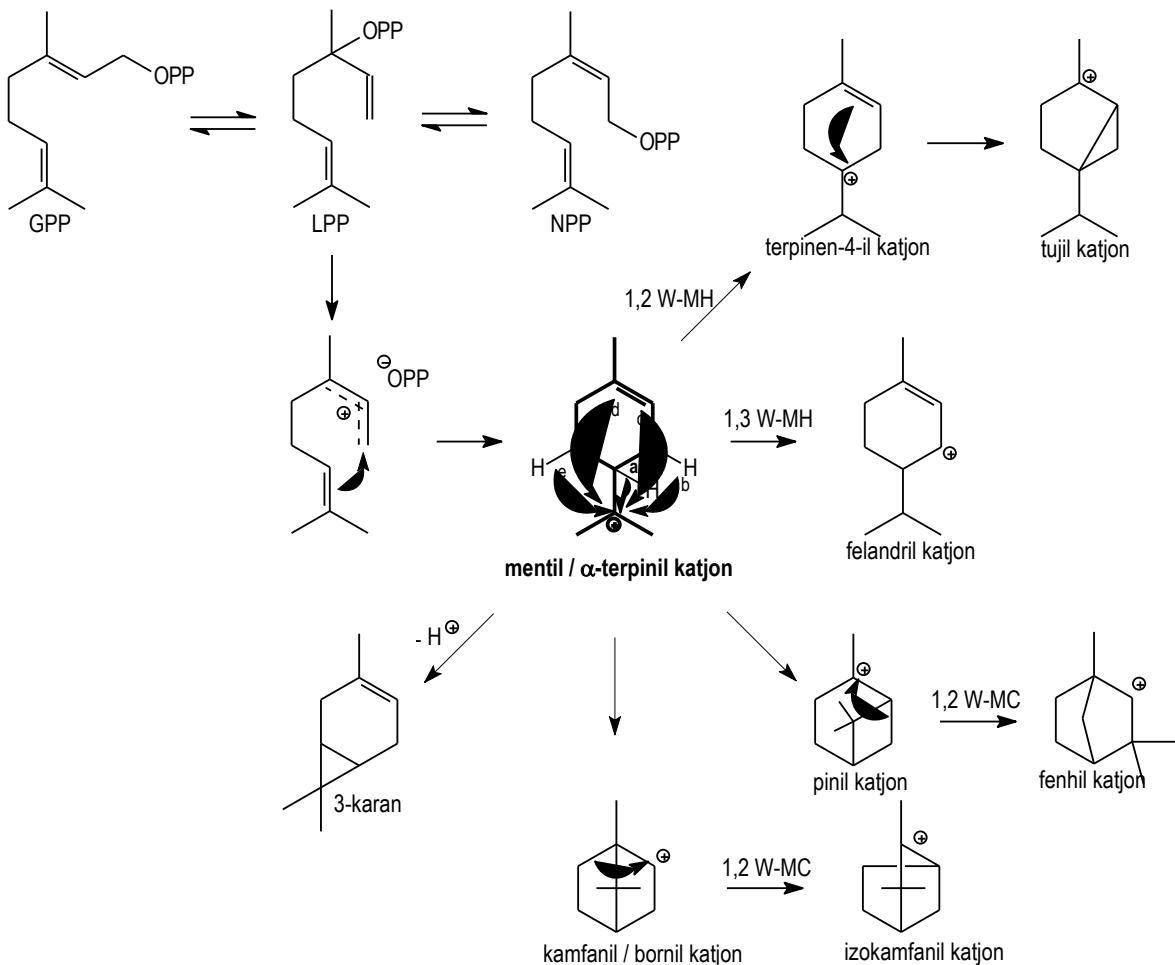
kvalitativnom i kvantitativnom sastavu, analize komponenata etarskih ulja mogu biti posebno interesantne za sistematičare na više taksonomskih nivoa. Mogu doprineti boljem razumevanju geografske infraspecijske diferencijacije. Na primer, razlike u sastavu etarskog ulja severnoameričkih i evropskih populacija *M. arvensis* potvrđuju morfološke i citološke podatke o postojanju dve odvojene geografske rase. Sastav etarskog ulja može da pomogne i u definisanju vrste, na primer, u slučaju *M. aquatica*, ili ukazati na srodnost vrsta. Na primer, dva hemotipa karvon/dihidrokarbon i piperitenon oksid/piperiton oksid, nalaze se jedino kod bliskih (srodnih) vrsta iz sekcije Spicatae. Sastav etarskih ulja može biti od koristi (kao dopunski metod) u detekciji hibridizacije u prirodnim populacijama. Tako je za hibride *M. aquatica* uvek karakteristično prisustvo mentofurana. Jedino hibridi nastali hibridizacijom vrsta, od kojih je bar jedna iz sekcije Spicatae, mogu biti bogati karvonom/dihidrokaronom i piperitenon oksidom/piperiton oksidom. Poslednjih godina publikovan je veliki broj radova koji se bave analizom etarskih ulja kao taksonomskih markera na nižim taksonomskim nivoima, posebno u pokušaju rasvetljavanja srodničkih odnosa pojedinih kompleksnih taksona. U vrstama *Myrica* (Myricaceae), sastav ulja izolovanog iz lista pomogao je da se razjasni nedoumica koja je postojala među taksonomima (Halim i Collins, 1973). Isparljive komponente u familiji Lamiaceae omogućile su razlikovanje između vrsta *Salvia* (Emboden i Lewis, 1967) i *Monarda* (Scora, 1967). Kod vrsta u okviru ove familije primećeno je da je pojava hemotipova uslovljena edafskim faktorima. Tako npr. populacije roda *Thymus* (Vernet, 1976; Adzet et al., 1977) imaju izraženu variabilnost u pogledu sadržaja timola, karvakrola, linaloola, tujan-4-ola i α-terpineola. Slično *Thymus* vrsti, *Satureja douglasii* (Lincoln i Langenheim, 1979) ima zastupljena dva hemotipa koji se razlikuju u položaju oksigenacije sintetisanih monoterpena (položaji 2- i 3-). Autori su ovu pojavu objasnili delovanjem (po biljku) stresogenih faktora- količina svetlosti, uticaj herbivora, ali se u praksi ispostavilo da i drugi nepovoljni faktori (npr. vlažnost) utiču na metabolizam biljke, konkretno na biosintezu terpenoida što za direktnu posledicu ima promenu u sadržaju monoterpena (Gershenzon et al., 1978). Isparljive komponente etarskih ulja familije Rutaceae (sabinen) korišćene su da bi se utvrdilo poreklo *Citrus paradisi* (Scora i Kunamoto, 1983). Sastav etarskog ulja, zajedno sa ostalim karakterima (morphološkim, embriološkim, sadržajem izoenzima) pomogao je da se ustanovi da je *C. paradisi* hibridna vrsta, a da status vrste, od 162 koje je opisao Tanaka (Tanaka, 1977), zaslužuju svega četiri: *C. grandis*, *C. halimii*, *C. medica* i *C. reticulata*. Razlike u sadržaju ulja dobijenih iz klonova vrste *Cynoches* (Orchidaceae) su se pokazale od značaja u tumačenju mikroevolucije i možda simpatičke specijacije (Gregg, 1983).

2.2.2.1. Aciklični monoterpenoidi

Regularni aciklični monoterpenoidi nastaju povezivanjem (glava-rep) dve izoprenske jedinice, i smatraju se derivatima 2,6-dimetiloktana (Buckingham, 1994). Sadržani su u etarskim uljima mnogih biljaka i u ekskrudatima insekata. Skelet regularne aciklične monoterpenoidne strukture predstavljen je na Slici 1. Prilog 2B.1.1. sadrži jedinjenja pomenutog strukturnog tipa koja su identifikovana u etarskim uljima biljaka- isparljive komponente etarskih ulja predstavljaju imput (variable) na osnovu kojih je formirana baza za statističku obradu.

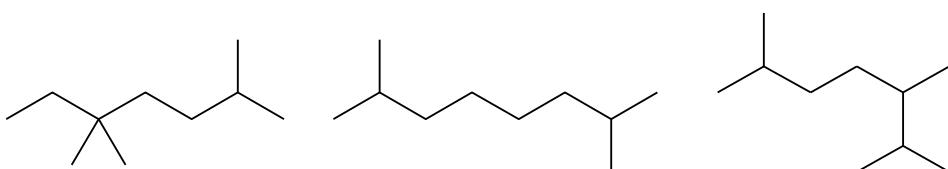


Slika 1. Skelet aciklične regularne monoterpenoidne strukture



Šema 10. Biogenerički prikaz monoterpenoidnih strukturnih tipova

Iregularni aciklični monoterpenoidi nastaju usled drugačijeg povezivanja dve izoprenske jedinice od modusa glava-rep, na primer modus glava-glava. Takođe, mogu nastati preuređenjem ili raskidanjem C-C veza unutar struktura cikličnih monoterpenoida nastalih regularnim povezivanjem izoprenske jedinica (e.g. eukarvon). Monoterpi navedenog skeletnog tipa su česti konstituenti etarskih ulja biljnih vrsta familije Asteraceae. Skelet irregularne aciklične monoterpenoidne strukture predstavljen je na Slici 2, a pregled jedinjenja u Prilogu 2B_{1,2}.



Slika 2. Skelet aciklične irregularne monoterpenoidne strukture

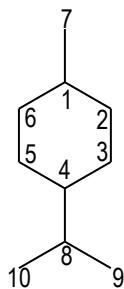
2.2.2.2. Monociklični monoterpenoidi

Većina članova ove grupe terpena u svom molekulu sadrži *p*-mentanski skelet, a njihova biosinteza iz geranil-difosfata obuhvata unutrašnju molekulsku ciklizaciju nastalog karbokatjona. U biogenezi mnogih regularnih

monocikličnih, ali i u biosintezi bicikličnih terpenoida α -terpinil kation predstavlja ključni intermedijer (Šema 10). U biosintezi ovih jedinjenja, ciklizacija može da bude praćena i kontrakcijom prstena i nastajanjem monocikličnih monoterpena koji u svom molekulu sadrže ciklobutanov ili ciklopantanov prsten. U daljem tekstu dat je kratak opis strukturalnih tipova koji su identifikovani u uljima biljaka koje su uzete u obzir pri analizi.

2.2.2.2.1. Terpenoidi mentanskog tipa

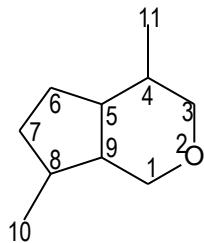
Mentanski skeletni tip se javlja u vidu tri izomerne forme, pa se kao isparljive komponente dobijene u postupcima ekstrakcije iz biljaka mogu sresti *o*-, *m*- i *p*-mentani. Najrasprostranjeniji i najzastupljeniji su *p*-mentani koji nastaju ciklizacijom regularnih acikličnih monoterpenoida. Na Slici 3 predstavljen je skelet strukture *p*-mentanskog tipa. Mnogo su ređe strukture sa *o*- i *m*-mentanskim skeletom, a za njih se prepostavlja da nastaju migracijom alkil grupe iz *p*-mentana. Prilog 2B_{II.1} sadrži strukture *p*-mentanskog skeleta identifikovane u etarskim uljima.



Slika 3. Skelet *p*-mentanskog struktornog tipa

2.2.2.2.2. Iridoidi

Iridoidi čine posebnu grupu monoterpenoida (monoterpenski laktoni). Iako su početni koraci u biosintezi iridoida isti kao i kod regularnih cikličnih monoterpena, ciklizacija zajedničkog acikličnog prekursora, geraniola (Prilog 2B), se u ovom slučaju odvija na potpuno drugačiji način (Dewick, 2001). Monoterpeni iridanskog skeleta (Slika 4) se u prirodi najčešće nalaze vezani u vidu glikozida, u neisparljivom obliku (odstranjuvanjem šećerne komponente nastali aglikon je veoma nestabilan). Neki retki aglikoni (Prilog 2B_{II.2}) su prisutni u etarskim uljima, npr. nepetalakton karakterističan za biljne vrste roda *Nepeta* (Lamiaceae).



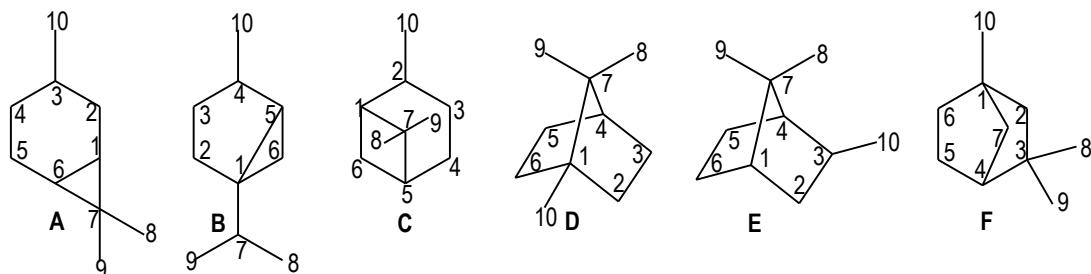
Slika 4. Skelet iridanskog tipa

Hemotaksonomski značaj: Značaj iridoidnih glikozida u hemotansomiji je potvrđen dugogodišnjim istraživanjima. Hegenauer (1969) je prvi ukazao na značaj iridoida u sistematici simpetalnih (krunični lističi slobodni) familija. Iridoidi predstavljaju biogenetsku (evolutivnu) alternativu tipičnim monoterpenima, a potvrda ove hipoteze se može naći kod biljaka familije Lamiaceae gde postoji inverzna zavisnost između producije monoterpena i iridoida (Kooiman, 1972). Kaplan i Gottlieb (1982) smatraju da su iridoidi nastali tokom evolucije kao alternativan vid hemijske zaštite, zamenjujući jedinjenja monoterpenskog tipa na koja su predatori postali imuni. Iridoidi su supstance

gorkog ukusa i izražene antifungalne aktivnosti, ali danas ne predstavljaju potentnu grupu aleohemikalija, iako se predpostavlja da su u prošlosti to bili. Sa stanovišta taksonomije iridoidi su zastupljeni u svega 50-70 familija. Jensen (1975) je zauzeo stav da su iridoidi evoluirali jedanput u višim biljkama, i na osnovu njegove hipoteze proizilazi da svi redovi u kojima se iridoidi produkuju moraju biti monofletski. Koncept o jedinstvenoj grupi familija specijalizovanoj za produkciju iridoida je postao široko rasprostranjen, i postao je glavni razlog zbog koga je familija Fouqueriaceae koja sadrži iridoide i elagitanine reklassifikovana i pridružena u Corniflorae, a sistematicar Dahlgren je svoj taksonomski dijagram prilagodio iridoidnom profilu taksona (Dahlgren, 1976). Iridoidi su proučavani i sa stanovišta nižih taksonomskega nivoa, naročito kod brojnijih familija Lamiaceae, Rubiaceae, Scrophulariaceae i Cornaceae (Hegnauer i Kooiman, 1978). Pokazali su se od velike važnosti kao marker u heterogenoj familiji Cornaceae, koja imala više različitih interpretacija od strane taksonoma. Bate-Smith i saradnici (1975) načinili su sistematičnu studiju u kojoj su uključili sastav iridoida, elagitanina, glu(i)kozida jednostavnih C₈ jedinjenja i antocijana identifikovanih u Cornaceae i u srodnim familijama. Biosintetski obrazac koji su uočili doveo je do jasne veze između Cornaceae i familija sa kojima se Cornaceae familija dovodila u vezu. Za sam rod *Cornus* primećeno je da C₈ glikozidi mogu predstavljati iridoide koji su modifikovani eliminacijom atoma C₁ i C₁₁, i da su ovakva jedinjenja i tipični iridoidi uzajamno isključivi. Na nivou roda *Veronica* se jasno razlikuje od ostalih vrsta familije Scrophulariaceae (Grayer-Barkmeijer, 1973) prema prisustvu jedinjenja katalpola esterifikovanog benzoevom ili cimetnom kiselinom (ili njihovim derivatima). Za taksonome komplikovani rodovi *Lamiastrum* i *Galeopsis* (Lamiaceae) bogati su iridoidima, ali su ova jedinjenja pokazala od male upotrebe vrednosti za rešavanje problema introgresije i poliploidije (Wiefferling i Fikenscher, 1974a,b). Na osnovu skorašnjih analiza koje su obuhvatile rodove *Avicennia* i *Veronica*, utvrđeno je da se iridoidi mogu koristiti za tumačenje odnosa između nižih taksonomske kategorije, npr. na infraspecijskim nivoima (Bousquet-Melou i Fauvel, 1998; Grayer-Barkmeijer, 1973).

2.2.2.3. Biciklični monoterpenoidi

Biciklični monoterpenoidi nastaju sekundarnom ciklizacijom monocikličnih terpenoida (α -terpinil katjon, terpinen-4-il katjon) i/ili daljim intramolekulskim premeštanjima takvih struktura, ali i da mnogi mogu biti artefakti nastali tokom procesa izolovanja ili analize. Biciklični ciklopropani karani ([4.1.0] biciklični sistem) i tujani ([3.1.0] sistem), biciklični ciklobutani pinani ([3.1.1] sistem), i biciklo [2.2.1] heptani kamfani, izokamfani i fenhani su najvažniji predstavnici ove klase monoterpenoida (Slika 5). Poređenjem isparljivih metabolita izolovanih i/ili identifikovanih u biljnog materijalu, možemo primetiti da je među strukturnim tipovima fenhanski najmanje, a pinanski najviše zastupljen. Prilog 2B_{III} sadrži detaljan prikaz komponenata koje pripadaju klasi bicikličnih monoterpenoida detektovanih u uljima biljaka uzetih u razmatranje pri izradi baze za statističku analizu.



Slika 5. Biciklični monoterpenoidi. karanskog (A), tujanskog (B), pinanskog (C), kamfanskog/bornanskog (D), izokamfanskog (E) i fenhanskog (F) skeleta

2.2.2.2.4. Triciklični monoterpenoidi

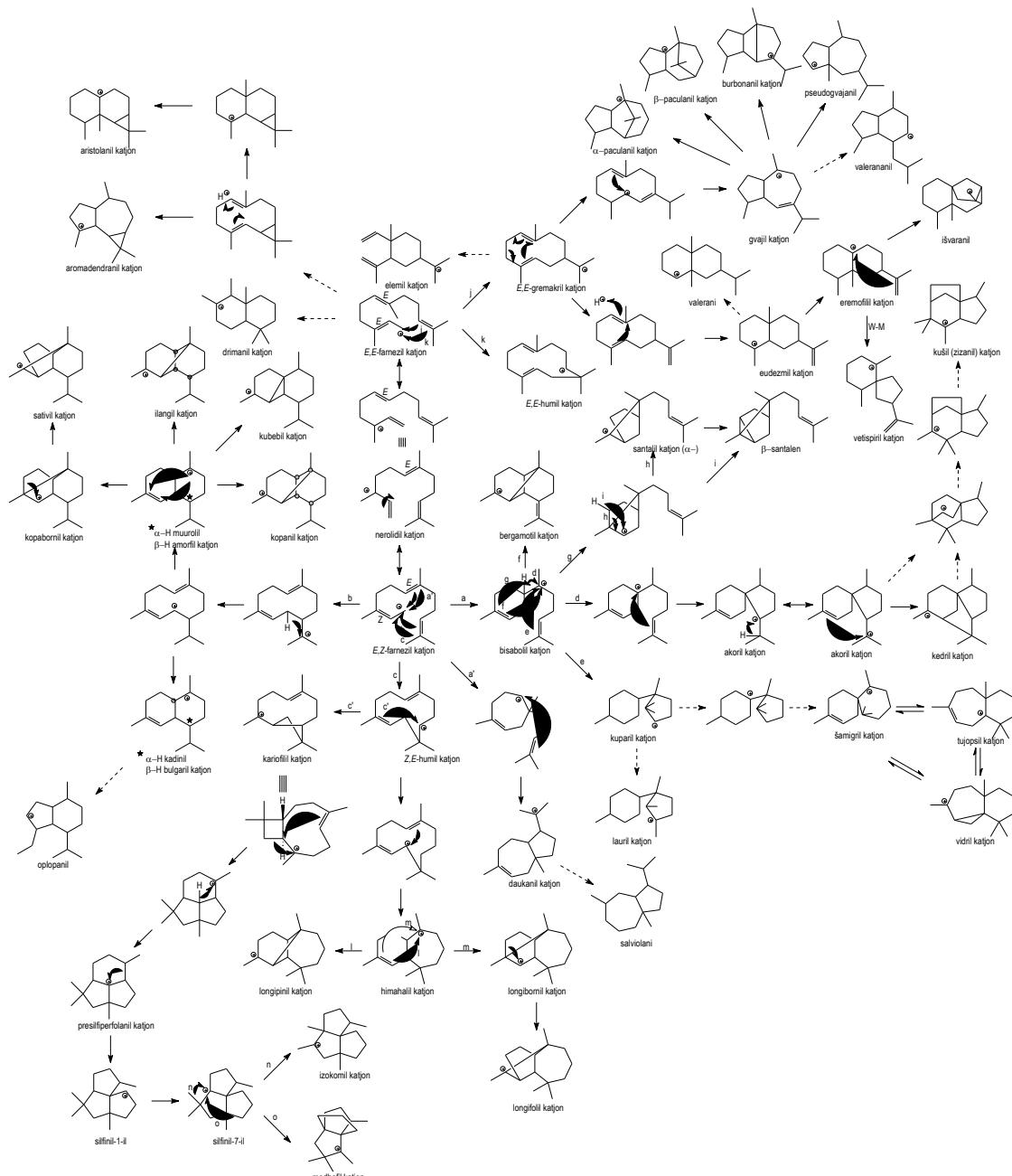
Triciklični monoterpen triciklen (1,7,7-trimetiltriciklo[2.2.1.0^{2.6}]heptan) je predstavnik pomenute klase, i čest je konstituent etarskih ulja (Prilog 2B).

2.2.2.3. Seskviterpenoidi

Seskviterpenoidi (C_{15}) u molekulu sadrže tri izoprenske jedinice. Konstituenti su mnogih živih sistema, ali su naročito zastupljeni u višim biljkama. Iako vode biogenetsko poreklo od farnezil-difosfata predstavljaju strukturno najraznovrsniju grupu (u Dictionary of natural products, Buckingham (1994) navodi čak 147 različitih strukturnih tipova) isparljivih terpenoida. Ukratko, Šema 11 daje prikaz biosinteze seskviterpenoida. Opšti sistem klasifikacije razlikuje aciklične i ciklične seskviterpenoide, dok u okviru cikličnih struktura razlikujemo mono-, bi- i triciklične (klasifikacija izvršena na osnovu veličine prstena). Dalja podela nastalih struktura je izvršena prema skeletnim tipovima (Šema 11). U tekstu koji sledi neće biti razmatrana detaljna podela svih do sada poznatih seskviterpenskih tipova i struktura, već samo onih koje su bile identifikovane u etarskim uljima nasumično izabranih biljnih vrsta korišćenih pri formiranju baze za statističku analizu podataka (Prilog 2C). Takve strukture su dalje klasifikovane u odgovarajuće seskviterpenske tipove sledeći biogenetski sistem klasifikacije, a pojedini tipovi (u zavisnosti od zastupljenosti u analiziranim uzorcima) dalje praćeni prema prirodi i položaju funkcionalnih grupa.

Hemotaksonomski značaj: U gimnospermama jedinjenja poput β -kariofilena, α -kadinena, α -gvajena, β -elemena, farnezena i α -humulena pokazala su se od koristi za opisivanje vrsta *Abies* (Zavarin et al., 1978) i *Pinus* (Bailey et al., 1982; von Sturm et al., 1983). Na osnovu profila seskviterpena utvrđena je bliska generička veza između vrsta *Daucus* i *Pseudorlaya* (Williams i Harborne, 1981) familije Apiaceae, kao i razlika između vrsta *Dipterocarpus* i *Doona* (Bisset et al., 1966) familije Dipterocarpaceae. Na osnovu produkcije fitoaleksina saskviterpenoidne strukture, npr. rišitina, utvrđena je bliska veza između pojedinih rodova familije Solanaceae (Stoessel et al., 1976). Međutim, primećena je i izuzetna plastičnost sastava. Tako su npr. Langenheim i Stubbleibine (1983) primetili da postoji znatna varijacija u sastavu seskviterpena izolovanih iz listova roditeljskih biljaka *Hymenaea courbaril* (Fabaceae). Za ovakav vid fleksibilnosti u hemotipu rečeno je da predstavlja adaptivnu osobinu biljaka potomaka prema herbivorima koji se hrane biljkama roditeljima. Biljke potomci emituju i ili sintetišu jedinjenja koja ih čine nejestivim.

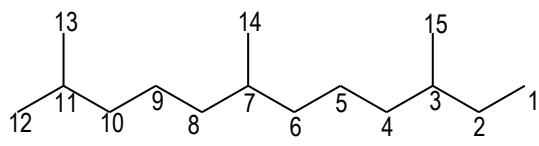
Seskviterpenski laktoni su grupa jedinjenja koja se vezuje za evolutivno naprednije taksonе, uglavnom biljke familije Asteraceae. Biogenetska veza između tipova seskviterpenskih laktona je poznata (Herz, 1977; Seaman, 1982), ali se zapravo malo zna o biosintetskim putevima. Obrazac u produkciji seskviterpenskih laktona kod vrsta roda *Ambrosia* pokazao se kao koristan za utvrđivanje geografskog porekla roda (Mabry, 1970; Renold, 1970). Seaman i Funk (1983) su primenom biogenetske kladističke analize na vrstama subtribusa Ambrosiinae (tribus Heliantheae, familija Asteraceae) bogatim seskviterpenoidima ukazali na karakteristike tribusa. Ispostavilo se da kod biljaka roda *Artemisia* postoji korelacija između građe cveta i šeme produkcije seskviterpenskih laktona (Greger, 1977). Ista primedba važi za distribuciju seskviterpenskih laktona npr. partenolida i postojeću (morphološku) klasifikaciju u okviru roda *Parthenium* (Rodrigues, 1977). Razlike u filogeniji između Severno Američkih i Afričkih vrsta roda *Vernonia* predložene su na osnovu distribucije seskviterpenskih laktona glaukolida-A i vernolepina. Međutim, istraživanja su istakla da između ovih vrsta postoji i bliža veza od predpostavljene (Gershenson, 1984). Pokušaji primene seskviterpenskih laktona za razlikovanje podvrsta (hemijskih rasa) u okviru vrsta *Artemisia tridentata* (Kelsey et al., 1975) i *Myoporum deserti* (Sutherland i Park, 1967) bili su bez uspeha.



Šema 11. Biogenerički prikaz strukturalnih tipova seskviterpenoidea identifikovanih u etarskim uljima odabranih biljaka

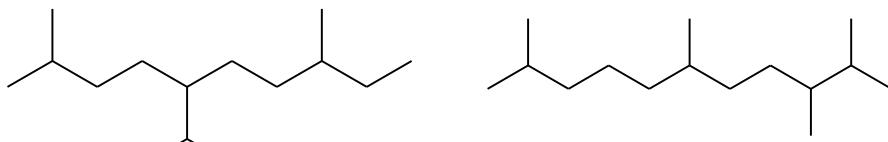
2.2.2.3.1. Farnezani

Obični farnezanski (aciklični) seskviterpenoidi nisu značajno rasprostranjeni u prirodi u većem broju (česti konstituenti etarskih ulja većine biljaka), mada je poznat značajan broj jedinjenja tipa farnezola, naročito derivata koji u svom molekulu sadrže furanov prsten.



Slika 6. Farnezanski skeletni tip

Iregularni seskviterpenoidi bi bili svi oni koji odstupaju od povezivanja izoprenskih jedinica modusom glava-rep, kao i oni nastali preuređenjem farnezil ili nerolidil katjona (regularnih acikličnih prekursora) ili nastali degradacijom (cikličnih diterpenoida tipa cembrana) ili raskidanjem cikličnih struktura. Na Slici 7 su data dva primera irregularne seskviterpenske strukture.

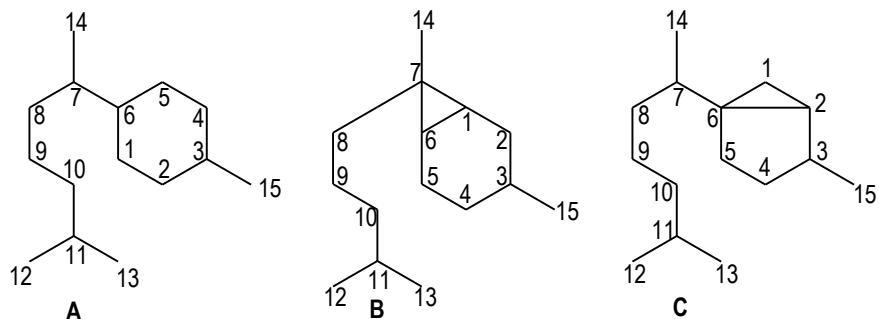


Slika 7. Skelet irregularne seskviterpenske strukture

2.2.2.3.2. Monociklični farnezanski seskviterpenoidi

2.2.2.3.2.1. Bisabolani i ciklobisabolani

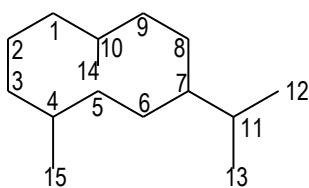
Bisabolani su veoma rasprostranjeni u prirodi, naročito među višim biljakama (Slika 8). Ugljovodonici ovog tipa su česti sastojci etarskog ulja mirte, bergamota, đumbira, dok se oksigenovani predstavnici u većim količinama nalaze prisutni u ulju kamilice.



Slika 8. Strukture bisabolanskog (**A**) i ciklobisabolanskog: sesvikaranskog i seskvisabinanskog (**B** i **C**) skeletnog tipa

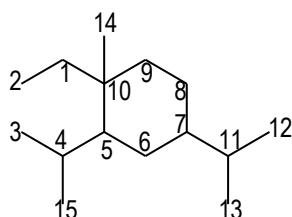
2.2.2.3.2.2. Germakrani i elemani

Germakrani nastaju iz farnezana formiranjem ciklusa između C₁-C₁₀. Velika grupa germakrana (preko 300 različitih jedinjenja izolovano iz prirodnih izvora, Breitmaier, 2006) može se podeliti na obične germakrane (one bez laktonskog ili furanovog prstena u okviru strukture), 12,6-germakranolide, furanogermakrane, nor- i homogermakrane, sekogermakrane i ciklogermakrane. Germakrani (Slika 9) se odlikuju velikom konformacionom fleksibilnošću (ciklodekadienski sistem), i lako podležu Cope-ovom premeštanju i sekundarnim transformacijama. Predstavljaju važan biogenetski i biosintetski intermedijer bilo između farnezil- (FPP) ili nerolidil-difosfata (NPP) i nekoliko klasa seskviterpenoida (eudezmani, gvajani, eremofilani, germakranolidi, spirovetivani, kadinani, amorfani, i dr.).



Slika 9. Germakranski skeletni tip

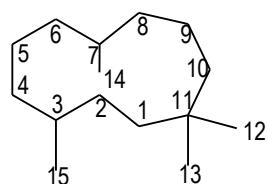
Elemani nastaju Cope-ovim premeštanjem odgovarajućih 1(10),4-germakradiena (do elemadiena). Kao primjeri navedenoj činjenici mogu da posluže seskviterpeni šiobunol nastao Cope-ovim premeštanjem iz 1(10),4-germakradien-6-ola, ili β -elemenon nastao Cope-ovim premeštanjem germakrona. Za jedinjenja navedenog strukturnog tipa pretpostavlja se da su artefakti nastali u procesu izolovanja (termalni artefakti germakrana).



Slika 10. Elemanski skeletni tip

2.2.2.3.2.3. Humulani

Zatvaranjem prstena u molekulu farnezana između C₁ i C₁₁ (ali i biogenetski preko farnezil-difosfata kao intermedijera) nastaje humulanski seskviterpenski skelet (Slika 11), koji ima preko tridesetak predstavnika izolovanih iz prirodnih izvora (javljaju se kao dominantni konstituenti familija Cannabaceae, Caryophyllaceae i Zingiberaceae).

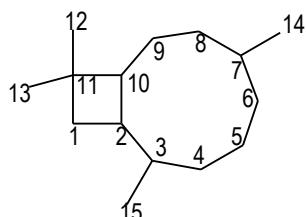


Slika 11. Humulanski skeletni tip

2.2.2.3.3. Policiklični farnezanski seskviterpenoidi

2.2.2.3.3.1. Kariofilani

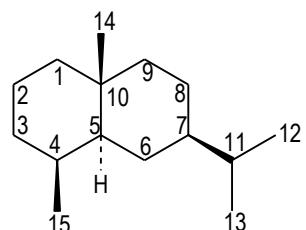
Kariofilanski skeletni tip nastaje daljom ciklizacijom humulanskog skeleta (ciklobutanov prsten se formira između C₂ i C₁₀). Do sada je iz prirodnih izvora poznato oko 30 struktura navedenog skeletnog tipa.



Slika 12. Kariofilanski skeletni tip

2.2.2.3.3.2. Eudezmani

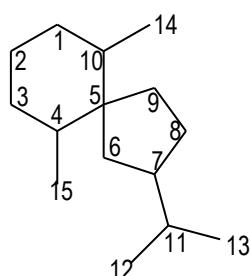
Eudezmani čine grupu od preko 500 poznatih jedinjenja. U starijoj literaturi navodili su se pod drugačijim nazivom- selinani. Eudezmansi skelet je široko rasprostranjen u prirodi, sa izvesnom razlikom u stereochemiji u zavisnosti od tipa organizma koji ga biosintetiše. Tako jetrenače sintetišu isključivo *ent*-eudezmane. Poput germakrana, eudezmani se mogu podeliti na jednostavne eudezmane, eudezman-12,6-olide, eudezman-12,8-olide, furanoeudezmane, sekoeudezmane i noreudezmane.



Slika 13. Eudezmansi skeletni tip

2.2.2.3.3.3. Spirovetivani

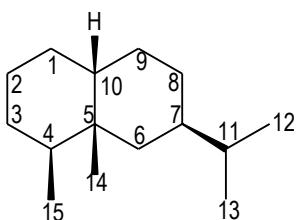
Spirovetivani (takođe poznati i kao vetispirani, Prilog 2C_{II.8.}) sastojci su etarskog ulja vetivera. Primećeno je da se javljaju i u zaraženom krompiru, gde igraju ulogu fitoleksina. Derivati su eudezmana.



Slika 14. Spirovetivanski skeletni tip

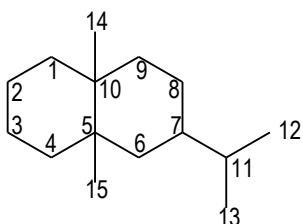
2.2.2.3.3.4. Eremofilani, valerani i cikloeremofilani

Eremofilani nastaju iz eudezmana migracijom $C_{(15)}H_3$ grupe sa C_{10} na C_5 . Do sada je iz viših biljaka izolovano preko 150 eremofilanskih (i furanoeremofilanskih) derivata. Kao i kod ostalih strukturalnih tipova koji su poznati po brojnosti jedinjenja i velikoj raznovrsnosti u okviru samog tipa, u okviru eremofilana možemo napraviti sledeću podelu: jednostavnji eremofilani, eremofilolidi i furanoeremofilani (*Senecio*, Asteraceae) i, seko- i abeoeremofilani i noreremofilani.



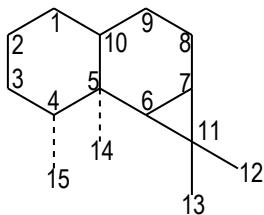
Slika 15. Eremofilanski skeletni tip

Valeranski strukturni tip nastaje iz eudezmana migracijom $C_{(15)}H_3$ grupe sa C_4 na C_5 . Nasuprot eremofilanima, u prirodi je malo zastupljen (koren *Valeriana officinalis*, *Nardostachys jatamansi*).



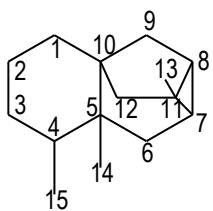
Slika 16. Valeranski skeletni tip

Aristolani su 6,11-cikloeremofilani.



Slika 17. Aristolanski skeletni tip

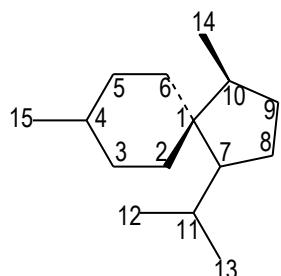
Išvarani čine malu grupu 7-11/10-12-bicikloeremofilana. Ovi retki tetraciclicni seskviterpeni izolovani su uglavnom iz biljaka familije Aristolochiaceae.



Slika 18. Išvaranski skeletni tip

2.2.2.3.3.5. Akorani

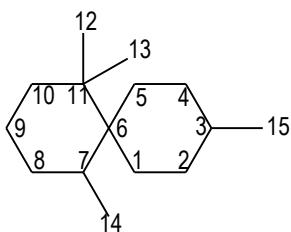
Akorani (spiro[4.5]dekani) formalno nastaju povezivanjem C₁-C₆ i C₆-C₁₀ u farnezanu.



Slika 19. Akoranski skeletni tip

2.2.2.3.3.6. Hamigrani

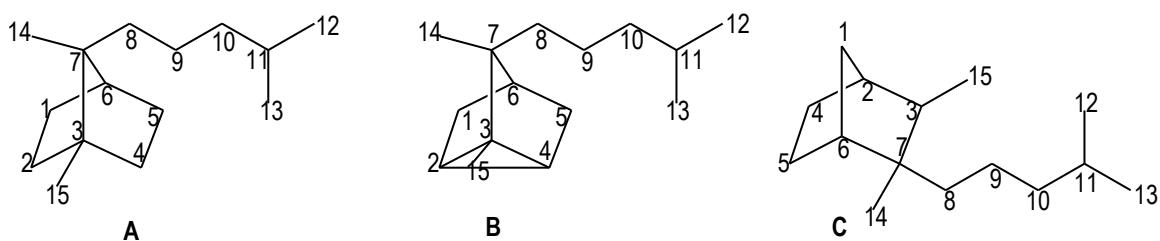
Hamigrani (spiro[5.5]dekani) formalno nastaju povezivanjem C₁-C₆ i C₆-C₁₁ u molekulu farnezana. Uglavnom, sva do sada izolovana jedinjenja ove strukture, predstavljaju konstituente algi. Svega nekoliko predstavnika identifikovano je i u materijalu biljnog porekla (Cupressaceae).



Slika 20. Hamigranski skeletni tip

2.2.2.3.3.7. Kamferenani i santalani

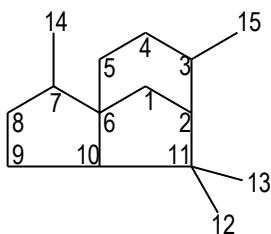
Kamferenani iz *Cinnamomum camphora* i α-santalani i β-santalani iz sandalovine (*Santalum album*) su biogenetski povezani, a svi formalno nastaju iz molekula farnezana. Ugljenici C₁ i C₆, i C₃ i C₇ u molekulu farnezana formalno grade biciklo[2.2.1]heptanski-skelet kamferenana. Dalje, iz kamferenana formiranjem veze između C₂ i C₄ nastaju triciklični α-santalani, dok raskidanje C₃-C₄ veze u molekulu farnezana, uz formiranje novih veza između C₂ i C₄, C₃ i C₇ i C₁ i C₄ vodi do nastanka biciklične strukture β-santalana.



Slika 21. Kamferenanski (A), α- i β-santalanski (B i C) skeletni tip

2.2.2.3.3.8. Kedrani

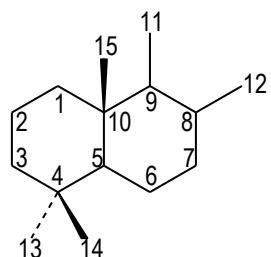
Ovaj skeletni tip se formalno može izvesti iz farnezena (povezivanjem C atoma u položajima C₁ i C₆, C₂ i C₁₁, i C₆ i C₁₀). Migracijom C_{(15)H₃} grupe sa C₃ na C₅ iz kedrana nastaju izokedrani. Kedrani su sastojni ulja izolovanog iz četinara i četinarskih smola (*Juniperus*).



Slika 22. Kedranski skeletni tip

2.1.2.3.3.9. Drimani

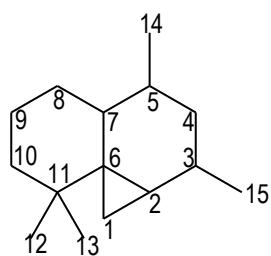
Drimanski skeletni tip formalno nastaje ciklizacijom (formiranjem veze između C₂ i C₇, odnosno C₆ i C₁₁) iz farnezana. Mogu se naći u gljivama, ali i u višim biljkama.



Slika 23. Drimanski skelet

2.2.2.3.3.10. Tujopsani

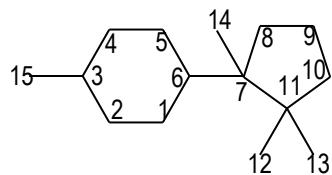
Tujopsani se mogu naći u višim biljkama, dok se *ent*-tujopsani nalaze u jetrenjačama. Izvedeni iz molekula farnezana, odakle formalno nastaju raskidanjem C₅-C₆ veze, uz formiranje novih veza između C₁-C₆, C₂-C₆, C₅-C₇ i C₆-C₁₁.



Slika 24. Tujopsanski skelet

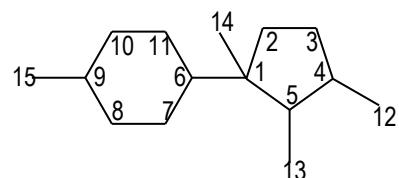
2.2.2.3.3.11. Kuparani, laurani i zizani

Kuparani nastaju ciklizacijom C₆ i C₁₁ bisabolanskog skeleta. Sastojci su ulja jetrenjača, morskih organizama (algi) i viših biljaka (Prilog 2C_{II}).



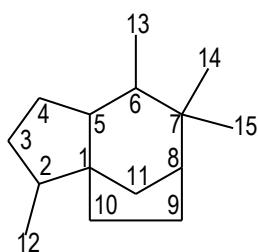
Slika 25. Kuparanski skelet

Laurani uglavnom čine isparljive metabolite algi.



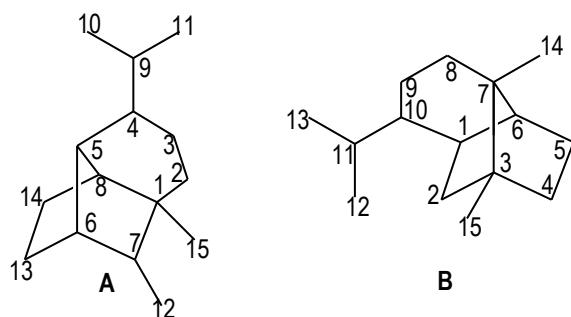
Slika 26. Lauranski skelet

Zizanski skeletni tip nastaje formalno iz molekula farnezana povezivanjem C₂ i C₁₁, C₆ i C₁₀, kao i C₆ i C₁₅, u triciklični skelet prezida, koji se zatim preuređuje do zizaana migracijom C₍₁₄₎H₃ sa C₆ na C₇.



Slika 27. Zizanski skelet

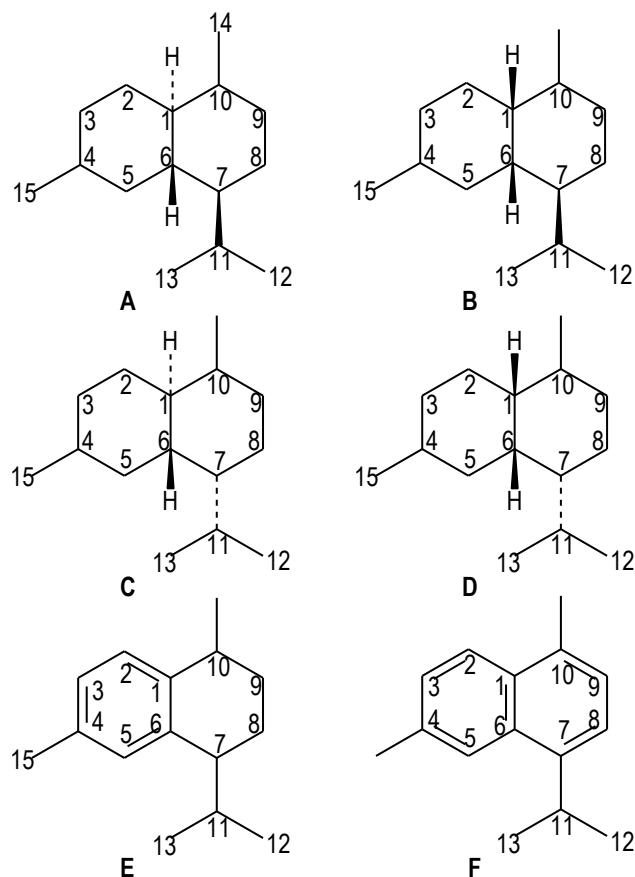
2.2.2.3.3.12. Sativani i kopakamfani



Slika 28. Sativanski (A) i kopakamfanski (B) skelet

2.2.2.3.3.13. Kadinani

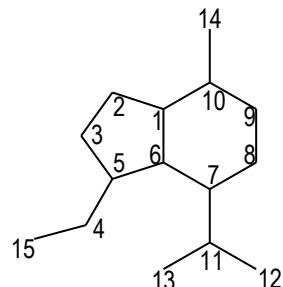
Kadinani formalno nastaju ciklizacijom farnezana preko C₁ i C₆, i C₅ i C₁₀. U zavisnosti od relativne konfiguracije na ugljenikovim atomima C₁, C₆ i C₇ osnovnog skeleta, razlikujemo i odgovarajuće podtipove kadinanske strukture: kadinani i bulgarani imaju *trans*-, dok muurolani i amorfani imaju *cis*- način povezivanja C₁ i C₆ u dekalinski sistem, a *izo*-propil grupa u položaju C₇ orientacije α- (kadinani i muurolani) ili β- (amorfani i bulgarani). Osnovni skelet može biti i aromatizovan, pa razlikujemo još dva podtipa: kalamenenski, čiji derivati sadrže benzenoidni, i kadinanski sa naftalenskim sistemom.



Slika 29. Kadinanski skeletni tipovi: kadinani (A), muurolani (B), bulgarani (C), amorfani (D), kalameneni (E) i kadaleni (F)

2.2.2.3.3.14. Oplopani

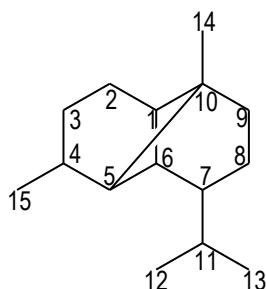
Oplopani su do sada identifikovani samo u višim biljkama, i predstavljaju 3(4→5)-abeokadinane.



Slika 30. Oplopanski skelet

2.2.2.3.15. Kopaani

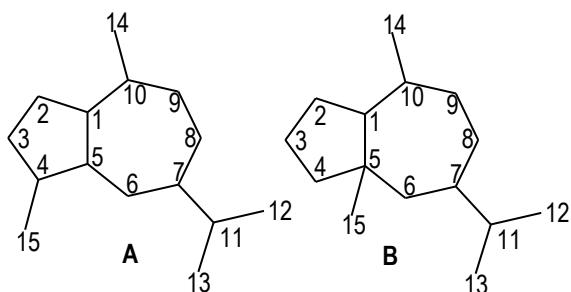
Kopaani se mogu smatrati bilo 5,10-ciklokadinanima ili 1,6-cikloeudezmanima.



Slika 31. Kopaanski skelet

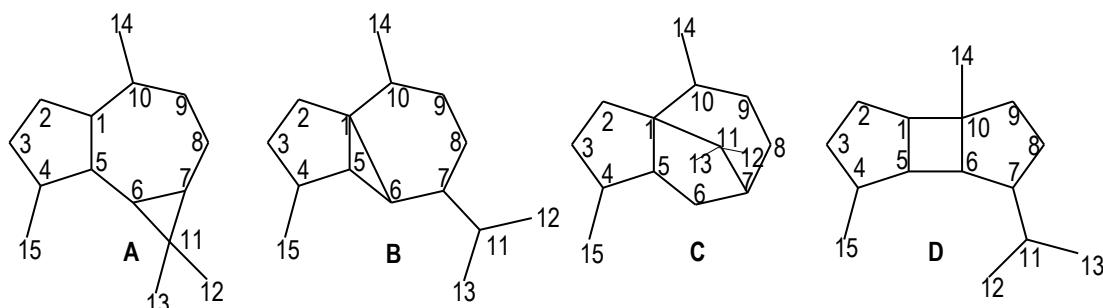
2.2.2.3.16. Gvajani, ciklo i abeogvajani

Ova velika klasa podeljena je na jednostavne gvajane, 12,6-gvajanolide, 12,8-gvajanolide, dimere gvajana, i seko-, ciklo- i abeogvajane. Gvajani se još nazivaju i proazuleni, jer njihovi derivati prilikom izolovanja (zagrevanjem ili pri destilaciji) često podležu dehidrataciji do azulena (gvaja-1,3,5,7,9-pentaena). Migracija $C_{(15)}H_3$ grupe sa C_4 na C_5 osnovnog gvajanskog skeleta vodi formiranju pseudogvajanskog skeleta. Na C_4 se uvek nalazi kiseonična funkcionalna grupa.



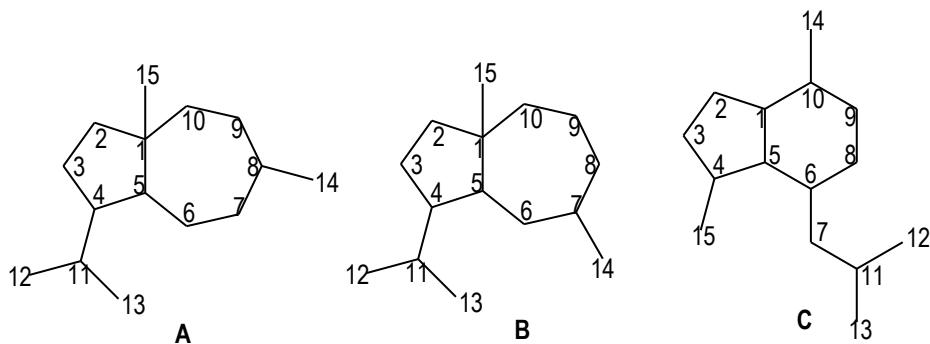
Slika 32. Gvajansi (A) i pseudogvajansi (B) skelet

Aromadendrani su 6,11-ciklogvajani. Jedinjenja kubebanskog skeleta čine malu grupu isparljivih metabolita. Po strukturi predstavljaju 1,6-ciklogvajane. Pačulani su 1,11-ciklogvajani. Bourbonani predstavljaju 6,10-ciklogvajane.



Slika 33. Ciklogvajani: aromadendrani (A), kubebani (B), pačulani (C) i bourbonani (D)

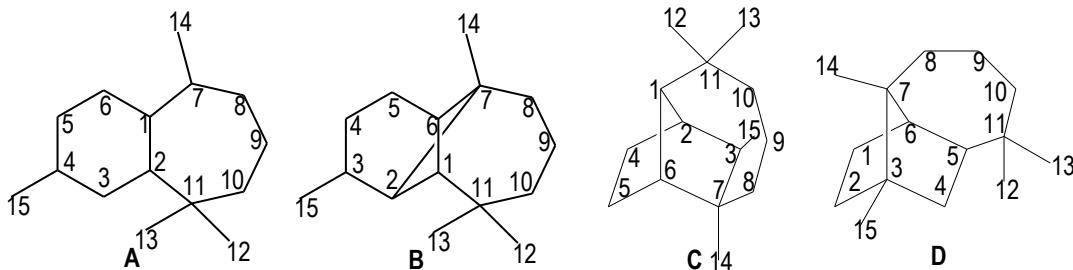
Daukani i *izo*-daukani (salviolani) biogenetski nastaju iz gvajana. Valerenani predstavljaju 8(7→6)-abeogvajane.



Slika 34. Daukani (A), *izo*-daukani (B) i valerenani (C)

2.2.2.3.3.17. Himahalani, longipinani, longibornani i longifolani

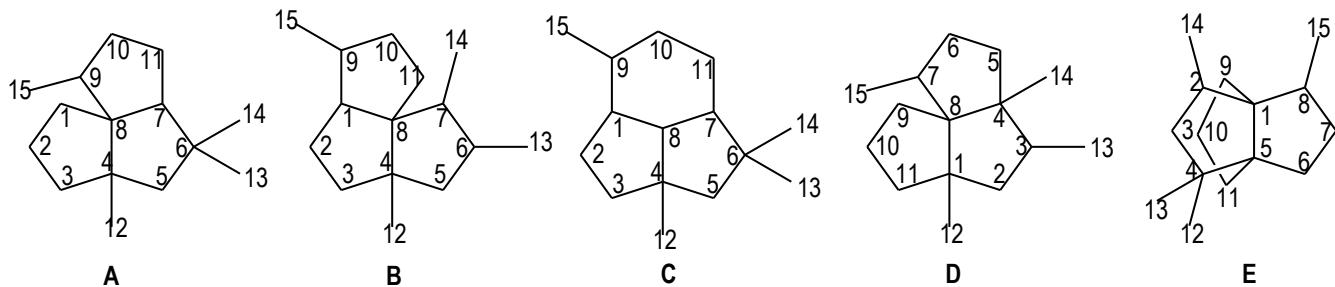
Formiranjem veza između C₁ i između C₆, i C₁ i C₁₁ molekul farnezana se formalno prevodi u biciklični skelet himahalana. Longipinani predstavljaju 2,7-ciklohimahalane. Longibornani su 3,7- ciklohimahalani. Longifolani nastaju iz longibornana 1,2-C premeštanjem.



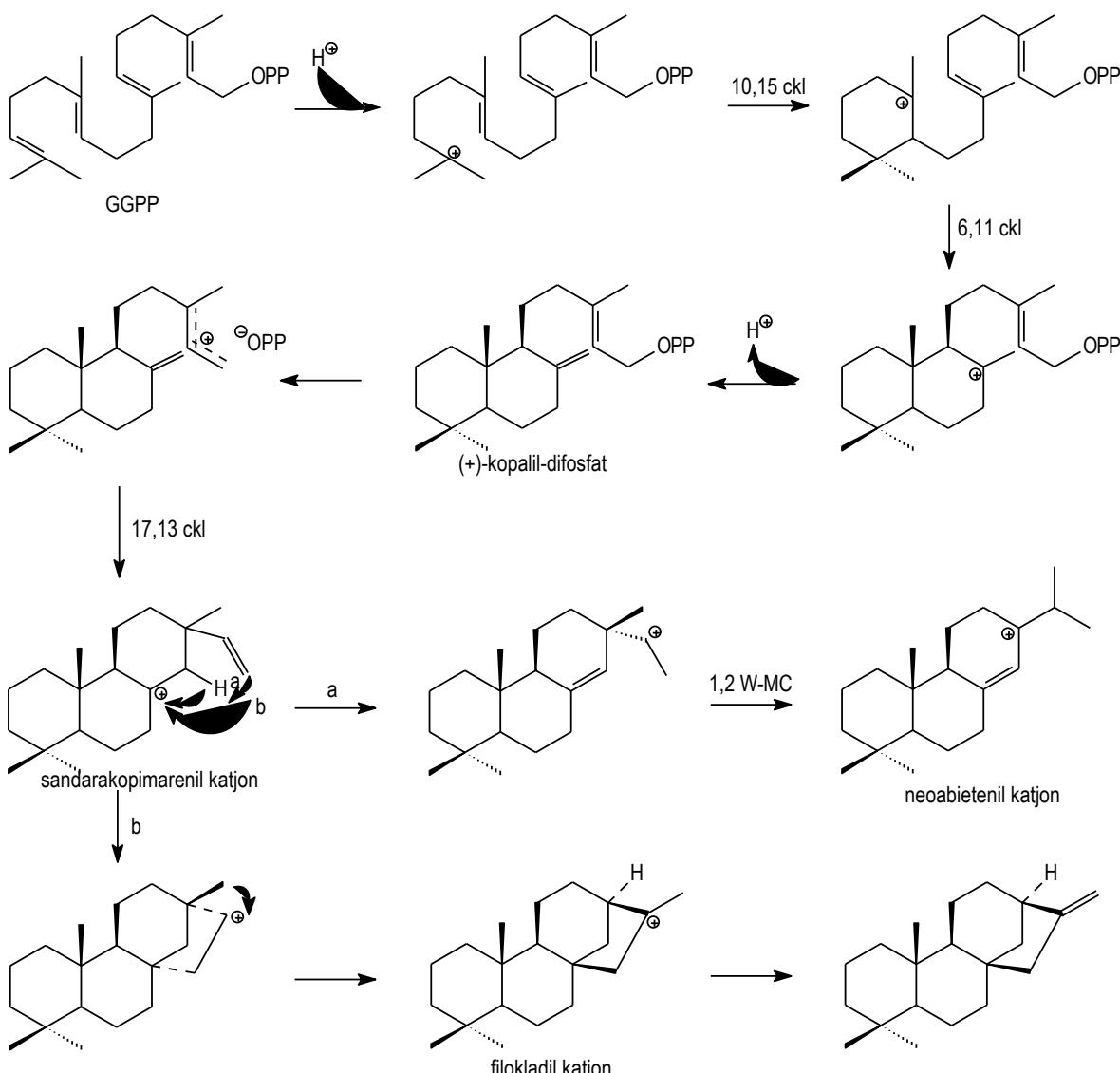
Slika 35. Himahalani (A), longipinani (B), longibornani (C) i longifolani (D)

2.2.2.3.4. Policiklični seskviterpenoidi: trikvinani i petazitani

Linearni i angularni seskviterpenski trikvinani (silfinani, silfiperfolani, presilfiperfolani, izokomani i modhefani) čine grupu od pedesetak izolovanih isparljivih jedinjenja iz biljaka familije Asteraceae. Presilfiperfolani predstavljaju klasu seskviterpenoidnih struktura koje se ne pokoravaju izoprenskom pravilu, te se ne mogu povezati sa formalnom ciklizacijom molekula farnezana. Silfiperfolani predstavljaju još jednu strukturnu varijaciju nastalu iz presilfiperfolana migracijom C₁₁ sa C₇ na C₈. Silfinani nastaju migracijom C₉ sa C₁ na C₈. Migracija C_{(14)H} u molekulu silfinana sa C₆ na C₇ vodi nastanku izokomana. Modhefani formalno nastaju iz silfinana migracijom C₃ sa C₄ na C₇.



Slika 36. Silfinani (A), silfiperfolani (B), persilfiperfolani (C), izokomani (D) i modhefani (E)



Šema 12. Mehanizam biogeneze odabranih diterpenskih strukturnih tipova

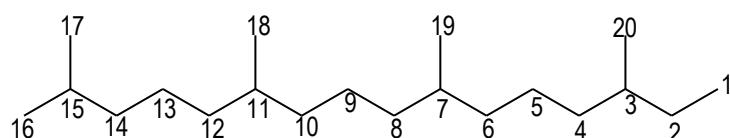
2.2.2.4. Diterpenoidi

Molekuli koji pripadaju ovoj klasi predstavljaju veliku grupu strukturno raznovrsnih jedinjenja, izvedenih biogenetski iz geranilgeranil-pirofosfata (Šema 12). Diterpenoidi (C_{20}) predstavljaju široko rasprostranjenu grupu jedinjenja u carstvu Vegetalieae. Većinom su izolovani iz viših biljaka i gljiva, i uglavnom se javljaju u vidu di-, tri- ili tetracicličnih, ređe acikličnih jedinjenja (Dewic, 2002). Smatralju se sekundarnim metabolitima, iako u mnogim biljkama učestvuju u važnim fiziološkim procesima, ili ostvaruju ekološku ulogu. Tako na primer, diterpenoidi džiberalini ostvaruju ulogu u rastu biljaka i imaju funkciju hormona regulatora procesa, fitoaleksini su važni sa aspekta prirodnog odbrambenog mehanizma koje su biljke razvile da bi se zaštitiile od predatora ili patogenih mikroorganizama, fitol je strukturni segment molekula hlorofila. Mnoga jedinjenja koja pripadaju ovoj klasi važna su i sa medicinskog aspekta, i koriste se bilo kao pomoćna lekovita sredstva, bilo kao zvanično priznati i registrovani farmakološki preparati. Osim uloge u regulatornim procesima, ova klasa jedinjenja je interesantna i sa stanovišta hemotaksonomije.

Hemotaksonomski značaj: Diterpenoidi su do sada korišćeni kao hemotaksonomski markeri na stupnju infra i supra generičkih nivoa. Neki diterpenoidi, poput abietinske kiseline ili mezereina su ograničenog rasprostranjenja. Familije koje su morfološki slične Euphorbiaceae (*Croton*) i Thymelaeaceae (*Daphne*) proizvode diterpenske estre forbol i mezerein (iritanti, ko-kancerogeni). Predloženo je da postojanje jako sličnih jedinjenja- pomenutih diterpenskih estara upućuje na bližu vezu između dve familije nego što je bila predpostavljena (Ourisson, 1974). Diterpenoidi se često nalaze prisutni u smolnim kiselinama gimnospermi, a pokazale su se kao nezamenljive u rešavanju taksonomskih problema u Cupressaceae (Gough i Welch, 1978). Pokazalo se da je akumulacija i konzervacija skeleta diterpenoidnih struktura od važnosti u hemotaksonomskom pristupu klasifikacije biljaka koje pripadaju familiji Lamiaceae (Vestri Alvarenga et al. 2001).

2.2.2.4.1. Fitani

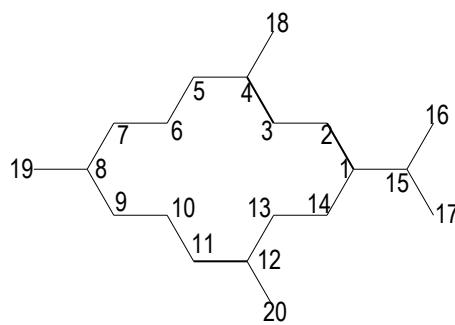
Do sada je izolovano oko 5000 prirodno rasprostranjениh cikličnih i acikličnih struktura nastalih iz ugljovodonika fitana. Fitani predstavljaju regularne aciklične diterpenoide. Struktura fitanskog tipa prikazana je na Slici 37.



Slika 37. Fitanski skelet

2.2.2.4.2. Cembrani

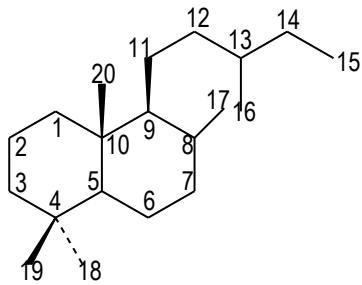
Cembrani predstavljaju veliku grupu diterpena, širokog prirodnog rasprostranjenja (Slika 38). Strukture ovog tipa javljaju se u višim biljkama, insektima i morskim organizmima. 3,7,11,15-Cembratetraeni (ili cembrani grupe A) su rasprostranjeni među višim biljkama.



Slika 38. Cembranski skelet

2.2.2.4.3. Labdani

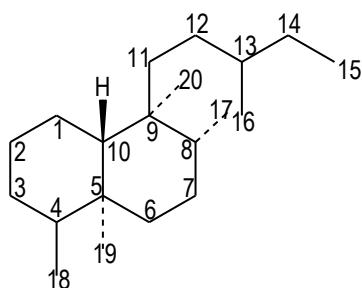
Labdani čine veliku i raznovrsnu grupu diterpenoida. Preko 500 jedinjenja ovog tipa izolovano je u prirodi (javljaju se u oba enantiomerna oblika), uglavnom iz viših biljaka. Predstavljaju 8,11-10,15-ciklofarnezane, i sadrže dekalinski sistem u osnovi strukture. Veoma su rasprostranjeni u smolama i gumnim materijalima nekih četinarskih i egzotični biljaka (*Cistus labdaniferus*, *Spuma falcata*, *Agastachys australis* i td.). Osnovna struktura labdanskog tipa data je na Slici 39.



Slika 39. Labdanski skelet

2.2.2.4.4. Klerodani

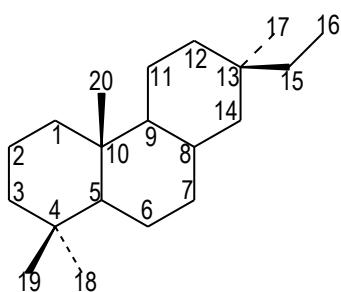
Klerodani nastaju iz labdana migracijom dve metil grupe. Strukture ovog tipa su najmanje rasprostranjene u prirodi. Osim u tropskom bilju (*Solidago*) nađeni su i u ekstraktima biljaka roda *Teucrium* i *Ajuga*. Jedinjenja ovog tipa su uglavnom fizioški i farmakološki aktivna (halucinogeni).



Slika 40. Klerodanski skelet

2.2.2.4.5. Pimarani

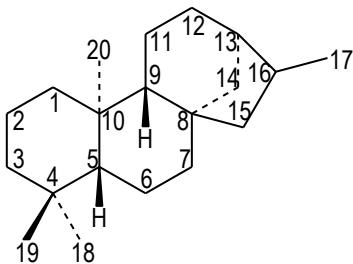
Pimarani i izopimarani (raniji naziv sandarakopimaranii) su 13,17-ciklolabdani sa perhidrofenantrenskim skeletom u osnovi strukture, sa razlikom u konfiguraciji na C₁₃. Premeštanem i ciklizacijom iz pimarana nastaju rozani (C₍₂₀₎H₃ migrira sa C₁₀ na C₉). Retko su rasprostranjena u prirodi, uglavnom se javljaju kao sastojci etarskog ulja pojedinih biljaka.



Slika 41. Pimaranski skelet

2.2.2.4.6. Kaurani

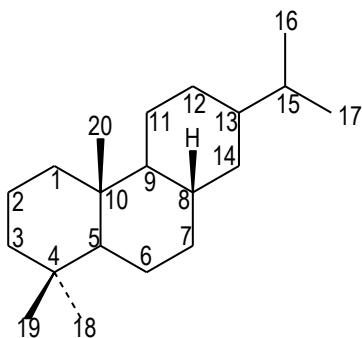
Kaurani nastaju ciklizacijom pimaril katjona kao intermedijera, uz dalje preuređenje strukture premeštanjem.



Slika 42. Kauranski skelet

2.2.2.4.7. Abietani i totarani

Abietani formalno mogu nastati iz pimarana, migracijom metil grupe $C_{(17)}H_3$ sa C_{13} na C_{15} . U višim biljkama, međutim, nastaju ciklizacijom geranilgeranil-difosfata. Diterpenoidi koji se mogu podvesti pod abietanski strukturni tip uključuju 13,16-cikloabietane, 17(15-16)-abeoabietane (kod kojih je $C_{(17)}H_3$ grupa sa C_{15} migrirala na C_{16}) i totarane (nastaju formalno iz abietana migracijom izopropil grupe sa C_{13} na C_{14}). Preko 200 diterpena abietanskog skeleta izolovano je iz prirodnih izvora. Brojni predstavnici javljaju se u četinarima, dok se oni sa benzenoidnim prstenom C smatraju važnim aktivnim principima lekovitih biljaka rodova *Salvia* i *Rosmarinus*.



Slika 43. Abietanski skelet

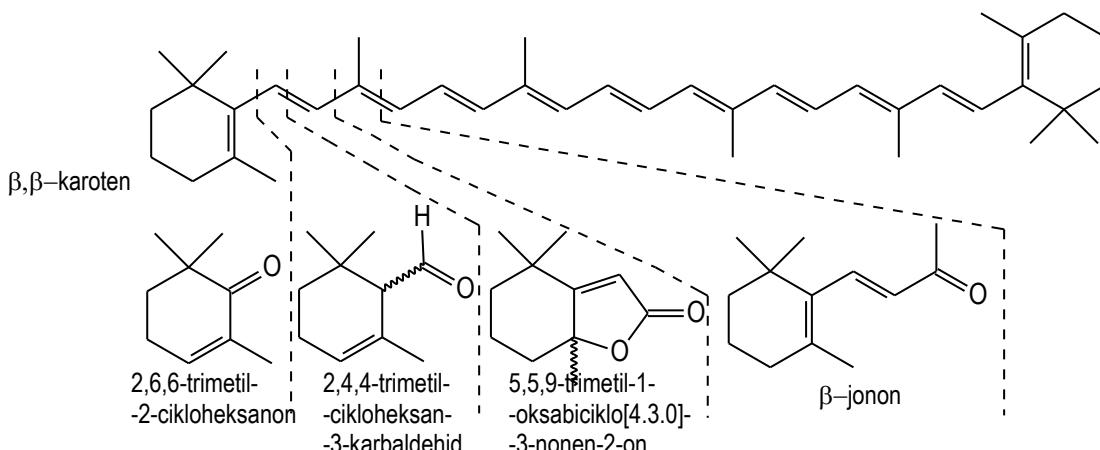
2.2.2.5. Triterpenoidi

Triterpenoidi se sastoje iz šest izoprenskih jedinica. Najpoznatiji predstavnici ove velike grupe su steroidi, steroli, hopani, ursani, i dr. Sve poznate triterpenoidne strukture biosintetski su izvedene iz skvalana i skvalena, i sastoje se iz dve farnezanske jedinice povezane na način "rep-rep". Postoji mnoštvo strukturnih tipova: tetra-, pentaciclični triterpeni, fitosteroli, saponini, kardijačni glikozidi, limonidi (tetranorterpeni) i kvazinoidi. Nisu uobičajeni konstituenti etarskih ulja.

Hemotaksonomski značaj: Pravi triterpeni i fitosteroli su jedinjenja široke rasprostranjenosti, i nisu od značaja na višim taksonomskim nivoima. Međutim, uvek postoje izuzetci. U familiji Poaceae triterpenski metil-estri koriste se da bi se odredila pripadnost tribusu, odnosno rodu, odnosno na nivou vrste (Smith i Martin-Smith, 1978; Ohmoto et al., 1970). Korišćeni su još u familiji Dipterocarpaceae za razlikovanje vrsta *Doona* i *Shorea* (Bandaranazake et al., 1977). Vitanolidi predstavljaju još jednu grupu triterpena koja ima taksonomski značaj (Evans et al., 1984). Razlike u sadržaju steroidnih kardijačnih glikozida vrste *Acokanthera* (Apocynaceae) pokazale su se kao korisni marker na nivou vrste (Reichstein, 1965). Jako oksigenovani modifikovani triterpenski derivati- limonidi i kvazinoidi se koriste kao stabilni i važni taksonomski markeri unutar familije Rutales. Triterpeni su važni hemotaksonomski markeri kod gimnospermi (Hegenauer, 1962; 1986; Norin, 1972).

2.2.2.6. Jedinjenja izvedena iz karotenoida

Ovu klasu jedinjenja koja vodi poreklo od terpenoida- karotenoida, nastalih kondenzacijom osam izoprenskih jedinica, čine degradacioni proizvodi od C₈-C₁₈ nastali raskidanjem veza (iz centralnog dela, ili iz bočnog niza) molekula startera. Karotenoidi važe za aroma-prekursore. Aroma koja potiče od molekula karotenoida smatra se da može nastati na dva načina: enzimskim i ne-enzimskim putem. Isparljivi degradacioni proizvodi karotenoida nastaju u procesima ne-enzimske degradacije: foto-oksidacije, (auto)-oksidacije i termalne degradacije. Enzimska biosinteza isparljivih derivata karotenoida- biodegradacija odvija se u tri faze. Najpre dolazi do raskidanja veza enzimskim putem delovanjem dioksigenaze, čime nastaju apokarotenoidi. Zatim sledi enzimska transformacija nastalih apokarotenoida do glikozidno vezanih aroma prekursora, koji na kraju podležu kiselo katalizovanoj konverziji do isparljivih proizvoda- C₁₃-norterpenoida ili megastigmana⁷ (da bi nastao C₁₃ fragment dvostruka veza startera se raskida u položaju C₉-C₁₀) i sličnih isparljivih aglikona (npr. da bi nastali C₁₀-norizoprenoidi (safranal, marmelo-lakton i marmelo-oksid) dvostruka veza u starteru se raskida u položaju C₇-C₈). Kod nekih biljaka je uočeno da je prva faza (delovanje dioksigenaze na karotenoidne pigmente) korak koji sam po sebi vodi do postanka isparljivih metabolita: α- i β-jonona, geranilacetona i pseudojonona. Mnogi od isparljivih derivata karotenoida su nosioci arome cveća i voća. Predstavnici različitih podklasa ove grupe isparljivih jedinjenja dati su u Prilogu 2E.

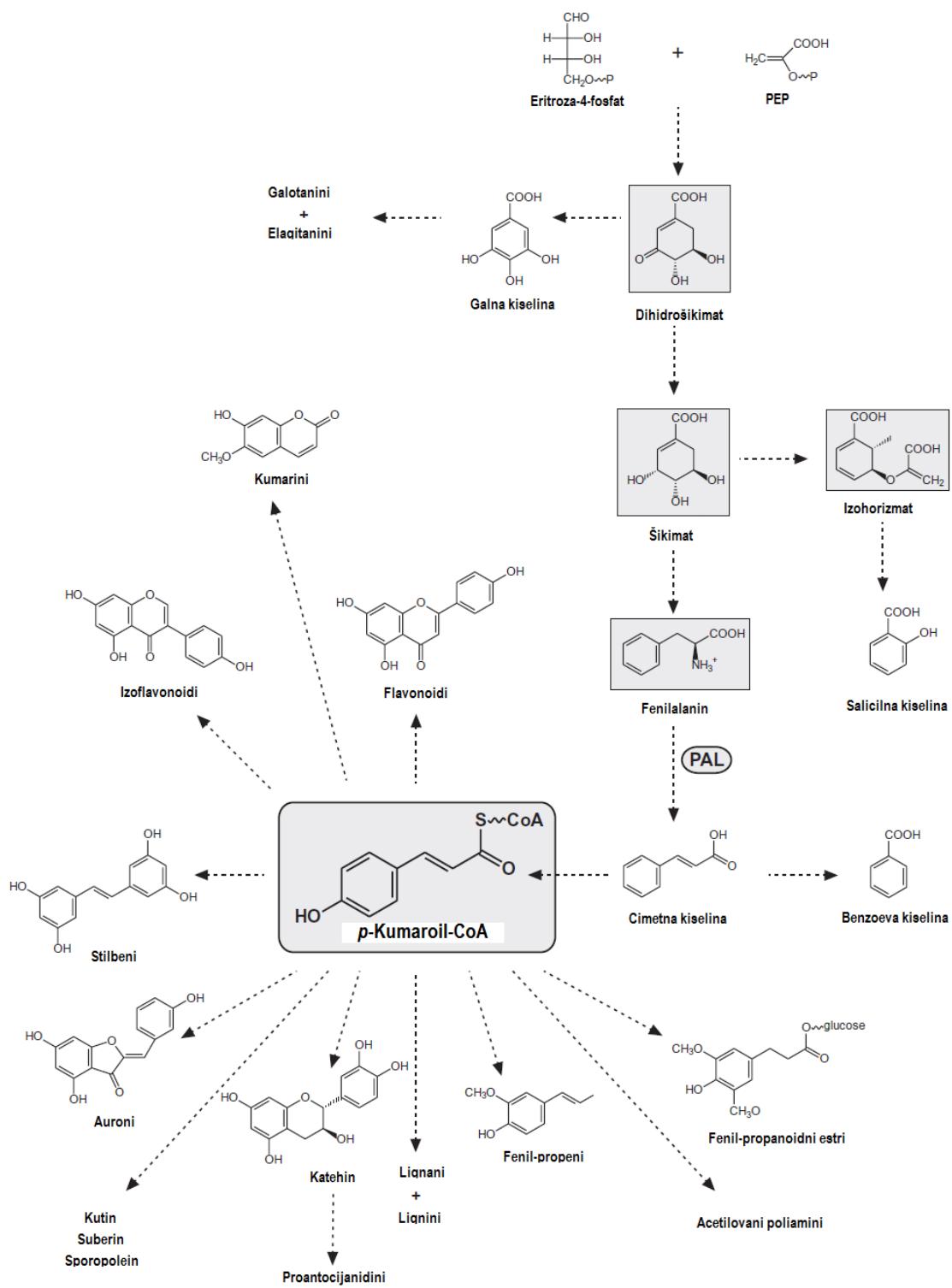


Slika 44. Degradacioni proizvodi β -karotena- nosioci arome cveća i voća

2.2.3. Metaboliti izvedeni iz šikiminske kiseline: fenil-propanoidi i biosintetski srodnna isparljiva jedinjenja

Šikimatni put predstavlja alternativni put biosinteze aromatičnih jedinjenja (benzoeve, cimetne kiseline, njihovih derivata, kao i metabolita koji nastaju daljim biosintetskim modifikacijama: lignana, lignina, fenil-propanoida, kumarina i dr.) i aromatičnih aminokiselina L-fenilalanina, L-tirozina i L-triptofana. Mnogi od metabolita nastalih na ovaj način pokazuju karakterističan tip supstitucije (koji ujedno služe i kao obrasci za prepoznavanje): *p*-hidroksi-, *o*-dihidroksi- ili 1,2,3-trihidroksi-. Na taj način ih možemo razlikovati od polifenolnih jedinjenja, nastalih u acetatnom biosintetskom putu, kod kojih je supstitucioni obrazac *m*-. Šikimatni metabolizam je važan za više biljke (producija lignina), što se može primetiti na osnovu molekula startera koji učestvuju u biosintezi šikiminske kiseline: eritrozo-fosfata i fosfoenolpiruvata. Ovi molekuli starteri učestvuju u primarnom metabolizmu ugljenih hidrata, i imaju ključnu

⁷ Norterpenoidi (C₁₃) predstavljaju relativno veliku grupu jedinjenja koja u svom skeletu sadrže 13 ugljenikovih atoma i koja, uopšteno govoreći, nastaju degradacijom karotenoida (npr. β -karoten) ili abscisinske kiseline (Baser i Demirci, 2007). U ovoj disertaciji sva jedinjenja ovog tipa biće tretirana i klasifikovana kao jedinjenja izvedena iz karotenoida.



Šema 13. Biosintetski put fenil-propanoida. PAL-fenilalanin ammonijum liaza

ulogu u procesu fotosinteze za asimiliranje ugljenika. Jedinjenja šikimatnog metabolizma mogu se svrstati pod ArC_n obrazac. Jednostavni fenoli (ArC₀) su relativno retki u prirodi, i potiču iz šikimatnog puta. Veliki broj ArC₁ jedinjenja koja se javljaju u višim biljkama poput galne kiseline, hidrosolubilnih tanina, ksantona, derivata naftalena i antracena (uglavnom u vezanom obliku- glikozidi i estri) vode poreklo iz ranijih faza šikimatnog metaboličkog puta, nastaju npr. degradacijom bočnog niza cimetne kiseline, iz dehidrošikiminske kiseline, ili iz horizminskе kiseline. Retki među isparljivim metabolitima, jedinjenja tipa ArC₂, izvedena su iz fenilanina ili tirozina. Najčešći isparljivi metaboliti šikimatnog puta su ArC₃ jedinjenja, poznatija kao fenil-propanoidi. Tipični ArC₃ produkti koji nastaju na ovom putu mogu da se podele na četiri glavne grupe: jednostavni derivati cimetne kiseline i fenilpropanoidi, lignani/neolignani, kumarini i flavonoidi (Geissmann i Crout, 1969). Svi metaboliti koji potiču iz šikimatnog puta, a identifikovani su u etarskim uljima biljaka odabranih za formiranje baze za statističku obradu aproksimativno su podvedeni pod klasu fenil-propanoida. Zbog komplikovane biosintetske šeme i brojnih kompleksnih enzimskih sistema koji učestvuju u šikimatnom putu biće predstavljen tek jedan njegov deo- opšti metabolizam fenil-propanoida (biosinteza ArC₃ metabolita). Na Šemii 10 je dat pregled klase jedinjenja koje mogu nastati iz opšteg fenil-propanoid puta. Fenilanin amonijum liaz (PAL) i tirozin amonijum liaz (TAL) katalizuju neoksidativnu dezaminaciju fenilanina do trans-cinamata, odakle delovanjem različitih enzima tipa hidrolaza, (etyl)transferaza, oksido-reduktaza i ligaza, kao konačni proizvodi različitih biosintetskih transformacija, nastaju jedinjenja koja u svojoj strukturi imaju ArC₃ jedinicu(e).

Hemotaksonomski značaj: Ova jedinjenja su jako rasprostranjena u biljkama, tako da se postavlja pitanje o mogućnosti njihove upotrebe kao sistematskih (taksonomske) markera iznad nivoa familije (Gornall et al., 1979; Crawford, 1979). U revijalnom radu Molgaard je dao pregled distribucije jednostavnih derivata supstituisane cimetne kiseline u dikotiledonima biljaka (Molgaard, 1985). U radu ukazuje na to da su jedinjenja ovog tipa najrasprostranjenija u taksonima koji su tokom evolucije promenili životnu formu (iz drvenaste u zeljastu formu). Kod takvih biljaka dolazi do akumulacije cimetne kiseline, pošto se ona više ne uključuje u metabolizam i biosintezu kondenzovanih tanina i lignana. Ova karakteristika je izgleda rasprostranjena, jer se na ovakav način obezbeđuju i jedinjenja koja biljke koriste u odbrambene svrhe. Molgaard (1985) smatra da je distribucija ove klase jedinjenja u skladu sa postulatom (hipotezom) koji kaže da je dihotomija u evoluciji biljaka dikotila nastala veoma rano. Fenil-propanoidi predstavljaju česte konstituente etarskih ulja biljaka, a specifična priroda nekih je vezana za pripadnost jednoj ili ograničenom broju familija (jedinjenje safrol, Lauraceae). Isparljiva jedinjenja vrsta familije Orchidaceae ispitivana su GC-LC metodom (Dodson et al., 1969; Dodson, 1975), pri čemu su ArC₃ jedinjenja poput eugenola i metil-cinamata bila jako korisna pri klasifikaciji nekih taksonomske kompleksnih vrsta. Sa hemotaksonomskog aspekta, studija sprovedena na stotinak vrsta familije Apiaceae (Harborne et al., 1969) pokazala je da miristicin može biti od značaja kao taksonomski marker na nivou podfamilije Apioideae u okviru familije Apiaceae. Miristicin je kao isparljivo jedinjenje detektovan u dva jako bliska roda *Daucus* i *Pseudorlaya*, a osnovu pomenutog jedinjenja možemo razlikovati ove rodove od ostalih koji pripadaju tribusu Caucalideae (Harborne, 1971). Na nižim taksonomskim nivoima, kumarin bi mogao da bude od značaja u familiji Fabaceae (detektovan u bliskim rodovima *Melilotus* i *Trigonella*).

2.3. Primena statističkih metoda u analizi isparljivih sekundarnih metabolita

Multivarijaciona analiza je, zahvaljujući komercijalno dostupnim softverskim paketima (SPSS, XLSTAT, KyPlot, Statgraphyc itd.), postala standardni način za poređenje velikog broja najrazličitijih kompleksnih uzoraka (bioloških, geoloških, i sl.) i vrlo često se jedino primenom multivarijacione analize mogu uočiti sličnosti na određenom skupu složenih uzoraka (Kim et al., 2004; Okada et al., 2010; Jombart et al., 2009; Drew et al., 2008). U skorije vreme sve je veći broj radova (Lonni et al., 2003) u kojima se vrši analiza dobijenih i dostupnih podataka na bazi Principal Component Analysis (PCA) i Agglomerative Hierarchical Clustering (AHC), a na osnovu rezultata dobijenih primenom statistike razmatraju se evolutivni aspekti i srodnost biljnih vrsta. Dosadašnja istraživanja ovakvog tipa baziraju se na

ispitivanju biljnih vrsta u okviru istog roda, više rodova u okviru iste familije, a kao metabolički fingerprint korišćene su najrazličitije komponente biljaka: alkani (Maffei et al., 1997; Skorupa et al., 1998), masne kiseline (Mongrand et al., 2005), komponente etarskih ulja (Radulović et al., 2007b; Jurgens i Dotterl, 2004). Ovakav tip analiza sve češće nalazi primenu i koristi se za poređenje isparljivih smeša biljnog porekla. Kao varijable u multivarijacionim analizama se obično koriste relativne zastupljenosti komponenata smeša koje se porede (relativni procenti, originalne varijable). Međutim, u tom slučaju odnos broja opservacija prema broju varijabli može biti jako nepovoljan (zbog izuzetne složenosti smeša), čak i kod velikog seta uzoraka koji se porede. Na značaj statističke analize koja koristi transformisane varijable, tj. za varijable ima isparljive komponente sistematizovane u zavisnosti od pripadnosti tipu/klasi (npr. monoterpeni, seskviterpeni, jedinjenja iz karotenoida ili čak skeletni tipovi najzastupljenijih klasa: *p*-mentani, tujani, pinani, farnezani, kariofilani, i sl.), su ukazali Radulović et al. (2007b).

Multivarijacione metode analize se najčešće koriste za razvijanje taksonomije ili sistema klasifikacije, za pronalaženje načina na koji se mogu objediniti ili grupisati određeni objekti i za postavljanje ili proveru hipoteze. Razvijeno je više metoda multivarijacione analize od kojih se svaka zasniva na nešto drugačijem principu. U nastavku poglavlja biće navedeni osnovni teorijski aspekti često korišćenih metoda statističke analize za poređenje složenih smeša različitih po tipu uzoraka čije se poreklo ili sastav dovodi u vezu.

2.3.1. Definicija i klasifikacija metoda multivarijacione analize

U gotovo svim granama nauke, a posebno u onim gde je dominantan strukturalni pristup, posebna važnost se pridaje multivarijacionim metodama. Strukturalni pristup zahteva multivarijacionu metodologiju, jer se samo sa ovim metodama mogu izmeriti relevantni činioci, a merenje dobija smisao. Strukturalni ili holistički pristup pručavanju nekog problema sastoji se u tome da pojedini proučavani elementi u kombinaciji sa nekim drugim mogu imati različito značenje za strukturu (celinu) pa tako i različit doprinos njenom objašnjavanju. Teži se pronalaženju onih latentnih determinanti koje čine datu strukturu, kao i pronalaženju relacija između latentnih dimenzija, kako bi se ta struktura (sklop, sistem) mogla objasniti. Multivarijacioni pristup proučava (analizira) međusobni odnos više od dve varijable istovremeno. Međuodnos varijabli se utvrđuje korelacijom sa kojom započinje multivarijaciona analiza. U procesu naučnog objašnjenja prirode nekog fenomena polaznu osnovu analize sačinjavaju podaci koji se odnose na jedan ili više skupova objekata. Ovi objekti u analizi mogu biti pojedinci, ljudske zajednice, različiti predmeti, a takođe i prirodni fenomeni ili one pojave koje su proizvod aktivne delatnosti čoveka. Često nismo u prilici da kompleksnu prirodu objekata sagledamo u potpunosti. Multivarijaciona analiza predstavlja skup statističkih metoda koje simultano analiziraju višedimenzionala merenja dobijena za svaku jedinicu posmatranja iz skupa objekta koji ispitujemo (Pecina, 2006; Kovačić, 1994).

Tabela 1: Kovarijaciona (korelaciona) matrica

Objekat	Promenljiva					
	1	2	...	X_j	...	X_p
1	X_{11}	X_{12}	...	X_{1j}	...	X_{1p}
2	X_{21}	X_{22}	...	X_{2j}	...	X_{2p}
.
.
.
I	X_{i1}	X_{i2}	...	X_{ij}	...	X_{ip}
.
.
N	X_{n1}	X_{n2}	...	X_{nj}	...	X_{np}

Osnovu metoda multivarijacione analize predstavlja kovarijaciona ili korelaciona matrica. Pretpostavimo da smo tokom merenja sakupili podatke za i objekata, $i = 1, 2, \dots, n$, o, i njihovih j svojstava, $j = 1, 2, \dots, p$. Dobijeni podaci predstavljaju osnovu multivarijacione analize i prezentujemo ih u vidu matrice podataka (tabela u kojoj se red odnosi na objekat, a kolona na promenljivu-varijablu). Tabela 1 daje prikaz podataka za n redova (objekata) i p kolona (obeležja, odnosno promenljivih), gde (i, j) element matrice predstavlja vrednost j – te promenljive merene na i – tom objektu. U matričnoj notaciji ovu matricu podataka označavamo sa X , odnosno $[X_{ij}]$, $i = 1, 2, \dots, n$; $j = 1, 2, \dots, p$.

Tabela 2. Podela multivarijacionih metoda prikazana u zavisnosti od ciljeva istraživanja

Cilj istraživanja	Multivarijacione metode primerene cilju istraživanja
Stepen povezanosti	Multipla korelacija i regresija Kanonička korelacija Multipla analiza frekvencija (diskretnе var.)
Značajnost razlika između grupa	Faktorijalna ANOVA Faktorijalna ANCOVA Faktorijalna MANOVA Faktorijalna MANCOVA Jednosmerna MANOVA ili Hotelling's T2 Profile analysis - PA
Predikcija pripadnosti grupa	Jednosmerna diskriminaciona analiza – DA Faktorijalna diskriminaciona funkcionalna analiza – DFA
Struktura veze:	
Empirijska	Analiza glavnih komponenata – PCA (Principal components analysis)
Teoretska	Faktorska analiza – FA

Izbor odgovarajućeg metoda za analizu matrice podataka zavisi od mnogih faktora, a opredeljen je pre svega vrstom problema, tipom podataka, karakteristikama same metode, i u krajnjem slučaju, ciljem istraživanja. Direktno zaključivanje o međuzavisnosti promenljivih, odnosno o međuodnosu objekata je veoma teško, ako je uopšte moguće, s obzirom na dimenzije matrice podataka. U te svrhe možemo koristiti metode multivarijacione analize za redukciju velike količine podataka i njihovom iskazivanju preko nekoliko veličina. Ovim metodama istovremeno postižemo pojednostavljinjanje složene strukture posmatranog fenomena u cilju njegove lakše interpretacije. Pored ovog, pre svega deskriptivnog zadatka, metode multivarijacione analize koristimo u procesu zaključivanja, tako što ocenjujemo, na primer, stepen međuzavisnosti promenljivih i/ili testiramo njihovu statističku značajnost. Naposletku, neke od metoda multivarijacione analize su isključivo istraživačkog karaktera, što će reći da se koriste ne za testiranje apriori definisanih hipoteza, nego za njihovo generisanje, odnosno konstruisanje.

Klasifikacije metoda multivarijacione analize zasnovane su na različitim klasifikacionim kriterijumima (Tabela 2). Prva klasifikacija metoda pravi razliku prema tome da li su metode orijentisane ka ispitivanju međuzavisnosti promenljivih, ili im je osnovni zadatak ispitivanje međuzavisnosti objekata. Kada istražujemo međuzavisnost promenljivih, tada posmatramo kolone matrice podataka. Jedan od načina merenja međuzavisnosti promenljivih baziran je na izračunatom koeficijentu korelacije⁸ među njima. Kod drugog pristupa, u cilju poređenja dva objekta ili

⁸ Koeficijent korelacije predstavlja broj koji nam govori u kojoj su meri dve stvari, pojave, itd. povezane, u kom opsegu varijacije kod jedne idu uporedo sa varijacijama kod druge. U različitim situacijama korelacija može da varira od vrednosti +1,00, koji predstavlja potpunu pozitivnu korelaciju, preko nule, koja predstavlja potpunu nezavisnost, ili nepostojanje korelacije, pa do -1,00, što predstavlja potpunu negativnu korelaciju. Korelacija je uvek relativna vrednost s obzirom na situaciju u kojoj je dobijena, a njena veličina ne predstavlja nikakvu apsolutnu vrednost. Stepen povezanosti između dve varijable može biti različit, tako da za korelaciju:

- 1) ispod 0,30 - kažemo da postoji slaba povezanost;
- 2) od 0,30 – 0,50 kažemo da postoji osrednja povezanost;
- 3) od 0,50 – 0,70 kažemo da postoji visoka povezanost;
- 4) preko 0,70 postoji jako visoka povezanost.

Ukoliko korelaciju podignemo na kvadrat (R^2), možemo ustanoviti koliki deo varijabiliteta u jednoj varijabli zavisi od variranja u drugoj varijabli.

osobe, posmatramo odgovarajuće redove u matrici podataka, odnosno definišemo različite mere bliskosti između dva objekta ili osobe. Osnovu ovih metoda multivarijacione analize predstavlja matrica odstojanja između objekata.

Prema drugoj klasifikaciji, metode delimo u dve grupe: metode zavisnosti (Tabela 3) i metode međuzavisnosti (Tabela 4). Ukoliko smo u istraživanju zainteresovani za ispitivanje zavisnosti između dva skupa promenljivih, gde jedan skup predstavlja zavisne promenljive, a drugi nezavisne promenljive, tada se odgovarajuća klasa metoda naziva metode zavisnosti.

Tabela 3. Statističke metode zasnovane na zavisnosti

Varijable	Zavisne(e)			
Nezavisna(e)	Jedna	kategorijска	Više	
Jedna:	Merna	Diskriminaciona analiza	mernih	kategorijskih
	Regresija	Logistička regresija	Kanonička korelacija	Multiple-group diskriminaciona analiza (MDA)
merna	<i>t</i> -test	Diskretna diskriminaciona analiza	MANOVA	Diskretna MDA
Kategorijска		Diskriminaciona analiza	Kanonička korelacija	
Više:	Multipla regresija	Logistička regresija		MDA
mernih	ANOVA	Diskretna diskriminaciona analiza	MANOVA	Diskretna MDA
Kategorijskih		Conjoint analiza		

S druge strane, ako nema apriornog teorijskog osnova za podelu svih promenljivih na dva podskupa promenljivih (zavisnih i nezavisnih), tada koristimo metode međuzavisnosti. Treba uočiti da kod metoda zavisnosti težimo da objasnimo ili predvidimo jednu ili više zavisnih promenljivih na osnovu skupa nezavisnih promenljivih. Metode međuzavisnosti, s druge strane, nisu po svojoj prirodi prediktivne. Njima se pokušava učiniti prodor u kompleksnu unutrašnju strukturu podataka i to njenim pojednostavljenjem, prvenstveno kroz redukciju podataka.

Tabela 4. Statističke metode zasnovane na međuzavisnosti

Varijable	Tip	
Broj	Merne	kategorijске
2	Jednostavna korelacija	Dvosmerna tablica kontigencije Loglinearni modeli
više od 2	Analiza glavnih komponenata (PCA) Faktorska analiza (FA)	Višesmerna tablica kontigencije Loglinearni modeli Analiza korespondencije

Na osnovu podele metoda multivarijacione analize na metode zavisnosti i međuzavisnosti klasifikujemo konkretnе metode:

Metode zavisnosti:

1. Multivarijaciona regresija. Ovo je najpoznatija metoda multivarijacione analize. Koristimo u njenom nazivu izraz multivarijaciona da bi smo i na taj način razlikovali dva slučaja. Prvi, u okviru koga se bavimo analizom zavisnosti jedne promenljive (zavisna promenljiva) od skupa drugih promenljivih (nezavisne promenljive). Ovaj metod analize poznatiji je pod nazivom metoda višestruke regresije. Drugi slučaj je kad skup zavisnih promenljivih sadrži više od jednog člana. Za ovaj slučaj kažemo da predstavlja opšti model multivarijacione regresije. Kod oba modela zadatak nam je ocenjivanje ili predviđanje srednje vrednosti zavisne, odnosno srednjih vrednosti zavisnih promenljivih, na bazi poznatih vrednosti nezavisnih promenljivih.

2. Kanonička korelaciona analiza. Ova analiza se može smatrati uopštenjem višestruke regresione analize. Naime, njome želimo uspostaviti linearu zavisnost između skupa nezavisnih i skupa zavisnih promenljivih. Kod izračunavanja kanoničke korelacije formiramo dve linearne kombinacije, jednu za skup nezavisnih, a drugu za skup zavisnih promenljivih. Koeficijente ovih linearnih kombinacija određujemo tako da običan koeficijent korelacije između njih bude maksimalan.
3. Diskriminaciona analiza (DA). Bavi se problemom razdvajanja grupe i alokacijom opservacija u ranije definisane grupe. Primena diskriminacione analize omogućava identifikaciju promenljive koja je najviše doprinela razdvajaju grupu, kao i predviđanje verovatnoće da će objekat pripasti jednoj od grupa, na osnovu vrednosti skupa nezavisnih promenljivih.
4. Multivarijaciona analiza varijanse (MANOVA). Multivarijaciona analiza varijanse je odgovarajuća metoda analize kada nam je cilj ispitivanje uticaja različitih nivoa jedne ili više „eksperimentalnih“ promenljivih na dve ili više zavisnih promenljivih. U tom smislu ona predstavlja uopštenje jednodimenzione analize varijanse (ANOVA). Od posebne koristi je situacija kada je moguće sprovesti kontrolisani eksperiment (manipulušući sa nekoliko tretmana). Osnovni cilj je testiranje hipoteze koja se tiče varijanse efekta grupe dve ili više zavisnih promenljivih.
5. Logit analiza. Kada je u regresionom modelu zavisna promenljiva dihotomnog tipa (na primer, promenljiva pola sa modalitetima muško-žensko), tada takav model nazivamo regresioni model sa kvalitativnom zavisnom promenljivom. Kod njih je zavisna promenljiva logaritam količnika verovatnoća da će dihotomna zavisna promenljiva uzeti jednu, ili drugu vrednost (tzv. logit funkcija). Modele ovog tipa nazivamo i modeli logističke regresione analize.

Metode međusobne zavisnosti:

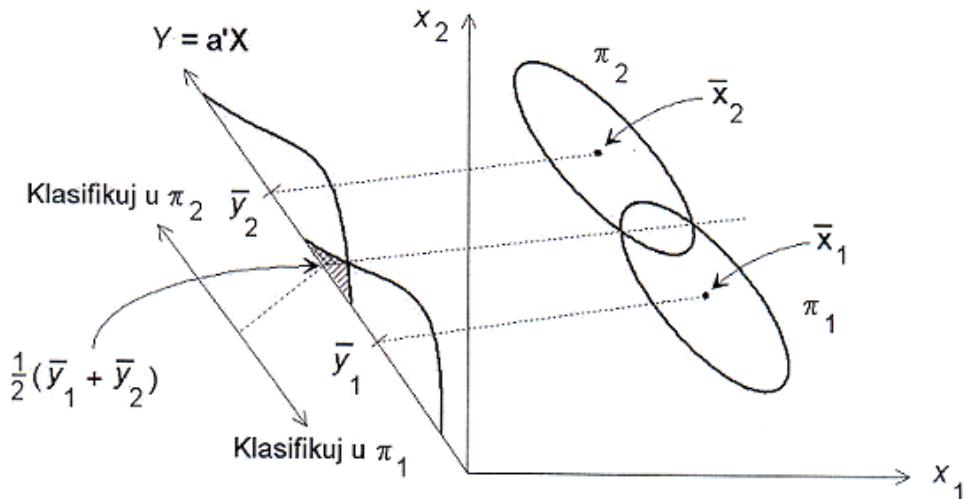
1. Analiza glavnih komponenata (PCA). Analiza glavnih komponenata je metoda za redukciju većeg broja promenljivih koje razmatramo, na manji broj novih promenljivih (nazivamo ih glavne komponente). Najčešće manjim brojem glavnih komponenata objašnjavamo pretežan deo varijanse originalnih promenljivih, što omogućava lakše razumevanje informacije sadržane u podacima. Osnovni zadatak jeste konstruisanje linearne kombinacije originalnih promenljivih (glavnih komponenata) uz uslov da obuhvate što je moguće veći iznos varianse originalnog skupa promenljivih. Sukcesivne glavne komponente izdvajaju se uz ograničenje da su međusobno nekorelisane i da obuhvataju u maksimalnom iznosu preostali deo ukupne varijanse koji nije obuhvaćen prethodno izdvojenim komponentama.
2. Faktorska analiza. Slična je metodi glavnih komponenata po tome što se koristi za opis varijacija između promenljivih na osnovu manjeg broja promenljivih (nazivamo ih faktori). Međutim, za razliku od pomenute metode, faktorska analiza pretpostavlja postojanje odgovarajućeg statističkog modela pomoću koga originalnu promenljivu iskazujemo kao linearu kombinaciju faktora plus „greška modela“, odnosno veličine koja odražava stepen nezavisnosti posmatrane promenljive od svih ostalih. Na taj način se celokupna kovarijansa ili korelacija objašnjava zajedničkim faktorima, a neobjašnjeni deo se pridružuje grešci (naziva se specifičan faktor). Dakle, kod faktorske analize, za razliku od analize glavnih komponenata gde smo zainteresovani za objašnjenje varijanse, naš interes je usmeren ka objašnjenju kovarijanse, odosno onog dela ukupne varijanse koji promenljiva deli sa ostalim promenljivama iz posmatranog skupa promenljivih.
3. Analiza grupisanja. Analiza grupisanja je metoda za redukciju podataka, no za razliku od prethodne dve metode koje su orijentisane ka kolonama (promenljivama), ona je orijentisana ka redovima (objektima) matrice podataka (Tabela 1). Ovom analizom kombinujemo objekte u grupe relativno homogenih objekata. Zadatak u mnogim istraživanjima je upravo identifikovanje manjeg broja grupa, tako da su elementi koji pripadaju nekoj grupi u izvesnom smislu sličniji jedan drugom, nego što su to elementi koji pripadaju drugim grupama.
4. Višedimenzionalno proporcionalno prikazivanje. Pripada klasi metoda koje su orijentisane ka objektima, a koristi meru sličnosti, odnosno razlike između njih, u cilju njihovog prostornog prikazivanja. Izvedena

prostorna reprezentacija sadrži geometrijski raspored tačaka na mapi, gde se svaka tačka odnosi na jedan od objekata. Ukoliko se za ovo proporcionalno prikazivanje koristi mera bliskosti dobijena na osnovu merljivih (kvantitativnih) promenljivih nazivu metode dodajemo pridev kvantitativno, a ako smo za računanje mera sličnosti koristili kvalitativne promenljive, tada nazivu metode dodajemo pridev kvalitativno.

5. Loglinearni modeli. Ovi modeli omogućavaju ispitivanje međusobne zavisnosti kvalitativnih promenljivih koje formiraju višedimenzionu tabelu kontigencije. Ukoliko se jedna od promenljivih u tabeli kontigencije može smatrati zavisnom, tada na osnovu ocenjenih loglinearnih modela možemo izvesti ranije spomenute logit modele. Međutim, kod tabele kontigencije logit funkcija se izražava preko čelijskih frekvencija, za razliku od modela logističke regresije, gde logit funkciju iskazujemo preko skupa nezavisnih promenljivih koje mogu biti kvantitativne ili kvalitativne.

2.3.1.1. Diskriminaciona analiza

Metod multivarijacione analize koji se bavi razdvajanjem različitih grupa i alokacijom opservacija u unapred definisane grupe nazivamo diskriminaciona analiza. Diskriminaciona analiza ima dva osnovna cilja. Prvi, da utvrdi da li postoji statistički značajna razlika u sredinama dve ili više grupa, a zatim da odredi koja od promenljivih daje najveći doprinos utvrđenoj razlici. Ovaj cilj analize nazivamo diskriminacija, ili razdvajanje između grupa. Drugi cilj se odnosi na utvrđivanje postupka za klasifikaciju opservacija na osnovu vrednosti nekoliko promenljivih u dve ili više unapred definisanih grupa. Ovaj cilj nazivamo klasifikacija ili alokacija opservacija. U konkretnom istraživanju ova dva cilja često se međusobno preklapaju, pa sredstva za analize koja koristimo za razdvajanje između grupa istovremeno služe i za klasifikaciju opservacija u te unapred definisane grupe. U literaturi, metode diskriminacione analize koje se odnose na prvi cilj- razdvajanje između grupa, izlažu se pod nazivom deskriptivna diskriminaciona analiza, dok se metode primerene drugom cilju- alokacija opservacija, izlažu pod nazivom metode klasifikacije. Strateški pristup u diskriminacionoj analizi podređen je nalaženju sredstva za razdvajanje grupa, odnosno pouzdanu klasifikaciju opservacija (zavisna promenljiva je kvalitativna, dok su nezavisne promenljive kvantitativne).



Slika 45. Grafička ilustracija diskriminacione analize dve grupe

Sa tehničke strane, osnovni cilj diskriminacione analize jeste formiranje linearnih kombinacija nezavisnih promenljivih kojima će se diskriminacija između unapred definisanih grupa tako izvršiti da greška pogrešne klasifikacije opservacija bude minimizirana. Odnosno, drugačije rečeno, teži se maksimiziranju relativnog odnosa varijansi između i unutar grupa. Linearnom kombinacijom nezavisnih promenljivih za svaki posmatrani objekat istraživanja odredimo broj, nazvan diskriminacioni skor, koji se zatim transformiše u aposteriornu verovatnoću da objekat potiče iz jedne od grupa. Na Slici 45 izložena je osnovna ideja diskriminacione analize. Ilustrovan je problem

diskriminacije između dve grupe (π_1 i π_2) na osnovu dve nezavisne promenljive (X_1 i X_2). Elipsama je obuhvaćeno, recimo 95% opservacija prve i druge grupe na odnosnim dijagramima rasejanja. Diskriminacioni skor za svakog ispitanika (ili objekat) formira se na osnovu linearne kombinacije vrednosti dve nezavisne promenljive. U opštem slučaju imamo $Y = a'X$, gde je Y diskriminacioni skor, a je p -dimenzioni vektor diskriminacionih koeficijenata (koeficijenti linearne kombinacije), dok je X p -dimenzioni vektor nezavisnih promenljivih. Projekcija tačaka sa dijagrama rastojanja na Y osu generiše jednodimenzione rasporede diskriminacionih skorova dveju populacija π_1 i π_2 . Istovremeno su pravim linijama težišta elipsi \bar{x}_1 i \bar{x}_2 (realizovana vrednost sredine odnosnih grupa) spojena sa njihovim projekcijama na Y osu (tačke \bar{y}_1 i \bar{y}_2). Sredine diskriminacionih skorova za ove dve grupe nazivamo prvi, odnosno drugi centroid. Njihovim poređenjem možemo utvrditi koliko su grupe međusobno udaljene. Za potrebe klasifikacije opservacija uneta je i sredina centroida, tj. $\frac{1}{2}(\bar{y}_1 + \bar{y}_2)$. Šrafirana površina na krajevima dva jednodimenziona rasporeda, dobijena njihovim preklapanjem, biće minimalna upravo za projekciju na Y osu one prave linije koja prolazi kroz dve tačke preseka elipsi. Šrafirana površina pod krivom levo od tačke $\frac{1}{2}(\bar{y}_1 + \bar{y}_2)$ predstavlja verovatnoću pogrešne klasifikacije onih ispitanika (objekata) koji pripadaju grupi π_1 , a mi smo ih alocirali u grupu π_2 , dok šrafirana površina pod krivom desno od tačke $\frac{1}{2}(\bar{y}_1 + \bar{y}_2)$ predstavlja verovatnoću pogrešne klasifikacije ispitanika iz grupe π_2 u grupu π_1 .

Na ovaj način problem razdvajanja dve populacije pojednostavljen je u tom smislu što umesto dvodimenzionih rasporeda promenljivih X_1 i X_2 posmatramo jednodimenzione rasporede diskriminacionih skorova Y , uz maksimalno razdvajanje sredina grupa. Istovremeno je pokazano kako se linija kojom razdvajamo dve grupe koristi za alokaciju opservacija u jednu od grupa.

2.3.1.2. Metod glavnih komponenata

Metod glavnih komponenata (PCA) je vid statističke analize koji se koristi za smanjivanje dimenzije skupa podataka uz istovremeno zadržavanje maksimalnog mogućeg varijabiliteta koji je prisutan u tim podacima. Pored toga, ovaj metod predstavlja i istraživačko sredstvo analize pomoću koga se generišu hipoteze o proučavanom fenomenu. Hipotetička struktura fenomena, utvrđena metodom glavnih komponenata, ispituje se dalje korišćenjem drugih metoda multivarijacione analize (na primer, metodom multivarijacione regresije ili kanoničke korelacione analize). Osnovni zadatak metode glavnih komponenata jeste određivanje linearne kombinacije originalnih promenljivih (varijabli) koja će imati maksimalnu varijansu. Drugi, opštiji zadatak metoda glavnih komponenata jeste određivanje nekoliko linearnih kombinacija originalnih promenljivih koje će, pored toga što imaju maksimalnu varijansu, biti međusobno nekorelisane. Istovremeno se određivanjem ovih linearnih kombinacija gubitak informacija sadržanih u skupu originalnih promenljivih svodi na minimalnu moguću meru. Primena ovog metoda podrazumeva da se originalne promenljive transformišu u nove promenljive (lineарне kombinacije) koje se nazivaju *glavne komponente* i koje predstavljaju suštinu koju nosi veći broj originalnih komponenata.

Ulagane podatke za analizu glavnih komponenata prezentujemo u vidu matrice podataka (u kojoj se red odnosi na objekat (n objekata), a kolona na promenljivu (p promenljivih), Tabela 1).

Cilj analize je kreiranje p linearnih kombinacija izvornih varijabli (2.1_a) koje se nazivaju *glavne komponente* (principal components):

$$\begin{aligned}\xi_1 &= w_{11}X_1 + w_{12}X_2 + \dots + w_{1p}X_p \\ \xi_2 &= w_{21}X_1 + w_{22}X_2 + \dots + w_{2p}X_p \\ &\vdots \\ \xi_p &= w_{p1}X_1 + w_{p2}X_2 + \dots + w_{pp}X_p \quad 2.1_a\end{aligned}$$

gde su $\xi_1, \xi_2 \dots \xi_p$, p glavnih komponenata i w_{ij} su koeficijenti (weights) tj. konstante koje čine koeficijente j -te varijable za i -tu glavnu komponentu. Konstante w_{ij} procenjene su tako da: ξ_1 , prva glavna komponenta, objašnjava maksimum varijanse iz podataka, druga glavna komponenta, ξ_2 , objašnjava maksimum varijanse koja je ostala neobjašnjena prvom, i tako dalje.

$$\begin{aligned} w_{i1}^2 + w_{i2}^2 + \dots + w_{ip}^2 &= 1 & i = 1 \dots p & 2.1_b \\ w_{i1}w_{j1} + w_{i2}w_{j2} + \dots + w_{ip}w_{jp} &= 0 & \text{za sve } i \neq j & 2.1_c \end{aligned}$$

Uslov da zbir kvadrata konstanti iznosi 1, iz jednačine 2.1_b, zadat je zbog neophodnosti fiksiranja skale novih varijabli. U protivnom, moguće bi bilo povećati varijansu linearne kombinacije jednostavnom promenom skale. Uslov iz jednačine 2.1_c obezbeđuje međusobnu nekoreliranost novih varijabli (nove ose međusobno su ortogonalne). Konstante w_{ip} nazivaju se svojstveni vektori ili latentni vektori (eigenvectors) i geometrijski su u dvodimenzionalnoj strukturi zapravo, sinusi i kosinusi uglova novih osa, tj. glavnih komponenata. Transformsane vrednosti izvornih varijabli putem 2.1_a predstavljaju skorove glavnih komponenata (principal component scores).

Suma varijansi svih izvornih varijabli je ukupna varijansa. Deo te ukupne varijanse objašnjen jednom glavnom komponentom naziva se svojstvena vrednost ili latentni koren (eigenvalue). Svojstvena vrednost je najveća u prvoj glavnoj komponenti, a u svakoj sledećoj njena je vrednost sve manja. Suma svih svojstvenih vrednosti jednak je ukupnoj varijansi. Cilj je, iteracijskim postupkom, izdvojiti što veći deo ukupne varijanse za nekoliko prvih glavnih komponenata, što se uobičajeno izražava u kumulativnim procentima ukupne varijanse, i time redukovati broj izvornih varijabli. Svojstvena vrednost je zapravo varijansa izračunata iz seta skorova glavne komponente, što se može prikazati setom jednačina:

$$\begin{aligned} w_{11}x_1 + w_{12}x_2 + \dots + w_{1p}x_p &= \lambda x_1 \\ w_{21}x_1 + w_{22}x_2 + \dots + w_{2p}x_p &= \lambda x_2 \\ &\vdots \\ w_{p1}x_1 + w_{p2}x_2 + \dots + w_{pp}x_p &= \lambda x_p & 2.1_d \end{aligned}$$

ili u obliku matrice:

$$Wx = \lambda x \text{ ili } (W - \lambda I)x = 0 \quad 2.1_e$$

gdje je I jedinična matrica $p \times p$ sa vrednosti jedan u dijagonali, 0 je $p \times 1$ nulti-vektor, a vrednosti skalara λ su svojstvene vrednosti matrice W . Ako se za i -tu svojstvenu vrednost λ_i , postavi $x_1 = 1$, tada se rezultirajući vektor sa vrednosti x zove i -ti svojstveni vektor matrice A (2.1_f).

$$x_i = \begin{bmatrix} 1 \\ x_{2i} \\ x_{3i} \\ \vdots \\ x_{ni} \end{bmatrix} \quad 2.1_f$$

Proces dobijanja svojstvenih vektora i vrednosti je ključni matematički problem, a rešava se pomoću rastavljanja svojstvenih vrednosti (*Singular Value Decomposition*), SVD. SVD izražava bilo koju matricu tipa $n \times p$ (gdje je $n \geq p$) kao trostruki produkt tri matrice P , D i Q , tako da:

$$X = PDQ' , \quad 2.1_g$$

gdje je X matrica tipa $n \times p$ ranga kolone r, P je $n \times r$ matrica, D je dijagonalna matrica $r \times r$, a Q' je matrica $r \times p$. Matrice P i Q su ortogonalne pa je:

$$\begin{aligned} P'P &= I & 2.1_h \\ Q'Q &= I . & 2.1_i \end{aligned}$$

Kolona p matrice Q' sadrži svojstvene vektore matrice $X'X$, a dijagonalna matrica D sadrži korenske vrednosti korespondirajućih svojstvenih vrednosti matrice $X'X$. Isto tako, svojstvene vrednosti matrica $X'X$ i XX' su iste. U zavisnosti od problema, tipu varijabli i skali njihovog merenja, ulazna matrica može biti ili matrica kovarijansi ili matrica korelacija. Matrica kovarijansi C je simetrična, a kovarianse cov_{ii} su varijanse s^2_i .

$$C = \begin{bmatrix} cov_{11} & cov_{12} & \dots & cov_{1p} \\ cov_{21} & cov_{22} & \dots & cov_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ cov_{p1} & cov_{p2} & \dots & cov_{pp} \end{bmatrix} \quad 2.1_i$$

Matrica korelacija R (kao i C) mora biti simetrična:

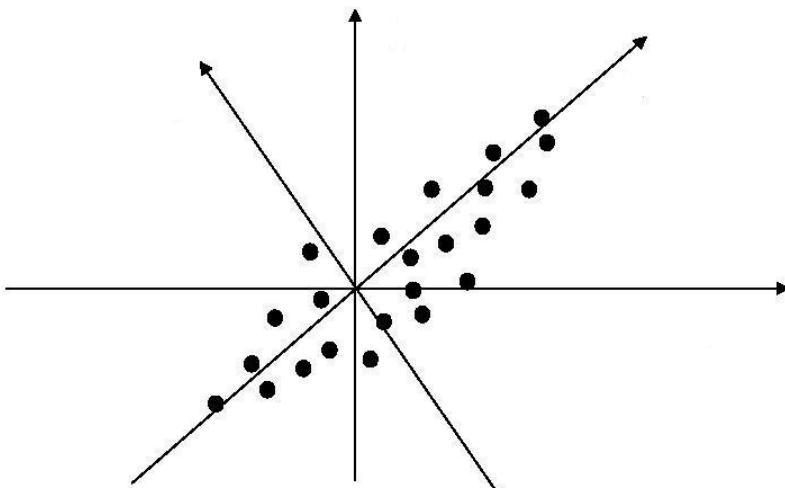
$$R = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1p} \\ r_{21} & r_{22} & \dots & r_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{p1} & r_{p2} & \dots & r_{pp} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & r_{12} & \dots & r_{1p} \\ r_{21} & 1 & \dots & r_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{p1} & r_{p2} & \dots & 1 \end{bmatrix} \quad 2.1_j$$

U radu sa PCA očekuje se da će većina novih varijabli činiti šum – noise, i imati tako malu varijansu da se ona može zanemariti, tj. da će većinu informacija poneti prvi nekoliko ξ varijabli - glavnih komponenata, čije su varijanse značajne veličine. Dakle, iz velikog broja izvornih varijabli kreirano je tek nekoliko glavnih komponenata koje nose većinu informacija i čine glavni oblik - pattern. Međutim, nije uvek tako. Ako su izvorne varijable nekorelisane, analiza ne daje povoljne rezultate. Najbolji rezultati mogu se postići kad su izvorne varijable visoko pozitivno ili negativno korelisane. Tada se može očekivati da će npr. 20-30 varijabli biti obuhvaćeno sa 2 ili 3 glavne komponente.

Prepostavke za primenu analize glavnih komponenata više su konceptualne, nego statističke. Analiza nije osjetljiva na probleme normalnosti, linearnosti i homogenosti varijansi. Zapravo, određena doza multikolinearnosti je čak i poželjna. Osnovni koraci u analizi glavnih komponenata su sledeći:

1. Obzirom da je većina setova podataka konstruisana iz varijabli različitih skala i jedinica merenja, potrebno je standardizovati varijable tako da im je prosek 0, a varijansa 1.
2. Izračunati matrice korelacija između svih izvornih standardizovanih varijabli.
3. Pronaći svojstvene vrednosti glavnih komponenata.

- Odbaciti one komponente koje su nosioci proporcionalno malog udela varijanse (obično prvih nekoliko nose 80% - 90% ukupne varijanse).



Slika 46. Geometrijska interpretacija metode glavnih komponenata

Geometrijski gledano, metoda glavnih komponenata je izbor novog koordinatnog sistema dobijenog ortogonalnom transformacijom originalnog sistema (Slika 46). Novi koordinatni sistem formiraju svojstveni vektori (čine osnovu za interpretaciju glavnih komponenata) najvećih svojstvenih vrednosti kovarijacione matrice skupa podataka. Njihove vrednosti su u prvoj glavnoj komponenti, najčešće relativno ravnomerno raspoređene po svim izvornim varijablama (prva glavna komponenta je smer duž kojeg je varijansa podataka najveća). U drugoj glavnoj komponenti dolazi do njihove veće disproporcije, što omogućava izdvajanje izvorne varijable (ili tek nekoliko njih) sa jačim učešćem i pomaže u objašnjavanju i sažimanju ukupne varijabilnosti (druga glavna komponenta je smer maksimalne varijanse podataka u prostoru vertikalno orijentisanom na prvu glavnu komponentu.).

Skorovi glavnih komponenata mogu poslužiti još i:

- Za dalju interpretaciju rezultata grafičkim predstavljanjem. Tako se njihov relativni međusobni položaj može i vizualno ispitati.
- Kao ulazne varijable u drugim multivarijacionim metodama kao npr. klaster, regresijska i diskriminaciona analiza. Prednost korišćenja skorova je u tome što nove varijable ne korelišu međusobno, čime je rešen problem multikolinearnosti.

2.3.1.3. Klaster analiza (analiza grupisanja)

Metod multivarijacione analize koji se koristi za klasifikovanje (klasteriranje) objekata u grupe (ili klastere), tako da su objekti unutar grupe obzirom na određene varijable (svojstva) homogeni (kompaktni ili sličniji), a između grupa obzirom na te iste varijable (svojstva) znatno različiti, naziva se analiza grupisanja ili klaster analiza. Sam postupak klaster analize zahteva sledeće:

- Izbor skupa uzoraka za analizu.
- Određivanje skupa relevantnih varijabli koje će reprezentovati obeležja objekata (entiteta, uzoraka).
- Odabir transformacije originalnih podataka.
- Odabir metode za određivanje udaljenosti tj. sličnosti između objekata.
- Odabir metode za povezivanje objekata u klastere.

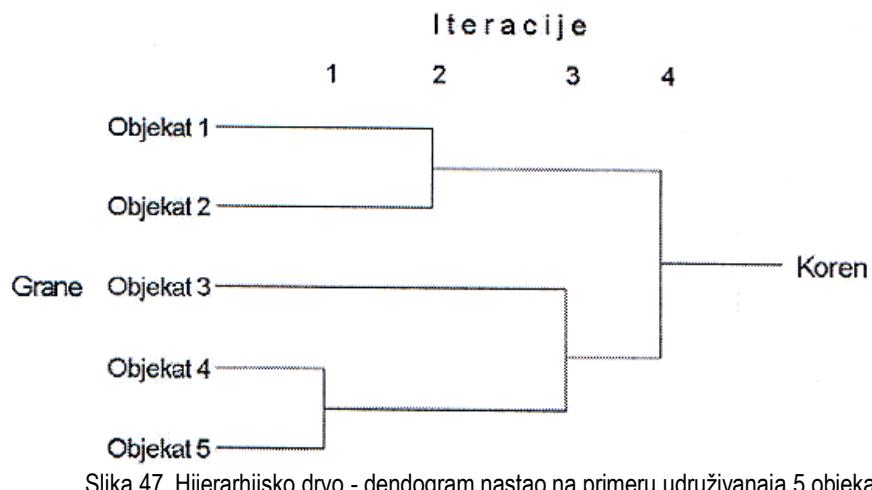
Geometrijski koncept klaster analize, u dvodimenzionom prostoru, je da se svaki opažaj može svesti na tačku. Uopšteno, svaki je opažaj moguće prikazati kao tačku u p dvodimenzionalnom prostoru, gde je p broj varijabli

(ili svojstava) koji opisuju opažaj. Isto tako je moguće klasifikovati tj. klasterirati varijable. Tada su varijable u grupi (klasteru) slične obzirom na određene opažaje. Geometrijski, analogno klasteriranju opažaja, sada se u n dimenzionalnom prostoru opažaja prikazuju varijable. Da bi odgovorila svom osnovnom zadatku analiza grupisanja zahteva definisanje mere bliskosti dva objekta na osnovu njihovih karakteristika. Polaznu osnovu različitih metoda grupisanja predstavljaju podaci uređeni u matricu podataka sa n redova (objekata) i p kolona (promenljivih) (Tabela 1). U analizi grupisanja na osnovu $(n \times p)$ matrice podataka formiramo $(n \times n)$ matricu bliskosti, čiji elementi mere stepen sličnosti ili razlike između svih parova profila iz matrice podataka. Nakon formiranja matrice bliskosti u narednoj etapi analize grupisanja vršimo izbor metode grupisanja. Metode grupisanja predstavljaju skup pravila pridruživanja objekata u grupe na osnovu mere bliskosti između objekata. U literaturi, predložen je veliki broj metoda grupisanja od kojih, u konkretnom istraživanju, treba izabrati onaj koji je primeren proučavanom problemu. Najčešće su korišćene hijerarhijske metode grupisanja, kod kojih se u svakoj iteraciji objekti pridružuju prethodno formiranim grupama, ili sa drugim objektima formiraju novu grupu. Svaka naredna iteracija objedinjuje postojeće grupe sve dok se ne kompletira hijerarhijska struktura datog skupa objekata. Grafički prikaz takve hijerarhijske strukture je hijerarhijsko drvo ili dendrogram. Slika 47 daje grafički prikaz na primeru grupisanja pet objekata.

Postoje dva načina formiranja hijerarhijske strukture. Prvi način je udruživanjem, kada se pri formiranju grupe krećemo od grana drveta ka njegovom korenu – aglomerativna hijerarhijska analiza (na Slici 47, s leva na desno). Drugi način formiranja hijerarhijske strukture jeste deobom, kada se krećemo u obrnutom smeru, od korena ka granama - diviziona hijerarhijska analiza. Naponsetku se opredeljujemo za jedan od metoda za razvoj klastera. Svaka od metoda se zasniva na matricama udaljenosti ili sličnosti među objektima ($n \times n$). Ono po čemu se razlikuju je način na koji se procenjuje udaljenost između klastra u sukcesivnim koracima:

1. Prosto povezivanje ili metoda najbližeg suseda (*single linkage; nearest neighbour*) je zasnovana na grupisanju objekata u klastere korišćenjem udaljenosti kao kriterijuma: minimalna udaljenost-maksimalna srodnost.
2. Potpuno povezivanje ili metoda najdaljeg suseda (*complete linkage; furthes neighbour*) je zasnovana na kriterijumu maksimalne udaljenosti (tj. minimalne sličnosti) među objektima unutar jednog klastera. Maksimalna udaljenost među objektima u svakom klasteru praktično određuje najmanju sferu koja može da objedini sve entitete unutar posmatranog klastera. Iz ovog razloga, ovaj postupak se ponekad naziva i metodom prečnika, a njegovim korišćenjem se mogu prevazići pojedini nedostaci prostog povezivanja.
3. Prosečna veza između grupa (*average linkage between groups; unweighted pair-group average*) definiše udaljenost između dva klastera A i B kao prosek udaljenosti između svih unakrsnih parova (A_i, B_j) koji se mogu definisati u okviru datih (dva) klastera. Kako ova metoda uzima u obzir informacije o svim unakrsnim parovima objekata dva klastera, trebalo bi da daje bolje rezultate od prethodne dve pomenute metode. Varijacija ovog postupka je *weighted pair-group average* metod, koja se razlikuje samo po tome što se kod njega uzima u obzir i veličina odgovarajućeg klastera (tj. broj objekata koji on obuhvata). Upotreba ovog postupka se preporučuje onda kada se očekuje da će se klasteri značajno razlikovati po "dimenziji".
4. Prosečna veza unutar grupa (*average linkage within groups*) kombinuje klasterne tako da prosečna udaljenost između članova novog klastera (sačinjenog od postojeća dva) bude što manja. Udaljenost između dva klastera definše se kao prosečna udaljenost između svih objekata koji bi sačinjavali novi klaster dobijen udruživanjem dva postojeća.
5. Vardov postupak (*Ward's method*) podrazumeva izračunavanje aritmetičke sredine za svaku varijablu, a zatim i izračunavanje (za svaki od objekata) kvadratne Euklidove udaljenosti od prethodno određene aritmetičke sredine klastera. Vrši se udruživanje onih klastera za koje je najmanje odstupanje u vrednostima suma Euklidovih udaljenosti po svim objektima posmatranih klastera. Ovaj metod je jedini koji ne računa udaljenost između klastera, već maksimizira homogenost unutar klastera.

6. Metoda centroida (*centroid clustering method*) određuje udaljenost između klastera kao udaljenost između aritmetičkih sredina oba klastera (njihovih centroida).



Slika 47. Hijerarhijsko drvo - dendogram nastao na primeru udruživanja 5 objekata

Grupu kod korena, koja sadrži sve objekte, delimo sve dok ne formiramo grupe sa po jednim objektom u svakoj. Kod nekih istraživanja cilj je formiranje kompletne hijerarhijske strukture, dok je cilj kod drugih dobijanje samo jednog grupisanja. U ovom (drugom) slučaju dendogram se jednostavno „preseca” na određenoj visini izborom željenog broja grupa. Time smo dobili jedno od mogućih rešenja problema grupisanja. U svrhe određivanja broja grupa obično se koristi jedan od kriterijuma optimalnosti. Tokom formiranja hijerarhijske strukture objekata, u svakom koraku, izračunava se vrednost izabranog kriterijuma optimalnosti. Prateći iz koraka u korak kretanje vrednosti kriterijuma optimalnosti, donosimo odluku o optimalnom broju grupa. Najjednostavniji pristup problemu izbora grupa zasnovan je na praćenju vrednosti mere odstojanja pri kojoj se dve grupe udružuju u jednu. Krećući se od prvog ka $(n-1)$ koraku, vrednosti mere odstojanja između grupa će rasti. Vrednost mere odstojanja između grupa će u prvim koracima (kada je broj grupe velik) rasti relativno sporije. Međutim, sa smanjivanjem broja grupa, odnosno povećanjem broja koraka u iterativnom postupku hijerarhijskog udruživanja objekata, vrednost mere odstojanja između grupa će rasti eksponencijalno. Sada se može u okolini očekivanog broja grupa ispitati ponašanje vrednosti mere odstojanja između grupa. Ako se u određenom koraku zabeleži velika promena u vrednosti mere odstojanja između grupa, tada broj grupa koji je prethodio tom koraku proglašavamo optimalnim.

3. Eksperimentalni deo

3.1. Biljni materijal

Tabela 5 sadrži detaljan opis 180 biljnih vrsta (lokalitet, tip staništa, tip i stanje biljnog materijala, fenološku fazu biljke u vreme sakupljanja materijala, kao i prinos dobijenog etarskog ulja), od kojih su 23 analizirane u Laboratoriji za organsku analizu i sintezu. Takvi taksoni obeleženi su zvezdicom, a 14 vrsta⁹ od pomenutog broja ispitano je u svrhu izrade doktorske disertacije. Botaničku identifikaciju zvezdicom označenog materijala izvršio je asistent Bojan Zlatković, Odsek za biologiju sa ekologijom, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, i takvi su herbarski primerci deponovani u Herbarijum Biološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu (i zavedeni pod BEOU vaučer brojevima). Podaci za ostale taksonone su preuzeti iz primarne literature.

Biljne vrste koje su navedene u Tabeli 5 izabrane su da predstavljaju četiri najzastupljenije familije na području Evrope (Balkansko poluostrvo): Cyperaceae (3 vrste), Apiaceae (46 vrsta), Asteraceae (43 vrste) i Lamiaceae (56 vrsta, 88 taksona). Da bi se sagledala povezanost u produkciji isparljivih jedinjenja (sekundarnih metabolita) u okviru hijerarhijski nižih taksona (npr. u okviru familije), odabir vrsta je izvršen tako da zadovolji taksonomsku klasifikaciju (vodilo se računa o zastupljenosti subfamilija i tribusa, uz napomenu da je ograničavajući faktor bio nepostojanje podataka o isparljivoj hemiji), da bi se dobila što kompletnejša slika koja će predstavljiti „prave“ odnose. Odabir biljnih vrsta u okviru taksonomske kategorije (viših i nižih od nivoa roda) vršen je slučajnim izborom.

3.2. Izolovanje etarskih ulja

Svi 14 ispitivanih etarskih ulja dobijeno je, iz usitnjene svežeg ili suvog biljnog materijala, hidrodestilacijom u originalnom aparatu tipa Clevenger u toku 2,5 h (Tabela 5, vrste označene zvezdicom). Nakon hidrodestilacije, ulja su iz vodenog sloja ekstrahovana dietil-etrom, a etarski ekstrakti sušeni anhidrovanim MgSO₄. Posle odvajanja sredstva za sušenje filtracijom, etar je uklonjen destilacijom na rotacionom-vakuum uparivaču. Oznake i prinosi etarskih ulja (w/w, obračunato prema masi suvog ili svežeg biljnog materijala) su navedeni u Tabeli 5. Sva etarska ulja su analizirana neposredno nakon izolovanja korišćenjem metoda GC i GC-MS. Svaki od uzorka je pre analize (GC i GC-MS) razblažen dietil-etrom (1:100).

Da bi se izbegle nedoslednosti u tehnikama ekstrakcije i analize, preuzimani su samo oni podaci iz primarne literature gde je etarsko ulje iz biljnog materijala izolovano hidrodestilacijom (metoda po Clevenger-u), a kvantitativna i kvalitativna analiza vršena GC i GC-MS metodom.

3.3. Gasna hromatografija-masena spektrometrija (GC-MS)

Sve GC-MS analize su vršene na aparatu Hewlett-Packard 6890N II, na kapilarnoj koloni 30 m x 0,25 mm, sa stacionarnom fazom HP-5MS (5% fenil-metilsilosan, Agilent Technologies, USA), debljine filma 0,25 µm. Gasni hromatograf je bio direktno kupljan sa masenim detektorom MSD 5975B iste kompanije. Temperatura injektora i interfejsa su održavane na 250 °C i 300 °C, dok je temperaturno programiranje bilo linearno: temperatura je postepeno povećavana od 70 °C do 290 °C brzinom 5 °C/min; u toku poslednjih 10 min temperatura je održavana na 290 °C. Helijum je korišćen kao noseći gas, a brzina protoka je bila 1 ml/min. Uzorci, pripremljeni kako je prethodno opisano, su injektovani u *pulsed split* modu (u toku početnih 0,5 min brzina protoka je bila 1,5 mL/min a nakon toga, do završetka analize, 1,0 mL/min; *split ratio* je bio 40:1). Jonizacija je vršena u EI modu, elektronima energije 70 eV, a maseni spektri su beleženi za *m/z* u opsegu od 35 do 500 (vreme skeniranja 0,32 s).

⁹ *Cyperus glomeratus* L.; *Berula erecta* (Hudson) Coville subsp. *erecta*; *Achillea distans* Wild. subsp. *distans*; *Doronicum austriacum* Jacq. subsp. *giganteum* (Griseb.) Stoj. et Stef.; *Stachys recta* L. subsp. *subcrenata* (Vis) Briq.; *Stachys recta* subsp. *recta*; *Ajuga laxmannii* (L.) Benth.; *Lamium album* L.; *Lamium amplexicaule* L.; *Lamium bifidum* Cirillo; *Lamium galeobdolon* (L.) L.; *Lamium garganicum* L. subsp. *laevigatum* Arcang.; *Lamium maculatum* L.; *Lamium purpureum* L.

Tabela 5. Pregled biljnih vrsta korišćenih u statističkoj obradi

Takson	Lokalitet	Tip biljnog materijala	Fenološka faza	Stanje biljnog materijala	Prinos ulja (w/w)	Oznaka**	Referenca
Apiaceae							
<i>Aegopodium podagraria</i> L.	Pl. Kopaonik, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,11	U29	Kapetanos et al., 2008
<i>Anethum graveolens</i> L.	Plovdiv, BG	Seme	Plodonošenja	Osušen	3,80	U15	Jirovetz et al., 2003
<i>Angelica arhangelica</i> L.	Vilinius, LT	Seme	Plodonošenja	Osušen	0,80	U4	Nivinskiene et al., 2007
<i>Anthriscus sylvestris</i> (L.) Hoffm.	Groningen, NL	Nadzemni delovi; list	Cvetanja	Svež	0,10	U45	Bos et al., 2002
<i>Athamanta sicula</i> L.	Sicilija, vertikalne litice, 100-1500 m iznad mora, IT	Nadzemni delovi; list	Cvetanja	Osušen	nd	U44	Camarda et al., 2008
<i>Berula erecta</i> (Hudson) Coville subsp. <i>erecta</i> *	Dolac, Sičevačka klisura, SR	Nadzemni delovi; list	Pred cvetanje	Svež	0,004	U46	Lazarević et al., 2010a
<i>Bupleurum paealtum</i> L.	Pl. Ozren, Soko Banja, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,05	U28	Kapetanos et al., 2008
<i>Cachrys trifida</i> L.	Madrid, ES	Nadzemni delovi; list i stabljika	Cvetanja	Osušen	1,20	U19	Pala-Paul et al., 2004
<i>Carum carvi</i> L.	nd	Seme	Plodonošenja	Osušen	nd	U14	Iacobellis et al., 2005
<i>Chaerophyllum hirsutum</i> L.	Pl. Kopaonik, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,10	U34	Kapetanos et al., 2008
<i>Cnidium silaifolium</i> (Jacq.) Simk. subsp. <i>orientale</i> (Boiss.) Tutin	Pl. Orjen, MNG	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,11	U27	Kapetanos et al., 2008
<i>Conium maculatum</i> L.*	Niš, SR	Nadzemni delovi; list	Cvetanja	Osušen	0,04	U21	Radulović et al., 2008a
<i>Coriandrum sativum</i> L.	Ankara, TR	Seme	Plodonošenja	Osušen	nd	U17	Kiralan et al., 2009
<i>Cuminum cyminum</i> L.		Seme	Plodonošenja	Osušen	nd	U13	Iacobellis et al., 2005
<i>Daucus carota</i> L. subsp. <i>carota</i>	Lodz, PL	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,09	U3	Staniszewska et al., 2005
<i>Diplotaenia cachrydifolia</i>	Konya, 1600 m, TR	Nadzemni delovi; list	Plodonošenja	Osušen	1,67	U9	Ozcan et al., 2004
<i>Eremocharis triradiata</i> (Wolff.) Johnston	Pl. Andi, 2800-3600 m, PE	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,04	U10	Senatore et al., 1997
<i>Eryngium palmatum</i> Vis. et Pančić	Pl. Ozren, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,07	U1	Kapetanos et al., 2007
<i>Falcaria falcarioides</i> Bornm. et Wolff	Chalouse, IR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	1,10	U25	Masoudi et al., 2005
<i>Ferula communis</i> L.	Sardinija, IT	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,01	U18	Rubiolo et al., 2006
<i>Ferulago angulata</i> (Schlecht.) Boiss.	Pl. Dena, 2500 m, IR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,5	U2	Javidnia et al., 2006a
<i>Foeniculum vulgare</i> Mill.	Firenca, Severna IT	Nadzemni delovi; list	Cvetanja	Svež	0,38	U16	Piccaglia i Marotti, 2001

<i>Geocarium cynapioïdes</i> (Guss.) L. Engstrand*	Cvetkova reka, Vlasina, SR	Nadzemni delovi sa tuberima	Cvetanja	Svež	0,03	U22	Radulović et al., 2008b
<i>Heracleum candolleanum</i> (Wight et Arn.) Gamble	Munnar, Zapadni Ghat, IN	Nadzemni delovi, list	Plodonošenja	Svež	0,05	U7	John et al., 2007
<i>Kadenia dubia</i> (Schkuhr) Lavrova et V. N. Tichom	Jezero Rublev, Altai, Južni Sibir, RU	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,03	U5	Tkachev et al., 2005
<i>Laser trilobum</i> (L.) Brokh.	Kosovska Mitrovica, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,13	U33	Kapetanos et al., 2008
<i>Laserpitium siler</i> L.	Kosovska Mitrovica, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	1,21	U32	Kapetanos et al., 2008
<i>Leutea elbrusensis</i> Mozaffarian	Karaj, Teheran, IR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,94	U6	Masoudi et al., 2004
<i>Libanotis montana</i> Cr.	Pl. Kopaonik, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,22	U26	Kapetanos et al., 2008
<i>Orlaya grandiflora</i> (L.) Hoffm.	Pl. Ozren, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,13	U31	Kapetanos et al., 2008
<i>Pastinaca hirsuta</i> Pančić	Pl. Ozren, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,20	U35	Kapetanos et al., 2008
<i>Petroselinum crispum</i> (Mill.) Nym	Lodz, PL	Nadzemni delovi; list	nd	Svež	1,60	U12	Kurowska i Galazka, 2006
<i>Peucedanum alsaticum</i> L.	Pl. Fruška Gora, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,13	U38	Kapetanos et al., 2008
<i>Peucedanum austriacum</i> (Jacq.) Koch	Pl. Kopaonik, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,13	U39	Kapetanos et al., 2008
<i>Peucedanum cervaria</i> (L.) Cuss.	Kosovska Mitrovica, planinska oblast, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,09	U40	Kapetanos et al., 2008
<i>Peucedanum longifolium</i> W. et K.	Pl. Orjen, MNG	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,15	U41	Kapetanos et al., 2008
<i>Peucedanum officinale</i> L.	Kosovska Mitrovica, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,09	U42	Kapetanos et al., 2008
<i>Peucedanum oreoselinum</i> (L.) Moench	Kosovska Mitrovica, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	5,24	U43	Kapetanos et al., 2008
<i>Physospermum cornubiense</i> (L.) DC.	Kosovska Mitrovica, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,06	U37	Kapetanos et al., 2008
<i>Pimpinella barbata</i> (DC) Boiss.	Pl. Zagros, Shiraz, podnožje planine, IR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,50	U11	Fakhari et al., 2006
<i>Sanicula europaea</i> L.	Pl. Bjelasica, MNG	Nadzemni delovi; list	Cvetanja	Osušen	0,15	U24	Pavlović et al., 2006a
<i>Seseli rigidum</i> Waldst. et Kit. var. <i>rigidum</i>	Pl. Tara, 850 m, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,74	U20	Šavikin-Fodulović et al., 2006
<i>Sium latifolium</i> L.	Reka Burla, Utanka, Južni Sibir, RU	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,05	U8	Letchamo et al., 2005
<i>Tordylium maximum</i> L.	Pl. Ozren, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,10	U36	Kapetanos et al., 2008

<i>Torilis anthriscus</i> (L.) Gmel.	Pl. Ozren, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,10	U30	Kapetanos et al., 2008
<i>Trinia glauca</i> (L.) Dumort.	SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,80	U23	Pavlović et al., 2008
Asteraceae							
<i>Achillea abrotanoides</i> (Vis.) Vis.	Pl Durmitor, MNG	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,40	A39	Chalchat et al., 2005
<i>Achillea clypeolata</i> Sibth. & Sm.	Pl. Rtanj, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,10	A40	Chalchat et al., 2005
<i>Achillea colina</i> Becker ex Heimerl s.l.	Pl. Golija, Crni vrh, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,73	A36	Božin et al., 2008
<i>Achillea depressa</i> Janka	Prokuplje, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,60	A41	Chalchat et al., 2005
<i>Achillea distans</i> Wild. subsp. <i>distans</i>	Lipovo, Kolašin, 1189 m, MNG	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,25	A33	Chalchat et al., 1999
<i>Achillea distans</i> Wild. subsp. <i>distans</i> *	Babin zub, Stara planina, 1600 m, SR	Koren	Cvetanja	Osušen	0,11	A34	Lazarević et al., 2010b
<i>Achillea grandifolia</i> Friv.*	Klisura reke Jerma, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,38	A35	Radulović et al., 2010a
<i>Achillea lingulata</i> Waldst et Kit.	Stara planina, SR	Nadzemni delovi, cvetne glavice	Cvetanja	Osušen	0,22	A37	Kundaković et al., 2007
<i>Achillea millefolium</i> L.*	Reka Nišava, Niš, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,08	A38	Bošković et al., 2005
<i>Achillea stricta</i> (Koch) Schleicher ex Gremli	Pl. Kopaonik, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,20	A42	Chalchat et al., 2005
<i>Ambrosia artemisiifolia</i> L.	Kumodraž, Beograd, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,18	A19	Chalchat et al., 2004
<i>Anthemis triumfetti</i> (L.) DC.	Pl. Bjelasica, MNG	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,40	A32	Pavlović et al., 2006b
<i>Argyranthemum adauctum</i> subsp. <i>adauctum</i>	Tenereife, ES	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,20	A31	Couladis et al., 2001
<i>Arnica longifolia</i> D. C. Eaton	nd	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	< 0,1	A1	Tabanca et al., 2007
<i>Artemisia absinthium</i> L.	Mondendri, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,31	A30	Basta et al., 2007
<i>Aster hesperius</i> A. Gray	Idaho, SAD	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,10	A8	Tabanca et al., 2007
<i>Baccharis dracunculifolia</i> DC	Capao do Leao, 21 m, BR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,32	A6	Frizzo et al., 2008
<i>Centaurea cuneifolia</i> Sibth. & Sm.	Koprivshtitsa, Sofija, BG	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,018	A4	Rosselli et al., 2009
<i>Chrysanthemum nauseosus</i> (Pall.) Britt. var. <i>nauseosus</i>	Blaine, SAD	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,77	A9	Tabanca et al., 2007
<i>Conyza albida</i> Willd. ex Sprengel	Atina, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,30	A10	Tzakou et al., 2005
<i>Dittrichia graveolens</i> (L.) Greuter	Attiki, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,68	A14	Petropoulou et al., 2004
<i>Donorium austriacum</i> Jacq. subsp. <i>giganteum</i> (Griseb.) Stoj. et Stef.*	Stara Planina, 1700 m, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,08	A24	Lazarević et al., 2009

<i>Echinops ritro</i> L.	Attiki, Atina, GR	Nadzemni delovi, cvet	Cvetanja	Svež	< 0,1	A5	Papadopoulou et al., 2008
<i>Erechtites hieracifolia</i> (L.) Raf. Ex DC	Chapare, 300 m, BO	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,39	A22	Lorenzo et al., 2001
<i>Eriocephalus africanus</i> L. var. <i>africanus</i>	Burjassot, Sagunto, ES	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,43	A26	Merle et al., 2007
<i>Eupatorium pauciflorum</i> H. B. K.	Caera, BR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,05	A20	Albuquerque et al., 2006
<i>Gaillardia cabrerae</i>	La Pampa, AR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	nd	A16	Adams et al., 2008
<i>Helenium amarum</i> (Raf.) H. Rock	Havana, CU	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,7	A15	Pino et al., 2006
<i>Helichrysum amorginum</i> Boiss. et Orph.	Hozoviotissa, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,23	A17	Chinou et al., 2004
<i>Inula oculus-christi</i> L.	Pl. Alborz, IR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,07	A13	Javidnia et al., 2006b
<i>Otanthus maritimus</i> (L.) Hoffmanns & Link.	La Marana, Korzika, FR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,04	A27	Muselli et al., 2007
<i>Pluchea quitos</i> DC	Fortaleza, BR	Nadzemni delovi; list	Cvetanja	Svež	0,20	A2	Arriaga et al., 2006
<i>Pulicaria undulata</i> (L.) C.A. Mey.	Darabad, Teheran, IR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,32	A12	Nematollahi et al., 2006
<i>Santolina corsica</i> Jordan et Fourr	Korzika, FR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,34	A28	Liu et al., 2007
<i>Senecio farfarifolius</i> Boiss. et Kotschy	Antalya, TR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,29	A25	Baser i Demirici 2004
<i>Solidago gigantea</i> Ait.	Lodz, centralna PL	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,70	A7	Klemba et al., 2001
<i>Sonchus arvensis</i> subsp. <i>uliginosus</i> (Bieb.) Nyman*	Niš, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,002	A3	Radulović et al., 2009
<i>Stevia achalensis</i> Hieronymus	Cordoba, AR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,12	A21	Zygadlo et al., 1997
<i>Tanacetum larvatum</i> (Griseb. Ex Pant.) Kanitz	Pl. Komovi, MNG	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,30	A29	Bulatović et al., 2006
<i>Telekia speciosa</i> (Schreb.) Baumg.*	Stara planina, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,06	A11	Radulović et al., 2010b
<i>Werneria poposa</i> Phil.	Puna, AR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,10	A23	Abella et al., 2000
<i>Xanthium brasiliicum</i> Vellozo	Teheran, IR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,30	A18	Habibi et al., 2004
Lamiaceae							
<i>Acinos arvensis</i> (Lam.) Dandy	Pl. Rtanj, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,05	L52	Jovanović et al., 2004
<i>Agastache foeniculum</i> (Pursh) Kuntze	AMES, SAD	Nadzemni delovi, list	Cvetanja	Osušen	1,08	L38	Charles et al., 1991
<i>Ajuga laxmannii</i> (L.) Benth.*	Sarlak, 612 m, Pirot, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,012	L66	Lazarević, nepublikovan materijal
<i>Ballota undulata</i> (Sieber ex Fresen.) Benth.	Naur, JO	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,02	L42	Bader et al., 2003
<i>Calamintha vardarensis</i> Šilić	Rodažde, FYRM	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	1,50	L53	Mimica-Dukić et al., 2004b
<i>Clinopodium vulgare</i> L.	Sivas, TR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,75	L49	Tepe et al., 2007

<i>Elsholtzia ciliata</i> (Thunb.) Hyl.	Novosibirsk, RU	Nadzemni delovi, list	Cvetanja	Svež	0,035	L41	Korolyuk et al., 2002
<i>Eremostachys laevigata</i> Bung.	Pl. Zagroos, Južni Khorrambad, 1700 m, IR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,10	L35	Amiri et al., 2007
<i>Glechoma hirsuta</i> Waldst. & Kit.*	Pl. Vidlič, Pirot, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,02	L31	Radulović et al., 2010c
<i>Hyssopus officinalis</i> L.	Leskovac, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,5	L43	Mitić i Đorđević, 2000
<i>Lamium album</i> L.*	Mojsinje, Čačak, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,009	L59	Lazarević, nepublikovan materijal
<i>Lamium amplexicaule</i> L.*	Donja Vrežina, Niš, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,008	L60	Lazarević, nepublikovan materijal
<i>Lamium bifidum</i> Cirillo*	Pl. Rtanj, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,03	L61	Lazarević, nepublikovan materijal
<i>Lamium galeobdolon</i> (L.) L.*	Pl. Rtanj, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,009	L62	Lazarević, nepublikovan materijal
<i>Lamium garganicum</i> L. subsp. <i>laevigatum</i> Arcang.*	Čukljenik, Niš, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,008	L63	Lazarević, nepublikovan materijal
<i>Lamium maculatum</i> L.*	Užice, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,008	L64	Lazarević, nepublikovan materijal
<i>Lamium purpureum</i> L.*	Niš, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,004	L65	Lazarević, nepublikovan materijal
<i>Lavandula angustifolia</i> Miller	Pisa, IT	nd	nd	Komercijalno ulje	nd	L45	Perrucci et al., 1996
<i>Lycopus australis</i> R. Br.	Queen Mary Falls, Killarni, AU	Nadzemni delovi, list	Cvetanja	Svež	0,4	L39	Brophy et al., 2005
<i>Marrubium vulgare</i> L.	Setiif, DZ	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,05	L50	Belhattab et al., 2006
<i>Melissa officinalis</i> L.	Vojvodina, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,2	L46	Mimica-Dukić et al., 2004a
<i>Mentha pulegium</i> (L.)	Montevideo, UY	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	1,93	L55	Lorenco et al., 2002
<i>Micromeria thymifolia</i> (Scop.) Fritsch	Klisura Dervente, 500 m, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,5	L54	Slavkovska et al., 2005
<i>Monarda citidora</i> var. <i>citodora</i> Gerv. ex Lagg	nd	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	nd	L37	Dorman i Deans, 2004
<i>Nepeta racemosa</i> Lam	Lar, IR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,20	L56	Dabir i Sefidkon, 2003

<i>Ocimum basilicum</i> L.	Vojvodina, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,37	L47	Božin et al., 2006
<i>Origanum vulgare</i> L.	Vojvodina, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	1,45	L48	Božin et al., 2006
<i>Perilla frutescens</i> (L.) Britton var. <i>frutescens</i>	Dongxi, Sichuan, CN	Nadzemni delovi, list	Cvetanja	Svež	nd	L33	Zhang et al., 2009
<i>Perovskia abrotanoides</i> Karel.	Khorasan, 1660 m, IR,	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	2,00	L36	Sajadi et al., 2005
<i>Phlomis fruticosa</i> L.	Peloponez, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,35	L40	Aligiannis et al., 2004
<i>Rosmarinus officinalis</i> L.	Korzika, FR	nd	nd	Komercijalno ulje	nd	L30	Pintore et al., 2002
<i>Salvia officinalis</i> L.	Vilinus, LT	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,7	L32	Bernotiene et al., 2007
<i>Satureja horvatii</i> Šilić	Pl. Orijen, Orijenske lokve, 1580 m., MNG	Nadzemni delovi	Faza pre cvetanja	Osušen	4,2	L57	Lakušić et al., 2008
<i>Sideritis montana</i> L. subsp. <i>montana</i>	Demirkoy, Kirkclareli, TR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,05	L58	Kirimer et al., 2000
<i>Stachys athrorecalyx</i> C. Koch.	Karaj, IR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,20	L24	Rezazadeh et al., 2009
<i>Stachys athrorecalyx</i> C. Koch.	Erzurum, Ispir, TR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,10	L85	Emin Duru et al., 1999
<i>Stachys candida</i> Boiss. et. Heldr.	Pl. Taiyetos, Peloponez, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,12	L81	Skaltsa et al., 1999
<i>Stachys chrysanthra</i> Bory et. Chaubard	Pl. Parnon, Peloponez, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,18	L80	Skaltsa et al., 1999
<i>Stachys euboica</i> Rech.	Evangelismos, 100 m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,01	L76	Skaltsa et al., 2003
<i>Stachys glutinosa</i> L.	Korzika, FR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,30	L84	Mariotti et al., 1997
<i>Stachys iberica</i> M.Bieb. subsp. <i>stenostachya</i>	Eskisehir, Inonu, TR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,08	L86	Kaya et al., 2001
<i>Stachys ionica</i> Halácsy	Zakintos, 250-280m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,36	L74	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys ionica</i> Halácsy	Kefalinia, 180m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,38	L17	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys ionica</i> Halácsy	Kefalinia, 320m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,38	L18	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys iva</i> Griseb.*	Bisljim, klisura Pčinje, FYRM	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,035	L78	Radulović et al., 2007a
<i>Stachys menthifolia</i> Vis.	Konitsa, 950 m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,14	L75	Skaltsa et al., 2003
<i>Stachys menthifolia</i> Vis.	Vacratot, HU	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	nd	L29	Radnai et al., 2003
<i>Stachys menthifolia</i> Vis.	Vrgorac, Pl. Biokovo, 180m, HR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,07	L1	Ćavar et al., 2010
<i>Stachys menthifolia</i> Vis.	Vrgorac, Pl. Biokovo, 30-130m, HR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,14	L2	Ćavar et al., 2010
<i>Stachys menthifolia</i> Vis.	Ploče, Pl. Biokovo, 60m, HR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,13	L3	Ćavar et al., 2010
<i>Stachys palustris</i> L.	Campania, IT	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,21	L83	Senatore et al., 2007
<i>Stachys palustris</i> L.	Dolje, HR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,015	L20	Bilusić Vundurac et al., 2006
<i>Stachys plumosa</i> Griseb.	Jelešnička klisura, Niš, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,15	L27	Petrović et al., 2006
<i>Stachys plumosa</i> Griseb.*	Bosilegrad, 1055 m, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,04	L79	Radulović et al., 2007a
<i>Stachys plumosa</i> Griseb.	Vranje, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,05	L21	Grujić-Jovanović et al., 2004

<i>Stachys pubescens</i> Ten.	Dizine, Teheran, IR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,08	L82	Baher et al., 2006
<i>Stachys recta</i> L.	Pl. Fruška Gora, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,02	L68	Grujić-Jovanović et al., 2004
<i>Stachys recta</i> L.	Kastorias, Epatachori, 850 m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,01	L69	Skaltsa et al., 2003
<i>Stachys recta</i> L.	Gornja Toponica, Niš, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,014	L70	Chalchat et al., 2000
<i>Stachys recta</i> L.	Nizip-Gaziantep, 1200 m, TR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,05	L71	Cakir et al., 1997
<i>Stachys recta</i> L.	Pl. Velebit, HR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,01	L72	Bilusić Vundurac et al., 2006
<i>Stachys recta</i> L.*	Stara planina, Žarkova čuka, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,06	L87	Lazarević, nepublikovan materijal
<i>Stachys recta</i> L. subsp. <i>baldaccii</i> (K. Malý) Hayek var. <i>chrysophaea</i> (Pančić) Hayek*	Pl. Zlatibor, Ribnica, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Svež	0,06	L88	Lazarević, nepublikovan materijal
<i>Stachys recta</i> L. subsp. <i>subcrenata</i> (Vis) Briq.*	Vinjerac, HR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,015	L19	Bilusić Vundurac et al., 2006
<i>Stachys spinosa</i> L.	Karpathos, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,10	L73	Conforti et al., 2009
<i>Stachys spruneri</i> Boiss. ex Benth.	Pl. Gerania, Attiki, 400-420 m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,3	L89	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys spruneri</i> Boiss. ex Benth.	Pl. Kitheron, Viotia, 850m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,29	L4	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys spruneri</i> Boiss. ex Benth.	Pl. Pateras, Attiki, 380-440m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,29	L5	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys spruneri</i> Boiss. ex Benth.	Pl. Pateras, Attiki, 400m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,31	L6	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys swainsonii</i> Benth. subsp. <i>argolica</i> (Boiss.) Phitos & Damboldt	Korint, 50-80m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,26	L10	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys swainsonii</i> Benth. subsp. <i>argolica</i> (Boiss.) Phitos & Damboldt	Argolida, 70-90m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,22	L11	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys swainsonii</i> Benth. subsp. <i>argolica</i> (Boiss.) Phitos & Damboldt	Attiki, 120m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,21	L12	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys swainsonii</i> Benth. subsp. <i>melangavica</i> (Boiss.) Phitos & Damboldt	Korint, 5-70m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,24	L7	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys swainsonii</i> Benth. subsp. <i>melangavica</i> (Boiss.) Phitos & Damboldt	Viotia, 250-280m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,24	L8	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys swainsonii</i> Benth. subsp. <i>melangavica</i> (Boiss.) Phitos & Damboldt	Korint, 800m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,23	L9	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys swainsonii</i> Benth. subsp. <i>scyronica</i> (Boiss.) Phitos & Damboldt	Attiki, 130-160m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,21	L15	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys swainsonii</i> Benth. subsp. <i>scyronica</i> (Boiss.) Phitos & Damboldt	Pl. Gerania, Attiki, 360-380m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,21	L16	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys swainsonii</i> Benth. subsp. <i>swainsonii</i>	Fokida, 10-20m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,16	L67	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys swainsonii</i> Benth. subsp. <i>swainsonii</i>	Fokida, 30-40m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,17	L13	Skaltsa et al., 2001

<i>Stachys swainsonii</i> Benth. subsp. <i>swainsonii</i>	Fokida, 600-650m, GR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,20	L14	Skaltsa et al., 2001
<i>Stachys sylvatica</i> L.	Okolina Beograda, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,002	L77	Grujić-Jovanović et al., 2004
<i>Stachys sylvatica</i> L.	Vacratot, HU	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	nd	L28	Radnai et al., 2003
<i>Stachys sylvatica</i> L.	Pl. Medvednica, HR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,015	L26	Bilusić Vundurac et al., 2006
<i>Stachys sylvatica</i> L.	Karaj, IR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,20	L25	Rezazadeh et al., 2009
<i>Stachys sylvatica</i> L.	Prato, Toskana, IT	Nadzemni delovi, cvet	Cvetanja	Svež	0,02	L22	Tirillini et al., 2004
<i>Stachys sylvatica</i> L.	Prato, Toskana, IT	Nadzemni delovi, list	Cvetanja	Svež	0,02	L23	Tirillini et al., 2004
<i>Teucrium fruticans</i> L.	Maremma, Toskana, IT	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,02	L44	Flamini et al., 2001
<i>Thymus vulgaris</i> L.	Vojvodina, SR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	1,80	L51	Božin et al., 2006
<i>Ziziphora persica</i> Bunge	Van, TR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	0,35	L34	Oztuk i Ercisli, 2006
Cyperaceae							
<i>Cyperus glomeratus</i> L.*	Batušinačka bara, Niš, SR	Nadzemni delovi	Nakon cvetanja	Svež	0,06	C1	Lazarević et al., 2010c
<i>Kyllinga odorata</i> Vahl.	Hattiesburg, Misisipi, SAD	Nadzemni delovi sa rizomom	Cvetanja	Svež	nd	C3	Tucker et al., 2006
<i>Scleria hirtella</i> Swartz.	Makapa, BR	Nadzemni delovi	Cvetanja	Osušen	1,9	C2	Maia et al., 2005

AR- Argentina, AU- Australija, BG- Bugarska, BO- Bolivijska, BR- Brazil, CN- Kina, CU- Kuba, DZ- Alžir, ES- Španija, FR- Francuska, FYRM- Makedonija, GR- Grčka, HR- Hrvatska, HU- Mađarska, IN- Indija, IR- Iran, IT- Italija, JO- Jordan, LT- Litvanija, MNG- Crna Gora, NL- Holandija, PE- Peru, PL- Poljska, PT- Portugalija, RU- Rusija, SAD- Sjedinjene Američke Države, SR- Srbija, TR- Turska, UY- Urugvaj; nd- podatak nije naveden; * biljne vrste analizirane u Laboratoriji za organsku analizu i sintezu; ** Oznake korišćene u bazi za statističku obradu podataka.

3.4. Gasna hromatografija (GC)

Gasno hromatografske analize su vršene na istom aparatu pod istim uslovima kao i GC-MS analize. Procentualni sastav etarskih ulja je izračunat na osnovu površina GC pikova (GC-FID) bez korišćenja korekcionih faktora.

3.5. Identifikacija komponenata etarskih ulja

Linearni retencioni indeksi svih komponenata analiziranih uzorka su određeni GC koinjekcijom uzorka sa homologom serijom *n*-alkana od C₇-C₃₈ (Van den Dool i Kratz, 1963). Identifikacija komponenata je bila zasnovana na poređenju njihovih masenih spektara sa spektrima iz Wiley 6, Nist 02, MassFinder 2.3 i interne MS biblioteke i sa onima koje je publikovao Adams (2007), kao i na poređenju njihovih retencionih indeksa (HP-5MS kolona) sa literaturnim vrednostima (Adams, 2007). Gde god je bilo moguće, vršena je i GC koinjekcija sa odgovarajućim standardom. Rezultati GC i GC-MS analiza etarskih ulja sumirani su i prikazani u Prilogu 1-3.

3.6. Multivarijaciona analiza: metoda analize glavne komponente, aglomerativna hijerarhijska klaster analiza i diskriminaciona analiza

Metoda analize glavnih komponenata (PCA), aglomerativna hijerarhijska klaster analiza (AHC) i diskriminaciona analiza (DA) uzorka vršene su primenom EXCEL plug-in statističkog programa XLSTAT 2010.6 (Addinsoft, Inc. - Brooklyn NY United States). Pomenute statističke analize su primenjene na sledećim setovima varijabli:

1. Originalne varijable:

a) procentualna zastupljenost svih komponenata etarskih ulja dobijenih primenom GC analize u uzorcima (etarskim uljima), uključujući i komponente detektovane u tragovima ($\leq 0,05\%$) u bar jednom uzorku od 180 uzorka uzetih u obzir,

b) radi utvrđivanja najmanjeg iznosa procentualne zastupljenosti koja prestaje/nastavlja da odražava meru(e) „hemijskih“ odnosa uočenih prilikom postavljanja svih originalnih varijabli za predmet(e) analize(a), procentualna zastupljenost originalnih varijabli u uzorku ograničena je na komponente ulja prisutne u relativnim procentima $\geq 1,00\%; 5,00\%; 10,00\% \text{ i } 20,00\%$.

2. Transformisane varijable. Na značaj statističke analize koja za varijable ima isparljive komponente sistematizovane u zavisnosti od pripadnosti tipu/klasi (npr. monoterpeni, seskviterpeni, jedinjenja izvedena iz karotenoida ili čak skeletni tipovi najzastupljenijih klase: *p*-mentani, tujani, pinani, farnezani, kariofilani, i sl.) su ukazali Radulović et al. (2007b). U preglednom članku koji se odnosi na hemotaksonomski značaj isparljivih metabolita vrsta roda *Achillea* pored originalnih, kao varijable u PCA i AHC analizama korišćene su procentualne zastupljenosti (%) pojedinih klasa jedinja u odgovarajućim etarskim uljima, čime su dobijeni podaci o međusobnim srodnicičkim vezama analiziranih vrsta (Radulović et al., 2007b). Primenom transformisanih varijabli postiže da odnos u broju opservacija prema broju varijabli bude znatno povoljniji (umesto više stotina originalnih varijabli koristi se nekoliko transformisanih). Podaci korišćeni za kreiranje baze(a) formirane(ih) u svrhu statističke analize potiču iz preko dvadeset različitih fitohemijskih laboratorija koje se bave analizama sastava etarskih ulja. U pokušaju da se izbegnu moguće pogrešne identifikacije (ali i da se predvide posledice premeštanja primarnih struktura usled termalne nestabilnosti pojedinih konstituenata etarskih ulja tokom procesa hidrodestilacije ili u injektoru GC-MS: artefakti nastali tokom procesa izolovanja i analize), komponente etarskih ulja su svrstane u odgovarajući tip: najopštiji metabolički, strukturni (mono- i seskviterpenski), a u okviru posmatranog strukturnog skeletni tip. U okviru dominantnih terpenoidnih skeletnih tipova (nastalih favorizovanjem jedne od grana metaboličkih puteva) izvršena je

sistematisacija na osnovu stepena i položaja oksigenacije (gde je to bilo moguće), i nad takvim setovima podataka (varijablama) vršena je statistička analiza. Potonja reklasifikacija možda bi mogla bi da pomogne da se uoči potencijalna veza o evolutivnoj povezanosti enzimskih sistema koji su odgovorni za sintezu isparljivih terpenoidnih (tipova) struktura u biljkama koje pripadaju ispitivanim familijama. Takođe, po prvi put je izvršena analiza nad setom podataka (opservacija) dobijenih prilikom procene (kvantifikacije) metaboličkog fluksa svakog od postojećih terpenoidnih tipova naspram ukupne količine biosintetisanih terpenoida preračunate za svaku biljnu vrstu ponaosob.

U slučaju AHC analize za kriterijum klasterovanja (grupisanja) opservacija odabran je Vardov (Ward) metod, dok je za meru procene stepena različitosti za odabrani metod grupisanja korišćena Euklidova (Euclidean) udaljenost. Vršena je PCA analiza Parsonovog (n) tipa, a DA analiza vršena je primenom metoda Vilksova (Wilks') lambda (omogućava proveru diskriminativne moći modela) i Mahalanobisove (Mahalanobis) udaljenosti (opisuje kvadratnu udaljenost opservacije od pripadne sredine grupe- centroida).

4. Rezultati i diskusija

4.1. Isparljivi konstituenti etarskih ulja taksona korišćenih u svrhu izrade doktorske disertacije

Rezultati analiza isparljivih konstituenata etarskih ulja taksona korišćenih u svrhu izrade doktorske disertacije (Lazarević et al., 2009; Lazarević et al. 2010a; 2010b;2010c; Lazarević, nepublikovani materijal)¹⁰ predstavljeni su Tabelom 6a i Prilogom 5. Tabela 6b sadrži prikaz nepublikovanih rezultata dodatnih analiza isparljivih konstituenata devet etarskih ulja (Lazarević, nepublikovani materijal), takođe analiziranih u svrhu izrade doktorske disertacije.

Analizom ulja *Doronicum austriacum* subsp. *giganteum* identifikovane su sto pedeset i četiri komponente, koje čine 97,9% ukupnog sastava ulja (A24, Tabela 6a). Germakren D, β -kariofilen, α -humulen i (Z,E)- α -farnezen čine dominantne komponente analiziranog ulja (50,8%, 9,1%, 5,5% i 5,2%, respektivno). Ulje karakteriše velika količina terpenoida (93,5%), sa seskviterpenskim ugljovodonicima i oksigenovanim seskviterpenima kao dominantnom klasom jedinjenja terpenoidnog tipa (81,6% i 11,1%). Dominantan skeletni tip je makrocikličan, sa germakranskim i humulanskim i biosintetski srodnim (kariofilanskim) seskviterpenskim strukturnim tipovima (59,7% i 16,0%), što je u saglasnosti sa skeletnim tipovima izolovanim u do sada obradivanim vrstama *Doronicum* (Bohlmann i Wolf, 1979).

Achillea tanacetifolia subsp. *lanata* (sin. *A. distans* subsp. *distans*) ulje korena sadrži sto osamdeset i pet identifikovanih isparljivih komponenata, koje čine 93,6% ukupnog sastava ulja (A34, Tabela 6a). Glavne komponente ulja su τ -kadinol, alismol, α -kadinol i kariofilen-oksid (17,6%, 14,1%, 9,1% i 5,0%, respektivno). Najzastupljenija frakcija ulja je terpenoidna (91,4%), a karakteriše je nejednaka distribucija na mono- i seskviterpenoide (5,2% i 86,2%). Seskviterpenoidnu frakciju ulja čine seskviterpensi ugljovodonici i oksigenovani seskviterpeni (21,8% i 64,4%), dok je kadinanski (i kadinanova biosintetski srodnji) strukturni tip skeleta dominantan (37,9%). Ulje korena karakteriše prisustvo jedinjenja od (verovatno) hemotaksonomskog značaja: piperidida 2,4-dekadienske kiseline, piperideida 2,4-dekadienske i 2,4,6-dekatrienske kiseline i *N*-izobutilamida 2,4-dekadienske kiseline (osim piperidida 2,4-dekadienske kiseline identifikovanog sa 0,3%, svi ostali amidi identifikovani su u tragovima). Već je poznato da je akumulacija amida sa karakterističnim olefinskim, odnosno acetilenskim strukturnim segmentom biogenetska karakteristika pojedinih predstavnika familije Asteraceae (tribusa Anthemideae, rod *Achillea* i tribusa Heliantheae (Christensen i Lam, 1991a; 1991b)), i da je najverovatnije vezana za korenov sistem biljke kao potencijalno mesto biosinteze, odnosno akumulacije. Lako važe za komponente često izolovane iz biljaka roda *Achillea*, zasićeni i nezasićeni 5- i 6-člani ciklični amidi (piperideidi, pirolididi, piperideidi, pirolideidi) do sada nisu identifikovani kao konstituenti etarskih ulja u biljkama pomenutog roda. Razlog verovatno leži u činjenici da je do sada publikovan mali broj radova koji se bave analizom ulja korena *Achillea* vrsta (Jovanović et al., 2010).

U etarskom ulju *Berula erecta* subsp. *erecta* identifikovano je sto dvadeset i pet komponenata koje sačinjavaju 96,2% od ukupnog sastava ulja (U46, Tabela 6a). (Z)-Falkarinol, β -seskvifelandren, β -kariofilen i γ -terpinen (21,5%, 17,2%, 14,9 i 14,8%, respektivno) predstavljaju glavne komponente identifikovane u ulju analizirane biljke. Ulje karakteriše visok procenat identifikovanih jedinjenja terpenoidnog tipa (66,2%). Terpenoidnu frakciju ulja uglavnom čine mono i seskviterpensi ugljovodonici (19,7% i 39,1%). Dominantan tip skeleta monoterpenoidne frakcije ulja je *p*-mentanski (20,4%), dok seskviterpenskom frakcijom dominiraju bisabolanski i humulanski (i biosintetski srodnji- kariofilanski) skeletni tipovi (17,6% i 17,2%). Jedinjenje (E)- β -farnezen-epoksid, identifikovano u uzorku ulja (0,2%), je komponenta po prvi put identifikovana iz prirodnog izvora.

U etarskom ulju *Stachys recta* subsp. *baldaccii* var. *chrysophaea* identifikovano je sto pedeset i devet komponenata, koje čine 95,1% od ukupnog sastava ulja (L88, Tabela 6a). Glavne komponente identifikovane u ulju su 1-okten-3-ol (12,4%), (Z)-3-heksen-1-ol (8,5%), (E)-fitol (8,3%) i miristicin (6,9%). Ulje karakteriše visok procenat jedinjenja derivata masnih kiselina (47,1%, dominantna podklasa „GL“ metabolita, 32,2%), terpenoidna frakcija je sačinjava trećinu (25,8%), a jedinjenja tipa fenil-propanoida petinu (19,5%) od ukupno identifikovanih isparljivih komponenata svrstanih u klase.

U ulju rizoma i korena *Cyperus glomeratus* identifikovano je sto sedam komponenata koje sačinjavaju 97,6% od ukupnog sastava ulja (C1, Tabela 6a). Kariofilen-oksid, humulen-epoksid, β -kariofilen i α -humulen (44,8%, 14,1%, 12,6% i 7,8%, respektivno). Ulje karakteriše velika količina terpenoida (96,9%), sa seskviterpenskim ugljovodonicima i oksigenovanim seskviterpenima kao dominantnom klasom jedinjenja terpenoidnog tipa (23,2% i 70,5%). Seskviterpenskom frakcijom dominira humulanski i biogenetski srodnji kariofilanski skeletni tip (87,8%).

¹⁰ Tabelom predstavljene biljne vrste su po prvi put obradivane sa aspekta analize hemijskog sastava etarskog ulja

Tabela 6a. Hemijski sastav komponenata identifikovanih u etarskom ulju taksona *Berula erecta* subsp. *erecta* (**U46**), *Cyperus glomeratus* (**C1**), *Doronicum austriacum* subsp. *giganteum* (**A24**), *Achillea tanacetifolia* subsp. *lanata* (**A34**) i *Stachys recta* subsp. *baldaccii* var. *chrysophaea* (**L88**).

RI ¹	Identifikovana komponenta	U46 (%) ²	C1 (%)	A24 (%)	A34 (%)	L88 (%)	Metod identifikacije ³
723	3-Metil-3-buten-1-ol	-	-	-	-	tr	a,b
724	2-Metil-butan-1-ol	-	-	tr	-	tr	a,b
728	(E)-3-Penten-2-on	tr	-	-	-	tr	a,b
744	(E)-2-Pentalen	-	tr	-	-	0,2	a,b
753	Piridin	tr	-	-	-	-	a,b,c
762	1-Pentanol	tr	-	tr	-	-	a,b,c
764	(Z)-2-Penten-1-ol	tr	-	0,1	-	1,1	a,b
765	(Z)-3-Heksenal	-	-	-	-	0,3	a,b
765	3-Metil-2-buten-1-ol	tr	-	-	-	0,2	a,b
778	3-Metil-2-butenal	-	-	-	-	0,1	a,b
786	3-Metilbutanska kiselina	-	-	-	-	0,1	a,b
798	4-Metil-3-penten-2-on	tr	-	-	-	-	a,b
801	Heksanal	-	-	tr	-	tr	a,b
803	2-Heksanol	tr	-	-	-	-	a,b
828	Furfural	0,1	tr	tr	-	0,3	a,b,c
829	(E,Z)-2,4-Heksadienal	tr	-	-	-	-	a,b
831	4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon	tr	-	-	-	-	a,b
844	(Z)-3-Heksen-1-ol	0,4	tr	2,1	-	8,5	a,b
847	(E)-2-Heksenal	-	-	-	-	0,2	a,b
851	(E)-2-Heksen-1-ol	-	-	-	-	tr	a,b
859	(Z)-2-Heksen-1-ol	-	-	tr	-	2,2	a,b
862	1-Heksanol	tr	-	0,7	tr	tr	a,b,c
880	(Z)-4-Heksen-1-ol	-	-	tr	-	-	a,b
888	2-Butifuran	-	-	-	tr	-	a,b
889	2-Heptanon	-	-	tr	-	-	a,b
901	3-Metiltiopropanal	tr	-	tr	-	-	a,b
903	Heptanal	tr	-	0,1	tr	tr	a,b
907	Santolinatrien	-	-	-	tr	-	a,b
911	(E,E)-2,4-Heksadienal	tr	-	tr	-	2,3	a,b
918	(E,E)-2,4-Heksadien-1-ol	-	-	-	-	0,2	a,b
927	α-Tujen	-	-	tr	tr	-	a,b,c
937	α-Pinen	-	0,4	-	0,1	-	a,b,c
952	5-Metil-furfural	-	-	-	-	tr	a,b
953	Kamfen	-	-	-	0,1	-	a,b
955	(E)-2-Heptenal	-	-	0,1	-	0,2	a,b
963	Benzaldehid	tr	tr	tr	tr	0,9	a,b,c
965	Heksanska kiselina	-	-	-	tr	0,5	a,b,c
967	1-Heptanol	-	-	tr	-	tr	a,b
972	3-Metilbutil-propanoat	tr	-	-	-	-	a,b
976	1-Okten-3-ol	-	tr	-	-	12,4	a,b
977	Sabinen	tr	tr	tr	0,1	-	a,b
981	(E)-3-Heksenkska kiselina	-	-	-	-	tr	a,b
982	β-Pinen	-	0,9	-	0,1	-	a,b,c
986	6-Metil-5-hepten-2-on	-	tr	tr	tr	-	a,b
987	3-Oktanon	-	tr	-	-	-	a,b

991	Mircen	0,1	tr	-	tr	-	a,b,c
993	2-Oktanon	-	-	tr	-	-	a,b
993	2-Pentilfuran	-	tr	tr	tr	tr	a,b
996	2,3-Dehidro-1,8-cineol	-	-	-	tr	-	a,b
997	2,4,6-Trimetilpiridin	tr	-	-	-	-	a,b
999	Jomogi-alkohol	-	-	-	tr	-	a,b
1000	(E,Z)-2,4-Heptadienal	-	-	-	-	0,4	a,b
1001	6-Metil-5-heptenal	-	-	-	-	tr	a,b
1004	Oktanal	0,6	-	tr	-	-	a,b
1006	(E)-3-Heksenil-acetat	-	-	tr	-	-	a,b
1009	α -Felandren	0,1	-	tr	-	-	a,b
1008	(E,E)-2,4-Oktadienal	tr	-	-	-	-	a,b
1011	(E)-2-Heksenska kiselina	-	-	-	-	0,2	a,b
1012	(E,E)-2,4-Heptadienal	tr	-	tr	tr	0,8	a,b
1015	3-Metil-2-cikloheksen-1-on	-	-	-	tr	-	a,b
1019	α -Terpinen	tr	-	-	tr	-	a,b,c
1021	2-Acetyl-tiazol	tr	-	-	-	-	a,b
1021	p-Cimen	0,4	tr	tr	0,1	-	a,b,c
1022	(E,E)-2,4-Nonadien	-	-	-	-	0,1	a,b
1026	2-Etil-heksan-1-ol	-	-	-	-	tr	a,b
1031	Limonen	-	0,1	tr	tr	-	a,b,c
1033	β -Felandren	4,2	-	tr	-	-	a,b
1035	Benzil-alkohol	-	-	-	-	1,2	a,b,c
1035	1,8-Cineol	-	tr	-	0,8	-	a,b,c
1037	2-Acetyl-5-metilfuran	tr	-	-	-	-	a,b
1038	(E)-3-Okten-2-on	-	-	-	tr	-	a,b
1039	n-Propil-tiglat	-	-	-	-	0,3	a,b
1046	Fenilacetaldehid	0,1	tr	0,2	-	4,3	a,b,c
1047	Salicilaldehid	tr	-	-	-	tr	a,b,c
1055	3-Metil-2-buten-1-il-2-metilpropanoat	-	-	-	-	tr	a,b
1055	2-Metildekan	-	-	tr	-	-	a,b
1057	γ -Heksalakton	-	-	-	-	0,1	a,b
1057	(E)-2-Oktenal	-	tr	tr	tr	0,2	a,b
1061	Artemizija-keton	-	-	-	tr	-	a,b
1062	γ -Terpinen	14,8	-	-	-	-	a,b,c
1063	3-Metildekan	-	-	tr	-	-	a,b
1066	(E)-2-Okten-1-ol	-	-	-	-	tr	a,b
1066	Heptanska kiselina	-	-	-	tr	-	a,b
1068	Acetofenon	0,1	tr	tr	-	0,4	a,b,c
1069	1-Oktanol	-	-	-	-	tr	a,b
1070	cis-Sabinen-hidrat	tr	-	-	tr	-	a,b
1073	trans-Dihidrorouz-oksid	-	-	-	tr	-	a,b
1075	cis-Linalool-oksid (furanoid)	tr	tr	Tr	tr	0,4	a,b,c
1076	4-Metilbenzaldehid	-	-	-	-	tr	a,b,c
1084	Artemizija-alkohol	-	-	-	tr	-	a,b
1091	trans-Linalool-oksid (furanoid)	-	tr	-	tr	0,2	a,b,c
1093	2-Nonanon	-	-	tr	-	-	a,b
1093	Terpinolen	0,1	-	-	-	-	a,b
1094	(E,E)-3,5-Oktadien-2-on	-	-	tr	tr	-	a,b
1094	Nitrobenzen	-	-	-	-	tr	a,b,c

1094	o-Gvajakol	-	tr	-	tr	0,2	a,b
1095	1-(2,5-Dimetil-3-furil)-etanon	0,2	-	-	-	-	a,b
1098	2-Metilpropil-tiglat	-	-	-	-	0,4	a,b
1098	(Z)-3-Heksenil-propanoat	-	-	-	-	tr	a,b
1101	Linalool	0,1	tr	tr	tr	4,9	a,b,c
1103	<i>trans</i> -Sabinen-hidrat	tr	-	-	tr	-	a,b
1105	Nonanal	0,2	tr	0,1	tr	0,2	a,b
1111	α -Tujon	-	-	-	tr	-	a,b,c
1115	2-Metilbutil-3-metilbutanoat	-	-	tr	-	-	a,b
1116	2-Fenil-etanol	-	-	tr	tr	1,5	a,b
1120	(Z)-5-Metil-2-(1-metil-etyl)-2-heksenal	-	-	-	tr	-	a,b
1121	β -Tujon	-	-	-	tr	-	a,b,c
1125	2,3-Dehidrosabina-keton	-	-	-	tr	-	a,b
1126	<i>cis</i> - <i>p</i> -Ment-2-en-1-ol	0,1	-	0,1	-	-	a,b
1129	Hrizantenon	-	-	-	tr	-	a,b
1133	6-Kamfenol	-	tr	-	-	-	a,b
1136	4-Acetil-1-metil-cikloheksen	-	-	-	-	0,1	a,b
1138	Geijeren	-	-	-	-	0,2	a,b
1143	Fenilacetonitril	-	-	-	-	tr	a,b
1144	<i>trans</i> - <i>p</i> -Ment-2-en-1-ol	tr	-	tr	-	-	a,b
1144	<i>trans</i> -Pinokarveol	-	0,5	-	tr	-	a,b
1146	4-Ketoizoforon	-	-	-	-	tr	a,b
1146	Lajlak aldehid B	-	-	-	-	tr	a,b
1146	Nopinon	-	tr	-	-	-	a,b
1146	<i>cis</i> -Verbenol	-	-	-	tr	-	a,b,c
1149	<i>trans</i> -Verbenol	-	0,3	-	-	-	a,b,c
1150	Metil-gvaiakol	-	-	-	-	0,1	a,b,c
1150	Kamfor	-	-	-	0,2	-	a,b,c
1154	(E,Z)-2,6-Nonadienal	-	-	tr	tr	0,2	a,b
1154	Sabina-keton	tr	-	-	-	-	a,b
1155	Lajlak aldehid C	-	-	-	-	tr	a,b
1157	Nerol-oksid	-	-	tr	-	-	a,b
1158	(E,E)-2,6-Nonadienal	-	tr	-	-	-	a,b
1160	(E)-2-Nonenal	0,1	-	tr	tr	0,2	a,b
1163	Alben	-	-	-	0,3	-	a,b
1166	Oktanska kiselina	-	-	-	tr	tr	a,b
1167	Benzil-acetat	-	-	-	-	0,3	a,b,c
1168	Pinokarvon	-	0,2	-	tr	-	a,b,c
1169	<i>cis</i> -Izocitral	tr	-	-	-	-	a,b
1169	Lajlak aldehid D	-	-	-	-	tr	a,b
1170	Borneol	-	-	tr	tr	0,2	a,b,c
1171	<i>p</i> -Menta-1,5-dien-8-ol	-	tr	-	-	tr	a,b
1172	(E)-2-Nonen-1-ol	-	-	tr	-	-	a,b
1172	Mentol	tr	-	-	-	-	a,b,c
1176	<i>cis</i> -Linalool-oksid (piranoid)	-	-	-	tr	-	a,b,c
1180	2,4-Dimetilbenzaldehid	-	-	tr	-	tr	a,b
1182	<i>cis</i> -Pinokamfon	-	tr	-	-	-	a,b
1182	Terpinen-4-ol	0,3	0,1	-	tr	tr	a,b,c
1187	Naftalen	tr	-	-	-	-	a,b,c
1188	<i>p</i> -Metilacetofenon	-	-	-	tr	tr	a,b

1189	p-Cimen-8-ol	-	tr	tr	-	-	a,b
1192	Kripton	0,4	tr	-	-	-	a,b
1192	cis-Pinokarveol	-	tr	-	-	-	a,b
1194	2-Dekanon	tr	-	-	-	-	a,b
1194	α -Terpineol	tr	0,1	tr	tr	1,3	a,b,c
1199	Metil-salicilat	-	-	-	tr	0,9	a,b,c
1201	Mirtenol	-	0,4	-	tr	-	a,b,c
1202	cis-Piperitol	-	-	tr	-	-	a,b
1202	Safranal	-	-	tr	tr	tr	a,b
1203	Mirtenal	-	tr	-	-	-	a,b,c
1207	Dekanal	tr	-	0,1	tr	0,2	a,b
1211	Verbenon	-	tr	-	-	0,1	a,b
1213	trans-Piperitol	-	-	tr	-	-	a,b,c
1215	(E,E)-2,4-Nonadienal	tr	-	-	tr	0,3	a,b
1217	trans-p-Mentan-2-on	-	-	tr	-	-	a,b
1221	8,9-Dehidrotimol	-	-	tr	-	-	a,b
1221	p-Menth-1-en-9-al	-	-	-	-	0,3	a,b
1222	trans-Pulegol	-	-	-	tr	-	a,b,c
1222	trans-Karveol	-	tr	-	tr	-	a,b,c
1225	β -Ciklocitral	tr	-	tr	tr	0,1	a,b
1230	Nerol	-	-	tr	tr	0,2	a,b,c
1235	neoiso-Dihidrokarveol	-	-	-	-	0,1	a,b
1238	Metil-timol	-	-	0,2	-	-	a,b
1243	Neral	-	-	-	tr	-	a,b
1250	(Z)-2-Decenal	tr	-	-	-	-	a,b
1256	cis-Mirtanol	-	-	-	tr	-	a,b,c
1257	Karvon	-	tr	-	-	-	a,b,c
1257	Geraniol	-	tr	-	0,4	0,6	a,b,c
1259	Piperiton	-	-	-	tr	-	a,b
1260	2-Feniletil-acetat	-	-	-	-	0,3	a,b
1263	(E)-2-Decenal	0,7	-	tr	-	0,3	a,b
1266	Nonanska kiselina	-	-	-	tr	0,2	a,b
1267	Dihidroedulan	-	-	-	-	1,3	a,b
1271	2-Heksiltiofen	-	-	-	tr	-	a,b
1272	Gerarial	-	tr	-	tr	-	a,b
1281	Felandral	tr	-	-	-	-	a,b
1283	3-Undekanon	tr	-	-	-	-	a,b
1290	Izobornil-acetat	-	-	-	tr	-	a,b
1290	p-Menta-1,3-dien-7-al	tr	-	-	-	-	a,b
1292	trans-Linalool-oksid acetat (piranoid)	0,1	-	-	-	-	a,b
1293	Timol	tr	-	tr	tr	-	a,b,c
1295	(E,Z)-2,4-Dekadienal	-	-	-	tr	0,1	a,b
1300	Tridekan	-	-	tr	-	-	a,b,c
1300	2-Metilnaftalen	tr	-	-	-	-	a,b
1305	2-Undekanon	-	tr	-	-	-	a,b
1305	Karvakrol	tr	-	-	-	-	a,b,c
1306	Teaspiran A	-	-	-	-	0,1	a,b
1309	Undekanal	-	-	tr	-	tr	a,b
1311	Didehidrocikloizolongifolen	-	-	-	-	0,1	a,b
1317	1-Metilnaftalen	tr	-	-	-	-	a,b

1317	p-Vinilvajakol	0,1	tr	-	-	tr	a,b,c
1318	(E,E)-2,4-Dekadienal	tr	-	-	tr	0,5	a,b
1322	Teaspiran B	-	-	-	-	0,2	a,b
1325	Metil-geranat	-	-	-	tr	-	a,b
1327	(Z)-3-Heksenil tiglat	-	-	tr	-	-	a,b
1331	Silfiperfol-5-en	-	-	-	0,1	-	a,b
1338	Mirtenil-acetat	-	-	-	0	0,5	a,b
1339	Presilfiperfol-7-en	-	-	-	0,2	-	a,b
1342	δ -Elemen	-	-	-	0,3	-	a,b
1343	Bicikloelemen	-	-	0,1	-	-	a,b
1344	3-Undecen-2-on	0,3	-	-	-	-	a,b
1345	Dihidroizojasmon	-	-	-	tr	-	a,b
1350	7- <i>epi</i> -Silfiperfol-5-en	-	-	-	0,3	-	a,b
1351	Silfin-1-en	-	-	-	tr	-	a,b
1355	α -Kubeben	-	tr	tr	tr	-	a,b
1358	α -Longipinen	-	-	-	tr	-	a,b
1360	Eugenol	tr	-	-	tr	2,2	a,b,c
1363	Silfiperfol-4,7(14)-dien	-	-	-	tr	-	a,b
1366	(E)-2-Undecenal	tr	-	tr	-	0,4	a,b
1366	Neril-acetat	-	-	-	0,1	-	a,b
1367	1-Dekanol	-	-	-	-	tr	a,b
1371	1-Undekanol	tr	-	-	-	-	a,b
1378	Izobornil-propanoat	-	-	-	tr	-	a,b
1378	α -Ilangen	-	-	tr	-	-	a,b
1381	α -Kopaen	-	0,3	tr	-	-	a,b
1382	Silfiperfol-6-en	-	-	-	1,1	-	a,b
1388	Modhefen	-	-	-	0,3	-	a,b
1390	(E)- β -Damascenon	-	-	-	-	0,3	a,b
1392	β -Burbonen	-	-	0,1	-	3,3	a,b
1395	α -Izokomen	-	-	-	1,4	-	a,b
1396	β -Kubeben	-	0,6	0,5	-	-	a,b
1396	β -Elemen	-	tr	0,1	0,1	-	a,b
1400	Tetradekan	-	-	tr	-	-	a,b,c
1401	7- <i>epi</i> -Seskvitujen	-	-	0,1	-	-	a,b
1403	Petaziten	-	-	-	0,1	-	a,b
1407	Ciperen	-	tr	-	tr	-	a,b
1407	Dodekanal	-	tr	tr	-	tr	a,b
1410	Dihidro- α -jonon	-	-	-	-	0,6	a,b
1414	(Z)-Kariofilen	-	0,1	-	-	-	a,b
1415	β -Izokomen	-	-	-	0,6	-	a,b
1417	<i>trans</i> - α -Ambrinol	-	-	-	-	0,2	a,b
1419	<i>cis</i> - α -Bergamoten	-	-	-	tr	-	a,b
1421	Mirtenil-propanoat	-	-	-	-	1,1	a,b
1422	β -Ilangen	-	-	tr	-	-	a,b
1426	β -Kariofilen	14,9	12,6	9,1	1,9	0,8	a,b,c
1435	β -Kopaen	-	-	0,2	tr	-	a,b
1441	<i>trans</i> - α -Bergamoten	0,2	tr	0,3	0,1	0,1	a,b
1443	β -Gurjunen	-	-	tr	-	-	a,b
1448	(Z)- β -Farnezen	-	-	-	tr	tr	a,b
1449	Seskvisabinen B	-	-	0,2	-	-	a,b

1453	epi- β -Santalen	-	-	-	0,2	-	a,b
1453	Izogermakren D	-	-	0,1	-	-	a,b
1455	Geranilaceton	0,1	tr	-	-	0,2	a,b
1457	cis-Muurola-3,5-dien	-	tr	-	tr	-	a,b
1458	(E)- β -Farnezen	0,3	-	-	2,4	-	a,b
1460	α -Humulen	1,0	7,8	5,5	tr	tr	a,b,c
1461	4-Metiltetradekan	-	-	tr	-	-	a,b
1463	Linalil-2-metilbutanoat	-	-	-	-	0,1	a,b
1466	β -Santalen	-	-	-	0,1	-	a,b
1467	allo-Aromadendren	-	-	-	1,1	-	a,b
1469	cis- Muurola-4(14),5-dien	-	-	0,1	-	-	a,b
1469	9-epi-(E)-Kariofilen	-	-	0,1	-	-	a,b
1471	Ciklamen aldehid	-	-	-	-	0,1	a,b
1472	γ -Dekalaktion	tr	-	-	-	-	a,b
1474	β -Akoradien	-	-	-	tr	-	a,b
1474	1-Dodekanol	-	0,3	-	-	-	a,b
1480	γ -Gurjunen	-	0,1	-	-	-	a,b
1481	γ -Muurolen	-	0,8	-	0,8	-	a,b
1487	α -Kurkumen	tr	-	-	tr	-	a,b
1489	(E)- β -Jonon	0,1	-	-	-	0,5	a,b
1489	Germakren D	0,1	-	50,8	-	0,4	a,b,c
1490	trans- β -Bergamotin	-	-	-	1,3	-	a,b
1490	(3E,6Z)- α -Farnezen	0,1	tr	tr	-	-	a,b
1493	β -Selinen	-	0,1	-	0,2	-	a,b
1497	δ -Selinen	-	-	-	tr	-	a,b
1497	γ -Humulen	-	-	tr	-	-	a,b
1497	(3Z,6E)- α -Farnezen	-	0,1	5,2	-	-	a,b
1497	α -Zingiberen	0,2	-	-	-	-	a,b
1500	Pentadekan	0,2	-	-	-	-	a,b,c
1500	epi-Kubebol	-	0,5	-	0,7	-	a,b
1501	Biciklogermakren	-	-	3,8	-	-	a,b
1502	β -Alasken	-	-	-	tr	-	a,b
1503	Benzil-tiglat	-	-	-	-	0,1	a,b
1503	γ -Amorfen	-	-	0,2	-	-	a,b
1505	α -Muurolen	-	0,1	tr	1,3	-	a,b
1509	(3E,6E)- α -Farnezen	4,4	tr	2,9	-	-	a,b
1511	Germakren A	-	0,2	0,4	-	-	a,b
1513	β -Bisabolen	tr	-	-	0,7	0,6	a,b
1513	Tridekanal	-	-	-	-	tr	a,b
1514	β -Kurkumen	-	-	-	-	tr	a,b
1514	Kuparen	-	-	-	-	tr	a,b
1517	Kameronian-7 α -ol	-	-	-	0,4	-	a,b
1518	Dibenzofuran	tr	-	-	-	-	a,b
1520	γ -Kadinen	-	-	0,4	3,1	-	a,b
1521	Kubebol	-	0,6	-	-	-	a,b
1524	β -Dihidroagarofuran	-	-	tr	-	-	a,b
1526	Silipherfolan-7 β -ol	-	-	-	0,4	-	a,b
1527	δ -Kadinen	-	tr	1,1	3,4	-	a,b
1528	Miristicin	-	-	-	-	6,9	a,b,c
1529	β -Seskvifelandren	17,2	tr	-	tr	-	a,b

1530	trans-Kalamenen	-	0,4	-	-	-	a,b
1533	(E)- γ -Bisabolen	-	-	-	tr	-	a,b
1533	Zonaren	-	tr	tr	-	-	a,b
1538	(Z)-Nerolidol	tr	-	-	-	-	a,b
1539	trans-Kadina-1,4-dien	-	tr	0,1	0	-	a,b
1541	10-epi-Kubebol	-	-	-	0,2	-	a,b
1541	cis-Kalamenen	-	-	-	tr	-	a,b
1544	α -Kadinen	-	-	0,1	0,3	-	a,b
1547	trans- α -Bisabolen	-	-	0,1	0,1	-	a,b
1550	α -Kalakoren	-	tr	-	tr	-	a,b
1550	cis-Seskvisabinen hidrat	tr	-	tr	-	-	a,b
1553	Silfiperfolan-6 β -ol	-	-	-	0,3	-	a,b
1554	1,8-Oksido-kadin-4-en	-	-	tr	-	-	a,b
1557	cis-Muurol-5-en-4 β -ol	-	-	0,1	-	-	a,b
1558	Seskvirozfuran	-	-	tr	-	-	a,b
1560	Izokariofilen-oksid	tr	3,4	0,1	0,2	-	a,b
1564	cis-Muurol-5-en-4 α -ol	-	-	tr	0,1	-	a,b
1565	Germakren B	0,7	-	-	-	-	a,b
1565	(E)-Nerolidol	-	tr	0,1	0,4	-	a,b
1570	β -Kalakoren	-	-	-	tr	-	a,b
1574	(Z)-3-Hekseni-benzoat	-	-	-	-	0,2	a,b
1576	Mint-oksid	-	-	0,1	-	-	a,b
1576	Palustrol	-	-	-	tr	-	a,b
1579	1-Tridekanol	-	tr	-	-	tr	a,b
1580	Neril-2-metilbutanoat	-	-	-	1,0	-	a,b
1583	Germakren D-4-ol	-	-	3,9	1,9	-	a,b
1585	Spatulenol	tr	-	tr	tr	tr	a,b,c
1586	Neril-3-metilbutanoat	-	-	0,1	2,7	-	a,b,
1592	Kariofilen-oksid	1,1	44,8	0,7	5,0	0,4	a,b,c
1597	α -Gvajol	-	-	0,1	-	-	a,b
1597	Vulgaron A	-	-	-	0,8	-	a,b
1599	Kubeban-11-ol	-	-	0,2	-	-	a,b
1601	Globulol	-	-	-	3,4	-	a,b
1602	cis- β -Elemenon	-	0,3	-	-	-	a,b
1603	Salvial-4(14)-en-1-on	-	-	tr	-	-	a,b
1603	Rozifoliol	-	-	tr	-	-	a,b
1607	Humulen-epoksid I	-	0,8	0,1	-	-	a,b
1610	Ledol	-	0,4	-	0,4	-	a,b
1611	Neril-pentanoat	-	-	-	tr	-	a,b
1614	Tetradekanal	-	0,1	-	-	0,2	a,b
1615	6-epi-Kubenol	-	-	-	tr	-	a,b
1618	β -Oplopenon	-	-	tr	-	-	a,b
1618	Humulen-epoksid II	0,1	14,1	0,4	0,4	-	a,b
1623	1,10-di-epi-Kubenol	-	-	0,1	0,5	-	a,b
1624	(E)- β -Farnezen-epoksid	0,2	-	-	-	-	a,b
1627	Junenol	-	-	0,1	tr	-	a,b
1630	α -Korokalene	-	-	-	tr	-	a,b
1632	5-Gvajen-11-ol	-	-	tr	-	-	a,b
1632	Silfiperfol-6-en-5-on	-	-	-	tr	-	a,b
1634	1-epi-Kubenol	-	0,1	0,1	-	-	a,b

1635	Benzofenon	tr	-	-	-	-	a,b
1640	Humulen-epoksid III	-	1,4	-	-	-	a,b
1642	Alismol	-	-	-	14,1	-	a,b
1645	Kariofila-3(15),7(14)-dien-6-ol	-	0,5	-	-	-	a,b
1648	τ -Kadinol	-	-	tr	17,6	-	a,b
1650	epi- α -Murrolol	-	tr	1,4	tr	0,1	a,b
1651	Kubenol	-	0,2	-	-	-	a,b
1653	α -Muurololi	-	0,2	0,3	0,8	-	a,b
1661	(Z)-6-Dodecen- γ -lakton	tr	-	-	-	-	a,b
1662	2,3-Dehidro- α -jonol	1,8	-	-	-	-	a,b
1663	α -Kadinol	-	0,2	2,3	9,1	0,1	a,b
1667	cis-Kalamenen-10-ol	-	tr	-	tr	-	a,b
1668	ar-Turmeron	-	-	0,2	-	0,2	a,b
1669	Intermedeol	-	-	-	0,6	-	a,b
1675	3-Okso- β -jonon	-	-	0,2	-	-	a,b
1675	γ -Dodekalakton	0,3	-	-	-	-	a,b
1676	trans-Kalamenen-10-ol	-	tr	-	0,4	-	a,b
1679	14-Hidroksi-9-epi-(E)-kariofilen	-	2,3	-	tr	-	a,b
1684	Neril-tiglat	-	-	0,1	-	-	a,b
1684	Valeronan	-	-	-	0,5	-	a,b
1686	Mustakon	-	0,2	-	-	-	a,b
1690	α -Bisabolol	-	-	0,1	1,4	-	a,b
1691	Amorfa-4,9-dien-2-ol	-	-	tr	-	-	a,b
1691	2,3-Dihidrofarnezol	0,3	-	-	1,2	-	a,b
1691	1-Heptadecen	0,8	-	-	-	-	a,b
1692	epi- α -Bisabolol	-	-	-	-	0,1	a,b
1694	Germakra-4(15),5,10(14)-trien-1 α -ol	-	-	0,3	0,4	-	a,b
1695	Eudezma-4(15),7-dien-1 β -ol	-	-	-	tr	-	a,b
1700	Heptadekan	tr	0,1	-	-	0,1	a,b,c
1700	Šiobunol	-	-	0,2	-	-	a,b
1712	15-nor-Kalamenen-10-on	-	-	-	0,3	-	a,b
1712	Ciperotundon	-	0,2	-	-	-	a,b
1716	Pentadekanal	-	tr	0,2	-	1,0	a,b
1719	ar-Kurkumen-15-al	-	-	-	0,1	-	a,b
1722	14-Hidroksi- α -humulen	0,1	-	-	0,2	-	a,b
1726	(E,Z)-2,6-Farnezol	-	-	-	tr	-	a,b
1730	Majuron	-	0,1	-	-	-	a,b
1744	6-Metilheptadekan	tr	-	-	-	-	a,b
1747	Mint-sulfid	-	0,2	0,1	-	-	a,b
1748	Oplopanon	-	-	-	2,3	-	a,b
1762	Tetradekanska kiselina	-	-	-	-	0,2	a,b
1768	β -(Z)-Kurkumen-12-ol	-	-	tr	-	-	a,b
1769	Benzil-benzoat	tr	-	-	-	-	a,b,c
1771	α -Muurolen-15-al	-	-	tr	-	-	a,b
1772	γ -Kurkumen-15-al	-	-	-	tr	-	a,b
1777	(E)-2-Pentadecenal	tr	-	-	-	-	a,b
1782	Muurola-4,9-dien-15-ol	-	-	0,1	-	-	a,b
1784	Gvajazulen	-	-	-	tr	-	a,b
1786	Antracen	-	-	tr	-	-	a,b
1786	1-Pentadekanol	tr	-	-	-	-	a,b

1788	β-Bisabolol	-	-	-	tr	-	a,b	
1799	2α-Acetksi-amorfa-4,7(11)-dien	-	-	0,1	-	-	a,b	
1807	(Z)-trans-α-Bergamotil-acetat	-	-	-	-	0,7	a,b	
1815	Kadina-1(10),4-dien-14-ol	-	-	tr	-	-	a,b	
1818	Heksadekanal	-	-	-	-	0,1	a,b	
1841	Neofitadien, izomer I	0,9	-	-	-	0,2	a,b	
1845	Heksahidrofarnezilaceton	0,1	tr	0,1	0,2	1,1	a,b	
1861	Pentadekanska kiselina	-	-	-	tr	-	a,b	
1863	Neofitadien, izomer II	-	-	-	-	0,1	a,b	
1866	(Z)-9-Heksedecen-1-ol	tr	-	-	-	-	a,b	
1870	2-Metil-oktadekan	-	-	-	1,1	-	a,b	
1877	Benzil-salicilat	0,1	-	-	-	-	a,b,c	
1891	(Z,Z)-8,11-Heptadekadienal	-	-	-	-	0,2	a,b	
1896	(Z,Z,Z)-8,11,14-Heptadekatrienal	-	-	-	-	0,3	a,b	
1900	Nonadekan	tr	-	-	-	-	a,b,c	
1901	10-Hidroksi-4-kadinen-3-on	-	-	-	0,2	-	a,b	
1919	(E,E)-5,9-Farnezilaceton	tr	0,2	-	-	0,2	a,b	
1931	Korimbolon	-	-	-	0,1	-	a,b	
1936	N-Izobutilamid 2,4-dekadienske kiseline *	-	-	-	tr	-	a,b	
1961	Heksadekanska kislina	0,1	0,1	-	-	3,7	a,b,c	
2000	Eikozan	tr	-	-	-	0,1	a,b,c	
2022	Oktadekanal	-	-	-	-	0,1	a,b	
2032	(E,E)-Geranil-linalool	-	-	-	tr	-	a,b	
2042	(Z)-Falkarinol	21,5	-	-	-	-	a,b	
2051	16-Kauren	1,1	-	-	-	-	a,b	
2095	1-Heneikozen	0,1	-	-	-	-	a,b	
2100	Heneikozan	0,1	tr	tr	-	0,3	a,b,c	
2101	(Z)-9-Oktadecenal	-	-	-	0,2	-	a,b	
2105	γ-Heksadekalakton	-	-	-	tr	-	a,b	
2105	Nonadekanal	tr	-	tr	-	-	a,b	
2115	(E)-Fitol	3,8	-	0,4	tr	8,3	a,b	
2135	(Z,Z)-9,12-Oktadekadienska kiselina	-	-	-	0,3	0,1	a,b,c	
2140	(Z,Z,Z)-9,12,15-Oktadekatrienska kiselina	-	-	-	-	tr	a,b,c	
2144	Piperidid 2,4-dekadienske kiseline*	-	-	-	0,3	-	a,b	
2145	7-Metilheneikozan	-	-	-	-	0,7	a,b	
2158	Piperideid 2,4-dekadienske kiseline*	-	-	-	tr	-	a,b	
2200	Dokozan	tr	-	-	-	0,3	a,b,c	
2221	Piperideid 2,4,6-dekatrienske kiseline*	-	-	-	tr	-	a,b	
2300	Trikozan	0,2	tr	0,1	-	0,8	a,b,c	
2319	2-Nonadekanon	0,2	-	-	-	-	a,b	
2400	Tetrakozan	-	-	0,1	-	0,1	a,b,c	
2500	Pentakozan	tr	tr	tr	tr	0,5	a,b,c	
2594	1-Heksakozen	-	-	-	-	tr	a,b	
2600	Heksakozan	-	-	-	-	0,1	a,b,c	
2700	Heptakozan	0,1	tr	tr	-	1,1	a,b,c	
2800	Oktakozan	-	-	-	-	0,2	a,b,c	
2900	Nonakozan	-	-	tr	-	1,4	a,b,c	
3100	Hentriakontan	-	-	-	-	-	0,5	a,b,c
	Ukupno identifikovano	96,2	97,6	97,9	93,6	95,1		
Klasa jedinjenja								
	Terpenoidi	66,2	96,9	93,5	91,4	25,8		

Hemiterpenoidi	tr	-	tr	-	0,4
Monoterpenoidi	20,7	3,0	0,5	5,7	10,2
Monoterpenski strukturalni tipovi:					
Aciklični	0,3	tr	0,2	4,2	6,4
Izo-kamfanski	-	tr	-	0,1	-
Kamfanski	-	-	tr	0,2	0,2
Pinanski	-	2,7	-	0,2	1,7
Tujanski	tr	tr	tr	0,1	-
p-Mentanski	20,4	0,3	0,3	0,9	1,9
Ugljovodonični	19,7	1,4	tr	0,5	-
Oksigenovani	1,0	1,6	0,5	5,2	10,2
Seskviterpenoidi	40,9	73,7	92,8	86,2	7,1
Seskviterpenski strukturalni tipovi:					
Bisabolanski i biogenetski srodni	17,6	0,1	1,0	4,0	1,5
Eudezmanski i biogenetski srodni	-	0,1	0,1	1,4	-
Farnezamski i biogenetski srodni	5,3	0,1	8,2	4,0	0,2
Germakrankski i biogenetski srodni	0,8	0,5	59,7	2,7	0,6
Gvajanski i biogenetski srodni	tr	2,6	1,1	19,9	3,3
Humulanski i biogenetski srodni	17,2	87,8	16,0	8,5	1,3
Kadinanski i biogenetski srodni	-	2,5	6,7	40,2	0,2
Trikvinani i biogenetski srodni	-	-	-	5,5	-
Ugljovodonični	39,1	23,2	81,6	21,8	5,5
Oksigenovani	1,8	70,5	11,2	64,4	1,6
Diterpenoidi	5,8	-	0,4	tr	8,6
Diterpenoidni strukturalni tipovi:					
Fitanski	4,7	-	0,4	tr	8,6
Kauranski	1,1	-	-	-	-
Ugljovodonični	2,0	-	-	-	0,3
Oksigenovani	3,8	-	0,4	tr	8,3
Jedinjenja izvedena iz karotenoida	2,1	0,2	0,3	0,2	4,6
Fenilpropanoidi	0,4	tr	0,2	tr	19,5
Masne kiseline i jedinjenja izvedena iz metabolizma masnih kiselina	23,6	0,6	0,4	1,9	13,2
"Green leaf" jedinjenja	2,6	tr	3,3	tr	32,2
Ostalo	tr	tr	tr	tr	tr

¹Identifikovane komponente date su prema redosledu eluiranja sa HP-5 MS kolone (RI- eksperimentalno određeni retencioni indeksi na pomenutoj koloni u odnosu na seriju *n*-alkana C₇-C₃₁). ²Procenti identifikovanih jedinjenja predstavljaju srednje vrednosti dobijene u tri zasebne analize. ³Metode identifikacije: a – identifikacija izvršena na osnovu poređenja retencionih indeksa sa literaturnim vrednostima; b – identifikacija izvršena na osnovu poređenja masenih spektara; c – identitet komponente potvrđen koinjektiranjem odgovarajućeg standarda. "tr" – komponenta identifikovana u tragovima ($\leq 0,05\%$); "*" – nije utvrđen tačan stereoizomer.

4.2. Statistička analiza (AHC, PCA, DA) sastava (relativne zastupljenosti sastojaka) etarskih ulja odabranih biljnih vrsta familija Asteraceae, Apiaceae, Cyperaceae i Lamiaceae

4.2.1. Statistička analiza originalnih varijabli

4.2.1.1. Sve komponente identifikovane u uljima

Dendogram koji odgovara AHC analizi primenjenoj na slučaj kada se za varijable uzima procentualna zastupljenost (bez uvođenja aproksimacije kojom bi limitirali kriterijume unosa) komponenata identifikovanih u (makar jednom) uzorku - opservaciji dat je u Prilogu 6 (Slika 48b). Na Slici 48a prikazana je hijerarhijska struktura (dendogram) nastala po presecanju dendograma dobijenog nakon n-tog grupisanja. Kao kriterijum za razvoj klastera korišćen je Vardov metod, dok je kriterijum optimalnosti procene stepena razdvajanja (različitosti) klastera procenjen od strane programa¹¹- razlika u Euklidovoj udaljenosti u okviru intervala 0-6466. Na ovako uprošćenom prikazu (Slika 48a) mogu se uočiti 22 grupe (klase ili klasteri), pri čemu se ni jedna od grupa ne podudara sa taksonomskom klasifikacijom odabranih vrsta (korišćenih opservacija) na familije. Grupa C22 (uzorak *Stachys recta* L. subsp. *baldaccii*, L88, Tabela 5) i grupa C10 (*Telekia speciosa*, A11, Tabela 5), nalaze se na zasebnim kladama, i okarakterisane su sa po jednom biljnom vrstom, a u odnosu na ostale klase odvojene su dubokom dihotomijom. Ono što odlikuje, a ujedno i razdvaja ove biljne vrste u odnosu na ostale je za L88 uzorak sadržaj komponenata mirtenil-propanoata, didehidrocikloizolongifolena i linalil-2-metilbutanoata (1,1; 0,1 i 0,1%, respektivno), dok za A11 uzorak prisustvo retkih estara: 10-izobutiriloski-8,9-epoksitimidil-2-metilpropanoata, 10-izovaleriloski-8,9-epoksitimidil-2-metilpropanoata i 8-dehidrotimidil-2-metilpropanoata (3,5; 0,5 i 0,1%, respektivno), seskviterpena alantolaktona, izolantolaktona, albena, modhefen-8β-ola i cis-α-santalil-acetata (4,2; 3,2; 0,8; 0,6 i 0,4, respektivno). Preostale klase koje se mogu uočiti na dendogramu međusobno su sličnije (od dve trećine i manje u odnosu na maksimalnu vrednost intervala). Grubo gledano, mogu se uočiti dva segmenta, od kojih veći sadrži četrnaest grupa (C14, C5, C21, C12, C1, C11, C19, C8, C13, C6, C9, C2, C4 i C3), a manji šest (C15, C16, C18, C17, C7 i C20). U okviru segmenta pod kojim se nalazi veći broj klastera najudaljeniji je monotipski klaster C14 predstavljen uzorkom *Achillea distans*, A34 (Tabela 5). Uzorak A34 (etarsko ulje korena) se od uzoraka odabranih *Achillea* vrsta¹², i koje su mahom grupisane i leže ispod istog klastera (C3) na dendrogramu, razlikuje po prirodi i sadržaju glavnih komponenata, sa metaboličkim putevima odgovornim za produkciju drugaćijih dominantnih isparljivih metabolita: t-kadinol i alismol (17,6 i 14,1%), ali i po metabolitima identifikovanim u minornim količinama: isparljivim alkamidima (tri, od kojih je najzastupljeniji piperidid 2,4-dekadienske kiseline 0,3%, Tabela 6a), trikvinanima (Tabela 6a) i 2-metiloktadekanu (1,1%). Klaster C14 je blizak klasteru C10. Poredjenjem sastava isparljivih komponenata uzorka A34 i A11 (čine klastera C14 i C10) se može primetiti da je ono što ih čini bliskim (osim činjenice da pripadaju istoj familiji) tip iregularnih seskviterpenoida – trikvinana. Pod istim segmentom (Slika 48a i 48b) nalazi se klaster C5, takođe monotipski (*Glechoma hirsuta*, L31). Specifičnost ulja ove opservacije ogleda se u izuzetno visokom sadržaju oksigenovanog monoterpena p-mentanskog tipa 1,8-cineola (42,6%), i niskom sadržaju komponenata koje ne karakterišu isparljive profile ostalih (do 1%): 3-oktil-acetata (0,7%), mono- (egzo-2-hidroksicineol acetata 0,7%) i seskviterpenskih molekulske vrsta (cis-14-nor-muurol-5-en-4-ona i izobiciklogermakrenala 0,6% i 0,5%, respektivno). Klaster C21 predstavlja uzorak ulja *Stachys palustris*, L83, karakteriše p-anisaldehid (0,2%), a C12 (*Otanthus maritimus*, A27, Tabela 5) jedinjenja artemizil-acetat, (1(10)E,5E)-germakradien-11-ol, 2,5-dimetil-3-metilenhepta-1,5-dien i geranil-p-

¹¹ Prvi rezultat analize je trakasti grafikon. Nivoi koje zaposedaju trake, ali i oblik grafikona govori dosta o strukturi podataka. Kada je nivo različitosti jak (povećan), dostiže se stupanj kada se klasteri grupišu u homogene grupe. Automatsko presecanje dendograma je opcija koja koristi ovaj kriterijum, a program je primenjuje kada su grupe homogene i kada treba prestati sa udruživanjem opservacija (ili grupa opservacija).

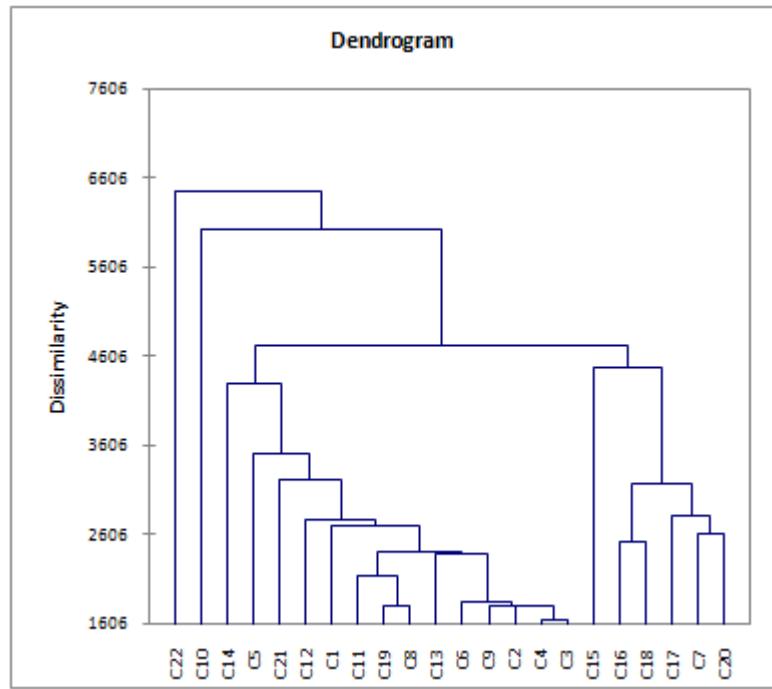
¹² Analiza ulja izolovanog iz nadzemnih delova odabranih *Achillea* vrsta ukazuje na manji ili veći međusobni stepen sličnosti: tip kamfor i ili borneol i ili 1,8-cineol, odnosno tip β-pinjen-β-kariofilen, Tabela 5, opservacije A33, A35, A36, A37, A38, A39, A40, A41, A42.

cimen (8,1; 0,9; 0,4 i 0,4%, respektivno). Klaster C1 grupiše tri opservacije (uzorci L1-L3). U pitanju su iste vrste, bliskog geografskog porekla (*Stachys menthifolia*, Tabela 5), a za centralni objekat postavljena je opservacija - uzorak L2; jedinjenja *trans*-izolongifolanon (1,2-1,6%), 2-keto-manoil-oksid (0,7-1,2%), lariksol (0,4-1,1%), 8- α -11-elemodiol (0,3-1,9%), *endo*-1-burbonanol (0,05-0,3%) i amorfna-4,9-dien-2-ol (0,05-0,5%) bliže opisuju pripadnost uzoraka centralnom objektu u C1 klasteru. C11 grupa je monotipska (*Doronicum austriacum*, A24, Tabela 5), a ono što je odlikuje je nizak procenat (0,2-0,1%) komponenata 3-okso- β -jonona, kubeban-11-ola, seskvabinena B, 2 α -acetoksiamorfa-4,7(11)-diena, 7-*epi*-seskvitujena i neril-tiglata (0,2; 0,2; 0,2; 0,1; 0,1 i 0,1%, respektivno). Klaster C19, monotipski (*Lamium purpureum*, L68, Tabela 5), takođe odlikuje nizak procenat (0,2-0,1%) jedinjenja 2-heksadecil-butanoata, heksil-dodekanoata, *trans*-2-dodecen-1-ola i *cis*-5-okten-1-ola (0,2; 0,2; 0,2 i 0,1%, respektivno). Klaster C8 grupiše tri opservacije (*Centaurea cuneifolia* A4, *Lamium bifidum* L61 i *Stachys recta* L87, Tabela), sa L87 kao centralnim objektom u okviru klastera. C13 sadrži jednu opsevaciju (*Argyranthemum adactum*, A31), koja se razlikuje od ostalih uzoraka po detektovanim varijablama *m*-menta-1(7),8-dienu, dehidrolinaloolu, 6-metil-6-(3-metilfenil)-heptan-2-onu (1,0; 0,9 i 0,9%, respektivno). Najmanji interval (različitosti) se može uočiti za klade: C6 (*Berula erecta*, U46), C9 (*Solidago gigantea*, A7), C2 (kompleks predstavljen L5 opservacijom kao centralnim objektom), C4 (*Arnica longifolia*, A1) i C3 (kompleks predstavljen U26 opservacijom kao centralnim objektom). Monotipski klaster C6 se razlikuje od ostalih po 3-undecen-2-onu, 2-nonadekanonu i *trans*- β -farnezen epoksidu (0,3; 0,2 i 0,2%, respektivno), a C9 po 1-nonenu, torilenolu, *epi*-torilenolu i α -korokalenu (0,9; 0,5; 0,1 i 0,1%, respektivno). Karakteristika opservacija grupisanih unutar klastera C2 *Trinia glauca*, U23; *S. plumosa*, L27; *S. menthifolia*, L75; *Pluchea quitos*, A2; *S. swainsonii* subsp. *swainsonii*, L13,L14, L67; *Baccharis dracunculifolia*, A6; *S. ionica*, L74, L17, L18; *S. chrysanthia*, L80; *S. candida*, L81; *S. swainsonii* subsp. *argolica*, L10; *S. spruneri*, L6, L4; *S. swainsonii* subsp. *scyronica*, L16; *S. swainsonii* subsp. *melangavica* L12; L8; *S. spruneri*, L5; *S. swainsonii* subsp. *melangavica*, L9, L7 i *S. swainsonii* subsp. *scyronica*, L15) je prisustvo β -kariofilena (0,05-16%) i δ -kadinena (0,3-25,7%) i spatulenola (0,05-12,5%)- tip β -kariofilen- δ -kadin-en-spatulenol (uz postojanje podtipova sa limonenom (0,2-9,7%, nije detektovan u uzorcima L15, A2, L81), α -humulenom (0,2-2,1%, nije detektovan u uzorcima L27, L74) ili abietatrienom (0,2-61%, nije detektovan u uzorcima A2, A6, U23, L74)). Monotipski klaster C4 (*Arnica longifolia*, A1) najsličniji je klasteru C3 (izvestan stepen sličnosti deli sa klasterom C2), a geranil-2-metilpropanoat, geranil-2-metilbutanoat 2,5-dimetoksi-*p*-cimen, fokienol, *cis*- β -ocimen-epoksid i neril-pentanoat (0,4; 0,2; 0,2; 0,2; 0,1 i 0,1, respektivno) su komponente odgovorne za svrstavanje opservacije A1 na nivo zasebnog klastera. Pod klasterom C3 izdvojene su 133 opservacije, sa U26 kao centralnom (*Santolina corsica*, A28; *Cyperus glomeratus*, C1; *Salvia officinalis*, L32; *Ferulago angulata*, U2; *Angelica arhangelica*, U4; *S. spinosa*, L73; *Eriocephalus africanus*, A26; *Artemisia absinthium*, A30; *Aster hesperius*, A8; *Inula oculus-christi*, A13; *Chrysanthemus nauseosus*, A9; *Helichrysum amarginatum*, A17; *Ocimum basilicum*, L47; *Scleria hirtella*, C2; *Melissa officinalis*, L46; *Eremostachys laevigata*, L35; *S. recta* L., L72; *Echinops ritro*, A5; *S. recta* L., L69; *Xanthium brasiliicum*, A18; *Achillea distans*, A33-nadzemni; *S. recta* L., L71; *S. athorecalyx*, L85; *S. swainsonii* subsp. *argolica*, L11; *S. recta* subsp. *subcrenata*, L19; *S. palustris*, L20; *S. plumosa*, L21, L79; *S. sylvatica* L22, L23, L25, L26, L28; *S. athorecalyx*, L24; *Carum carvi*, U14; *Tordylium maximum*, U36; *Kyllinga odorata*, C3; *Geocarium cynapioides*, U22; *Tanacetum larvatum*, A29; *Thymus vulgaris*, L51; *Mentha pulegium*, L55; *S. iva*, L78; *Pastinaca hirsuta*, U35; *Lamium album*, L59; *S. sylvatica*, L22, L23; *Hyssopus officinalis*, L43; *S. menthifolia*, L29; *Falcaria falcaroides*, U25; *Helenium amarum*, A15; *S. iberica* subsp. *stenostachya*, L86; *Peucedanum oreoselinum*, U43; *Bupleurum praecaltum*, U28; *Ferula communis*, U18; *Acinos arvensis*, L52; *Achillea abrotanoides*, A39; *Anethum graveolens*, U15; *Laserpitium siler*, U32; *Orlaya grandiflora*, U31; *S. plumosa*, L79; *Senecio farfarifolius*, A25; *Achillea stricta*, A42; *Achillea clypeolata*, A40; *Achillea depressa*, A41; *Achillea lingulata*, A37; *Leutea elbrusensis*, U6; *Peucedanum longifolium*, U41; *Rosmarinus officinalis*, L30; *Dittrichia graveolens*, A14; *Cuminum cyminum*, U13; *Perilla frutescens*, L33; *Elsholtzia ciliata*, L41; *S. athorecalyx*, L24; *Marrubium vulgare*, L50; *Cachrys trifida*, U19; *Conyza albida*, A10; *Ambrosia artemisiifolia*, A19; *Lamium maculatum*, L64; *Nepeta racemosa*, L56; *Calamintha vardarensis*, L53; *Anthemis triumphetti*, A32; *Ballota undulata*,

L42; *Sideritis montana* L. subsp. *montana*, L58; *Conium maculatum*, U21; *S. pubescens*, L82; *Anthriscus sylvestris*, U45; *Torilis anthriscus*, U30; *Achillea collina*, A36; *Eremocharis triradiata*, U10; *Pimpinella barbata*, U11; *Heracleum candelleanum*, U7; *Foeniculum vulgare*, U16; *Petroselinum crispum*, U12; *Athamanta sicula*, U44; *Cnidium silaifolium*, U27; *Laser trilobum*, U33; *Aegopodium podagraria*, U29; *Physospermum cornubiense*, U37; *S. palustris*, L20; *Micromeria thymifolia*, L54; *Lavandula angustifolia*, L45; *Stevia achalensis*, A21; *S. plumosa*, L21; *Lycopus australis*, L39; *S. sylvatica*, L25; *Eupatorium pauciflorum*, A20; *S. recta* L., L70 i L68; *S. sylvatica*, L28; *S. recta* L. subsp. *subcrenata*, L19; *S. sylvatica*, L26; *Gaillardia cabrerae*, A16; *Coriandrum sativum*, U17; *Peucedanum officinale*, U42; *Origanum vulgare*, L48; *Ziziphora persica*, L34; *Agastache foeniculum*, L38; *Daucus carota*, U3; *Sium latifolium*, U8; *Achillea millefolium*, A38; *Teucrium fruticans*, L44; *Perovskia abrotanoides*, L36; *Pulicaria undulata*, A12; *Seseli rigidum*, U20; *Erechtites hieracifolia*, A22; *Peucedanum cervaria*, U40; *Clinopodium vulgare*, L49; *Monarda citidora* var. *citidora*, L37; *Satureja horvatii*, L57; *Phlomis fruticosa*, L40; *S. europaica*, L76; *Kadenia dubia*, U5; *Sanicula europaea*, U24; *S. swainsonii* subsp. *argolica*, L11; *S. spruneri*, L89; *S. sylvatica*, L77; *Eryngium palmatum*, U1; *Libanotis montana*, U26; *Diplotaenia cachrydifolia*, U9; *Werneria poposa*, A23; *S. glutinosa*, L84; *Chaerophyllum hirsutum*, U34; *Peucedanum alsaticum*, U38; *Peucedanum austriacum*, U39; Tabela 5, Slika 48b). Opservacije C3 klastera za zajedničku osobinu imaju izraženu mono- ili seskviterpensku komponentu kombinovanu sa osnovnim tipom - tip β-kariofilen-δ-kadinen-germakren D (limonen i/ili linalool i/ili α-pinjen i/ili β-pinjen i/ili γ-terpinjen i/ili kariofilen-oksid i/ili spatuolenol). Sledеću grupaciju sačinjavaju monotipski klasteri od kojih je C15 najbliži klasterima C3 i C4. Opservacija A35, tj. uzorak *Achillea grandifolia* odlikuje se askaridolom, izo-askaridolom i trans-askaridol glikolom (15,5; 1,4 i 0,1%, respektivno) kao jedinstvenim varijablama. C16 i C18 (*Lamium amplexicaule*, L60 i *Lamium garganicum*, L63) odlikuje prisustvo viših masnih kiselina i njihovih (uglavnom) metil-estara (miristinska, izopropil-miristat, palmitinska, metil-palmitat, linolna, metil-linoleat, linolenska, metil-linolenat, stearinska), a ta osobina im je donekle i zajednička sa C17 (*Lamium galeobdolon*, L62). Klasteri C7 (*Sonchus arvensis*, A3) i C20 (*Ajuga laxmannii*, L66) pripadaju bliskim kladama, a niži interval u okviru koga se procenjuje stepen različitosti verovatno se može objasniti uporedivim sadržajem metabolita ArC₁ i ArC₂ šikimatnog puta.

Rezultat PCA statističke analize Parsonovog (n) tipa, za čije izvođenje su korišćene identične varijable, prikazan je na Slici 49. PCA analiza je do sada korišćena da bi se sagledala međusobna veza koja postoji između biljnih vrsta na osnovu originalnih varijabli (komponenata) koje su identifikovane u uljima. Na Slici 49 prikazana je PCA distribucija opservacija dobijenih kada su za originalne varijable korišćene sve komponente identifikovane u makar jednom od 180 uzoraka (opservacija). Kao što je prikazano (Slika 49) PCA faktorsku ravan (konstruišu je ose F1 i F2) objašnjava 8,04% komponenata prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 4,26%, dok osa F2 objašnjava 3,78% ukupne varijanse (varijabilnosti). Rezultati dobijeni PCA analizom uporedivi su sa rezultatima koje je predočila AHC analiza (posmatrajući interval Euklidovog rastojanja). PCA analiza originalnih varijabli (relativan sadržaj identifikovanih komponenata u uljima) dala je izvestan broj visokih (uglavnom pozitivnih) korelacija između komponenata etarskih ulja. Na osnovu podataka koje daje korelaciona matrica¹³, kao što je postulirano u prethodno publikovanom radu (Radulović et al., 2007b), mogu se uočiti potencijalne biogenetske veze, ali i sagledati odnosi između komponenata nastalih transformacijom primarne strukture (artefakti procesa izolovanja ili analize). Molekuli 6-metil-3,5-heptadien-2-on, izoforon i (E)-β-damaskon dovode se u jaku vezu sa molekulom (E)-5,6-epoksi-β-jonom (pozitivna korelacija 0,894; 0,894 i 1,000, respektivno), što se možda može objasniti i izvedenim poreklom

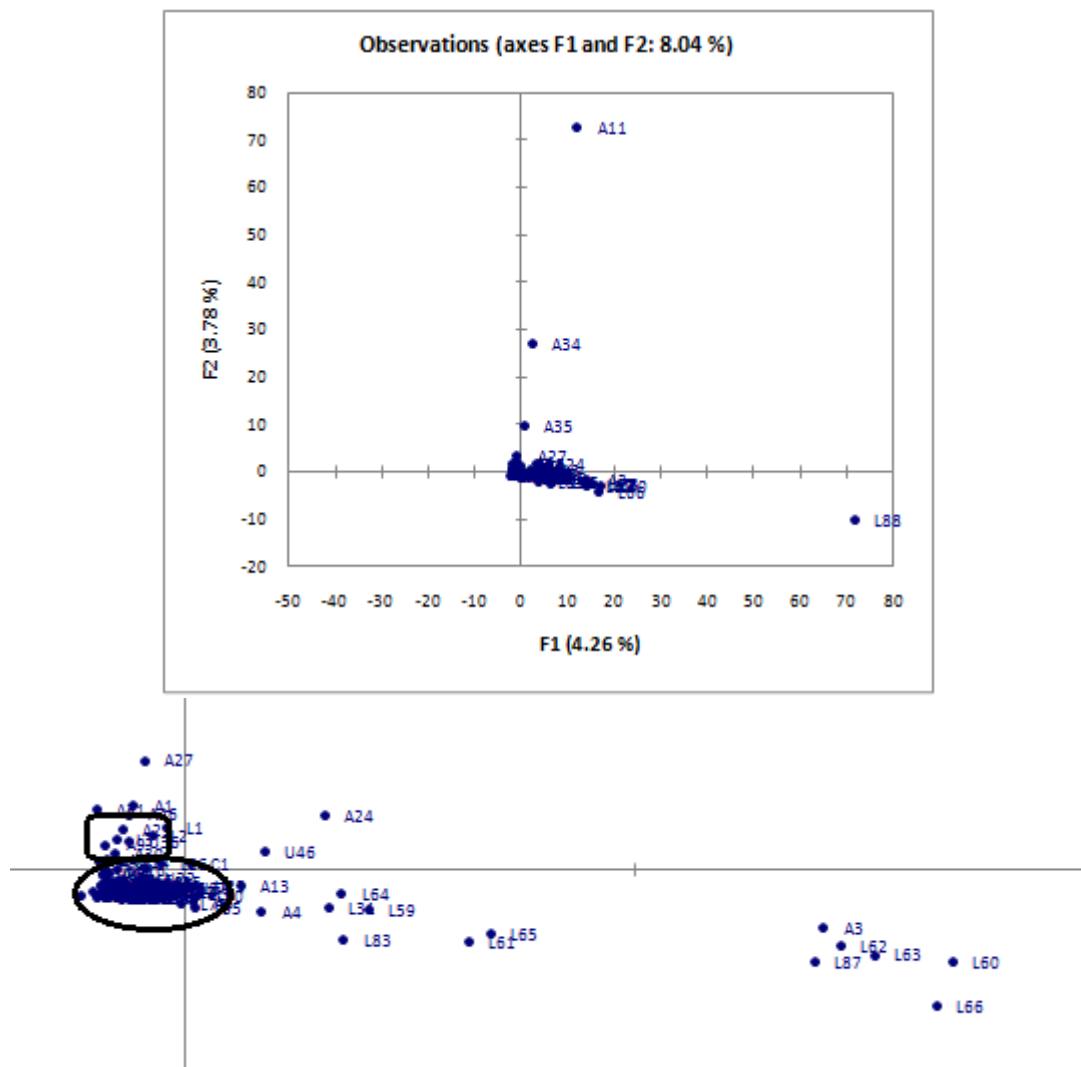
¹³ Korelacijske koje se dobijaju iz matrice Parson-ovog tipa kada se za varijable koriste komponente etarskih ulja će biti tumačene jedino u slučaju kada su u analizi razmatrane sve komponente ulja, jer sam mišljenja da se jedino uzimanjem svih komponenata u obzir može dobiti pravi uvid u potencijalne i postulirane veze.



Slika 48a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava svih isparljivih komponenata detektovanih u odabranim uzorcima 180 etarskih ulja (opservacija). Za varijable korišćena procentualna zastupljenost svih komponenata identifikovanih u makar jednom od 180 uzorka- opservacija. Kriterijum za razvoj klastera- Vardov metod; kriterijum procene stepena različitosti klastera- Euklidova udaljenost u okviru intervala 0-6466. Izdvojene su 22 grupe ulja: **C1 (3)**: L1, L2, L3; **C2 (23)**: L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L12, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L27, U23, A2, A6, L67, L74, L75, L80, L81; **C3 (133)**: L11, L19, L20, L21, L22, L23, L24, L25, L26, L28, L29, L30, L32, U1, U2, U3, U4, U5, U6, U7, U8, U9, U10, U11, U12, U13, U14, U15, U16, U17, U18, U19, U20, U21, U22, U24, U25, U26, U27, U28, U29, U30, U31, U32, U33, U34, U35, U36, U37, U38, U39, U40, U41, U42, U43, U44, U45, C1, C2, C3, A5, A8, A9, A10, A12, A13, A14, A15, A16, A17, A18, A19, A20, A21, A22, A23, A25, A26, A28, A29, A30, A32, A33, A36, A37, A38, A39, A40, A41, A42, L33, L34, L35, L36, L37, L38, L39, L40, L41, L42, L43, L44, L45, L46, L47, L48, L49, L50, L51, L52, L53, L54, L55, L56, L57, L58, L59, L64, L68, L69, L70, L71, L72, L73, L76, L77, L78, L79, L82, L84, L85, L86, L89; **C4 (1)**: A1; **C5 (1)**: L31; **C6 (1)**: U46; **C7 (1)**: A3; **C8 (3)**: A4, L61, L87; **C9 (1)**: A7; **C10 (1)**: A11; **C11 (1)**: A24; **C12 (1)**: A27; **C13 (1)**: A31; **C14 (1)**: A34; **C15 (1)**: A35; **C16 (1)**: A60; **C17 (1)**: A62; **C18 (1)**: A63; **C19 (1)**: A65; **C20 (1)**: A66; **C21 (1)**: A83; **C22 (1)**: A88.

ovih molekulskih vrsta (degradacijom) iz strukture sa kojom korelišu ((E)-5,6-epoksi- β -jonon). Uočene korelacije odgovaraju eksperimentalnim podacima dobijenim praćenjem kinetike procesa termalne degradacije suspenzije β -karotena i vode, gde navedene strukture mogu nastati termalno indukovanim degradacijom molekula β -karotena posredovanjem intermedijera (E)-5,6-epoksi- β -jonona (Kanasawud i Crouzet, 1990). Molekul safranala dovodi se u vezu sa megastigmatrienonom (0,953), (E)- β -damascenonom (0,678) i dihidroaktindiolidom (0,645); β -ciklocitral sa (E)- β -jononom (0,716); α -jonen sa (Z)- β -damascenonom (1,00) i dihidroaktindiolidom (0,715); teaspiran B sa dihidro- α -jononom (0,970); (E)- β -damascenon sa geranilacetonom (0,735) i megastigmatrienonom (0,707); dihidroaktindiolid sa (Z)- β -damascenonom (0,715) i megastigmatrienonom (0,696); (E)- β -jonon sa heksahidrofarnezilacetonom (0,626). Takođe, zabeležene su pozitivne korelacije između metoksibenzaldehida (*p*-anisaldehid (α -jonen (0,953); (Z)- β -damascenon (0,953) i dihidroaktindiolid (0,826)) i *p*-vinilvajakol (safranal (0,925) i megastigmatrienon (0,963)) i karotenoidnih derivata. Mehanizam nastanka metilbenzaldehida termalnom degradacijom iz prekursora 12-formil-11-nor- β -karotena objašnjen izomerizacijom, ciklizacijom i postupnom heterolizom, publikovan je nedavno (Rios et al., 2008), pa je moguće da navedeni metoksibenzaldehidi i karotenoidni degradacioni proizvodi potiču od zajedničkog prekursora. Međutim, iako se neke od navedenih korelacija mogu objasniti procesima autooksidacije karotenoida tokom zagrevanja, ne treba isključiti ni precese enzimske oksidativne degradacije, kao ni to da se i u živim biljkama odvija proces foto-oksidacije karotenoida (i da se reaktivni proizvodi degradacije mogu akumulirati u

biljkama u vidu glikozida, odakle se, po potrebi, aglikoni oslobođaju enzimskom hidrolizom¹⁴⁾, pri čemu nastaju jedinjenja nosioci aroma cveća i voća. Navedeni podaci idu u prilog činjenici da je mehanizam nastanka degradacionih proizvoda izvedenih iz karotenoida višestruk, i kompleksan (i u velikoj meri nerazjašnjen).



Slika 49. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija, oznake navedene u Tabeli 5) dobijene kada se za originalne varijable primene relativni procenti svih komponenata identifikovanih u makar jednom od 180 uzoraka etarskih ulja - opservacija. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka (opservacija). Osa F1 doprinosi objašnjenju 4,26%, a osa F2 3,78% ukupne varijanse.

C_{2n} alkani korelišu sa višim homologom neparnog niza: tetradekan i pentadekan 0,845; oktakozan i nonakozan 0,843; heksakozan i heptakozan 0,687; triakontan i hentriakontan 0,844; dotriakontan i tritriakontan 0,705, ali ne i sa molekulima viših masnih kiselina. U biosintezi epikutikularnih voskova β -oksidacija molekula masnih kiselina smatra se za dominantan proces (može joj prethoditi proces elongacije) kojim se biosintetišu jedinjenja sa neparnim brojem C atoma u nizu. Za nastajanje alkana sa parnim brojem C atoma odgovornim se smatra proces α -oksidacije, čime se vrši degradacija molekula startera (mada je mehanizam biosinteze alkana u velikoj meri ostao nerazjašnjen, za razliku od ostalih komponenata epikutikularnih voskova) za po 1C atom (dekarbonilacija ili dekarboksilacija). Izostanak korelacije se možda može objasniti time da su molekuli masnih kiselina od kojih n -alkani

¹⁴ ili npr. kiselom hidrolizom, do koje dolazi u toku izolovanja ulja iz biljnog materijala, tokom procesa hidrodestilacije.

postaju u uslovima izolovanja i analize neisparljivi (heksakozan, heptakozan, oktakozan, nonakozan, triakontan, hentriakontan, dotriakontan, tritriakontan). Mali broj korelacija pratio je fenil-propanoide. Jedina značajna korelacija (0,975) mogla je da se uoči između biosintetski srodnih molekula miristicina i 1-alil-2,3,4,5-tetrametoksibenzena.

Korelacije između monoterpenoida bile su brojne, ali ono što ih je uglavnom karakterisalo su pozitivni, srednje jaki koeficijenti međuzavisnosti. Mnogo jači koeficijenti uočavaju se između mono i seskviterpenoida (još jedan dokaz o međusobnoj povezanosti njihovih biosintetskih puteva). Usrednjene vrednosti korelacija možda bi mogle da se objasne angažovanjem jednog ili više tipova enzimskih sistema koji su se specijalizovali za produkciju isparljivih metabolita iz prekursora, a da li je ekspresija gena odgovornog za biosintezu nastala kao posledica genetskog ili ekološkog faktora teško je utvrditi. Deluje moguće da su se biljke iz različitih familija (tokom evolutivnog razvića) specijalizovale za produkciju i biosintezu isparljivih metabolita, i da svaka biljka, bez obzira na pripadnost familiji, ima identičan ili gotovo identičan genetski zapis odgovoran za produkciju isparljivih sekundarnih metabolita, a koji će od gena biti aktiviran zavisi (isključivo) od faktora sredine. Za primer biosintetske veze mogu da posluže korelacije α -terpinena sa terpinen-4-olom (0,561) i α -tujenom (0,529) – radi se o molekulskim vrstama koje nastaju preko zajedničkog intermedijera terpinen-4-il katjona; mentona sa izomentonom (0,786), piperitenonom (0,719), izopulegonom (0,789), pulegonom (0,536) i neo-izomentolom (0,791) u potpunosti sledeći biosintetski put okarakterisan od strane Ringer-a i koautora (2003); geraniala sa neralom (0,996) – u biosintezi verovatno učestvuje ista izomeraza. Većina navedenih molekula koreliše i međusobno. Biosintetska ili artefaktualna veza može da se razmotri na sledećim primerima: korelacija pinokarvona i β -tujona (0,804); terpinen-4-ola i diasteroizomernih *p*-ment-2-en-1-ola (0,578 i 0,554, respektivno; korelišu i međusobno 0,651), terpinen-4-ola i diasteroizomernih sabinen-hidrata¹⁵ (0,438 i 0,425, respektivno; korelišu i međusobno, 0,448) i sa *cis*-piperitolom (0,711); *trans*-piperitola sa mirtenalom¹⁶ (0,761), mirtenolom (0,504), *trans*-karveolom (0,674) i perila-alkoholom (0,537); kumin-aldehyda i *p*-menta-1,3-dien-7-ala i kumin-aldehyda i *p*-menta-1,4-dien-7-al (0,801). Svi navedeni alilni izomeri se ili lako prevode jedni u druge tokom hidrodestilacije, ili nastaju delovanjem iste (tri) sintaze na zajednički prekursor. Da sintaza i oksigenaza strukturno srodnih jedinjenja, koja se često javljaju zajedno u uzorcima etarskih ulja (npr. borneol i kamfor), mogu biti deo različitih enzimskih sistema može da posluži primer borneola i kamfora sa jako malom pozitivnom korelacijom (0,042). Kod acikličnih iregularnih monoterpenoida iznenađuje nepostojanje korelacije između hrizantemil¹⁷-alkohola i santolinana, artemizijana i jomogi-alkohola (a je potvrđeno da sve potonje strukture nastaju iz hrizantemil katjona premeštanjem (Poulter, 2009), dok se može uočiti veliki broj pozitivnih korelacija sa monoterpenima (mentanskog i tujanskog tipa) i seskviterpenima bisabolanskog tipa. Santolinani (santolinatrien, liratrol, izoliratrol, epi-izoliratrol, liratral i liratril acetat) dobro korelišu međusobom (1,000) i sa mircenom (0,671-0,708), artemizijatrien sa artemizija-ketonom (1,000) i sa seskviterpenima eudezmanskog i gvajanskog tipa (0,844-1), jomogi alkohol sa artemizija-alkoholom (0,998), artemizil-acetatom (0,993, prethodna dva korelišu i međusobno 0,992), sa germakranima i sa trikvinanima (0,7-0,993). Imajući u obzir izbor biljnih vrsta pri analizi (četiri familije) i ograničenost (malu učestalost) javljanja iregularnih monoterpenoida, ali i njihove visoke stepene korelacija sa terpenoidima regularnih skeleta, pretpostavlja se da iregularne strukture nastaju pod dejstvom enzimskih sistema koji su specijalizovani kako za 1'-2-3 kondenzaciju izoprenoidnih jedinica (1'-3 i/ili 2-1'-3 i/ili 1'-1), ali su zadržali funkciju povezivanja na način 1-4' ("glava-rep"). Što se artefakata u toku samog procesa izolovanja i analize tiče, možda kao

¹⁵ Primećeno je da se količina terpinen-4-ola, α - i γ -terpinena i terpinolena u uslovima kisele katalize (kiselina potiče iz biljnog materijala, npr. limunska kiselina) uvećava na račun sabinena i njegovih hidrata (Koedam, 1980). Takođe, pod istim uslovima, ili usled prisustva katalitičkih količina metala (mogu da potiču iz uzorka) dolazi do izomerizacije iz *cis*- u *trans*-dihidrokavon. Nad analiziranim setom podataka nije primećena korelacija između *cis*- i *trans*-dihidrokavona, ali postoji izuzetno jaka korelacija između *trans*-dihidrokavona i *cis*-dihidrokavolea (0,990). *cis*-Dihidrokavon i *cis*-dihidrokavol koeluiraju, izgledno je da je uočena pozitivna korelacija zapravo posledica pogrešne identifikacije, ali ne treba isključiti ni mogućnost potencijalne biosintetske veze.

¹⁶ Mirtenal i mirtenol koeluiraju, zbog nepostojanja korelacijske veze između mirtenala i mirtenola indikovana je greška u analizi nastala prilikom tumačenja hromatograma.

¹⁷ Često se greškom hrizantemil permutuju sa hrizantenil jedinjenjima.

idealni primer, mogu da posluže korelacije između hrizantenona i filifolona (0,825). Termalno nestabilan molekul hrizantenona u toku samog procesa hidrodestilacije preuređuje se u filifolon (Asfaw et al., 2001). Između molekula linalil-acetata i neril- (0,748) i geranil-acetata (0,728) postoji veza koja je verovatno artefaktualne prirode¹⁸: Neril- i geranil-acetat nastaju alilnim premeštanjem i izomerizacijom u uslovima izolovanja iz linalil-acetata; linalil-acetat koreliše sa nerolom i geraniolom (0,624; 0,531, pa se i oni mogu smatrati artefaktima izolovanja nastali iz linalil-acetata hidrolizom).

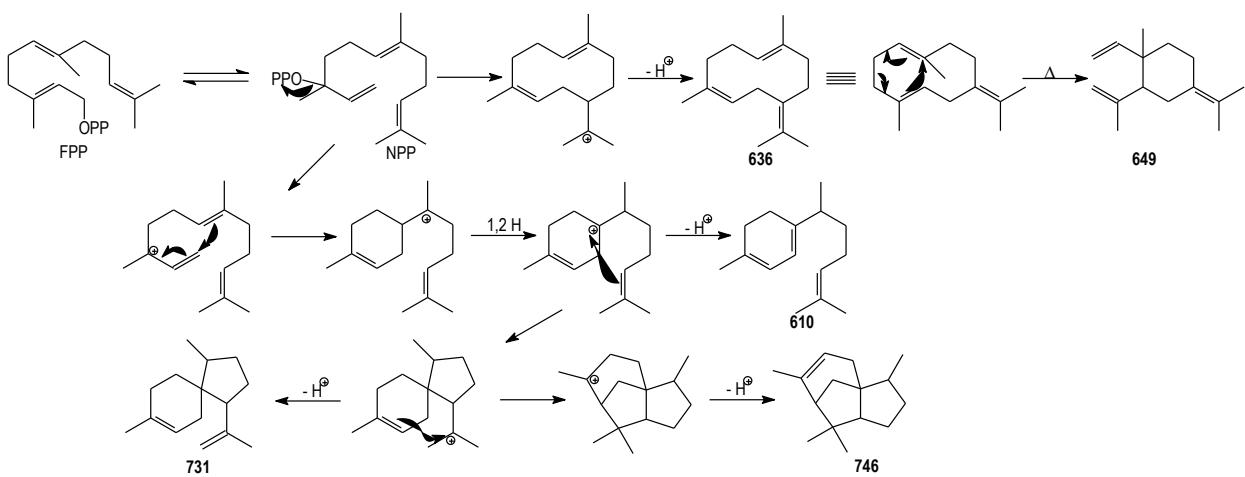
Odnosi između seskviterpenoida su kompleksniji, što ne čudi s obzirom na broj literaturnih navoda koji se odnose na raznovrsnost struktura nastalih sekundarnim transformacijama (promeštanjem), tako da osim biogenetičkih (misli se pre svega na primarne transformacije molekula prekursora i na izvorno nastale strukturne tipove) postoje i veze između struktura koje ne pripadaju istoj grani biosintetskog puta, ili mogu da predstavljaju artefakte katalizovane dejstvom kiseline (prisutne u biljnom materijalu) ili indukovane energijom koja može da potiče iz najmanje dva izvora (toplotnog: hidrodestilacija, injektor GC¹⁹ i svetlosnog (prirodno) zračenje). Biogenetska veza uočava se na primeru bisabolana, akorana i kedrana (stepen korelacije 0,742-0,888; nastaju iz istog prekursora (*E,Z*)-farnezil katjona, Prilog 2, Šema 11). Aristolani ili 6,11-cikloeremofilani: β-gurjunen, aristolen, aristola-1(10)-8-dien ne korelišu sa eremofilanima (korelišu međusobno, korelacija 0,961). Bez obzira na sličnost izvedenog naziva strukturnih tipova, oni se biosintetišu preko različitih prekursora (samim tim je izvesno očekivati da se njihova biosinteza odvija pod uticajem drugačijih seskviterpenskih ciklaza). Eremofilani (aristolohen, 4,5-di-*epi*-aristolohen i dihidrokaranon) korelišu sa eudezmaninama (izoalantolakton, alantolakton), i išvaranom (ista grana biosintetskog puta (Šema 11), stepen korelacije 1,000); eremofilani sa eudezmaninama²⁰ (npr. eremoligenol i valerianol (0,974) sa 10-*epi*-γ-eudezmolom (0,85; 0,83, respektivno) i 7-*epi*-α-selinonom (0,621; 0,604, respektivno)). Korelacije eremoligenola i valerianola sa bisabolanima, kariofilanima i trikvinanima (0,883-1,000) sugerisu na operativnost još jedne (bliske) grane biosintetskog puta (Šema 11), koja se moguće odvija posredovanjem dve seskviterpenske ciklaze koje operišu u sadejstvu. Jedan (univerzalan) enzimski sistem je verovatno odgovoran za biosintezu humulana i kariofilana. Ova dva skeletna tipa se u mnogim uzorcima ulja (bez obzira na pripadnost biljne vrste familiji) obično javljaju zajedno, a nastaju iz istog intermedijera (*E,Z*)-farnezil katjona (Šema 11). Kompleksnost odnosa (biosintetskih i artefaktualnih izvedenih) koji postoje između seskviterpenoida različitih skeletnih tipova biće (šematski) predstavljena na primerima koji slede. Na Šemi 14 prikazana je biosintetska/artefaktualna veza molekula germakrena B sa γ-elemenom (0,687), β-kurkumenom (0,965), β-akoradienom (0,896) i α-kedrenom (0,814). Pomenute strukture korelišu međusobno: 0,896 -0,535. Korelacije se mogu objasniti nastajenjem navedenih struktura iz molekula NPP (ili (*E*)-nerolidil katjona) kao prekursora. Iz NPP-a 10,1-ciklizacijom nastaje (*E,Z*)-germakra-1(10),4-dienil katjon, odakle eliminacijom protona nastaje germakren B, a odatle Cope premeštanjem i γ-elemen (artefakt, što može da posvedoči niži stepen korelacija ove molekulske vrste sa ostalima). Verovatno ista seskviterpenska sintaza- ciklaza može da vrši i 1,6-ciklizaciju (*E*)-nerolidil katjona do bisabolil katjona, koji se premeštanjem preuređuje u homobisabolil katjon. Iz homobisabolil katjona eliminacijom protona nastaje β-kurkumen, a 10,6-ciklizacijom β-akoranol katjon. Iz β-akoranol katjona eliminacijom protona nastaje β-akoradien, ali iz istog katjona 2,11-ciklizacijom može nastati kedril katjon (iz koga eliminacijom protona nastaje α-kedren).

Korelacija *trans*-β-farnezena sa *cis*-/*trans*-seskvinsabinen hidratom (0,967 i 0,971, respektivno), *epi*-β-bisabololom (0,971) mogu se objasniti delovanjem iste ciklaze na molekul starter (NPP), a korelacije poslednja tri navedena molekula sa seskvitujenom (0,891, 0,894 i 0,894, respektivno) artefaktualnim poreklom seskvitujena koji može nastati iz sva tri molekula kiselo katalizovanom eliminacijom molekula H₂O. Postulirani odnosi prikazani su na Šemi 15.

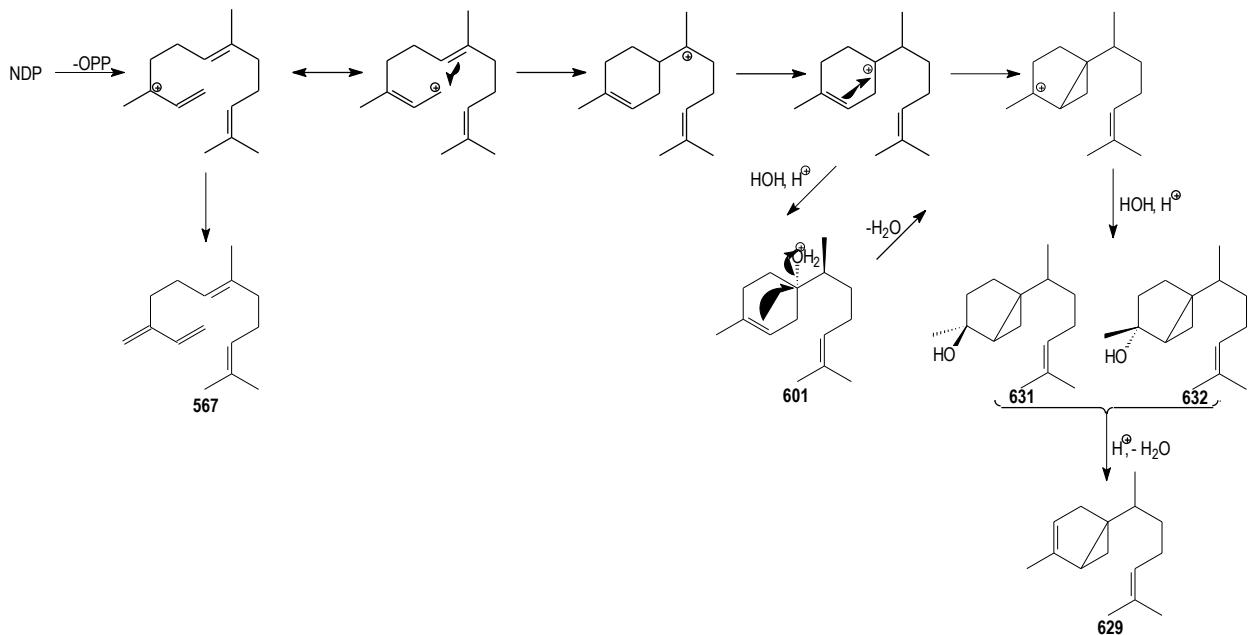
¹⁸ Ne treba u potpunosti isključiti ni biosintetsku povezanost

¹⁹ Termalno premeštanje možda može biti indukovano nečistoćama nakupljenim u liner-u injektora koje deluju kao katalitički aktivna mesta

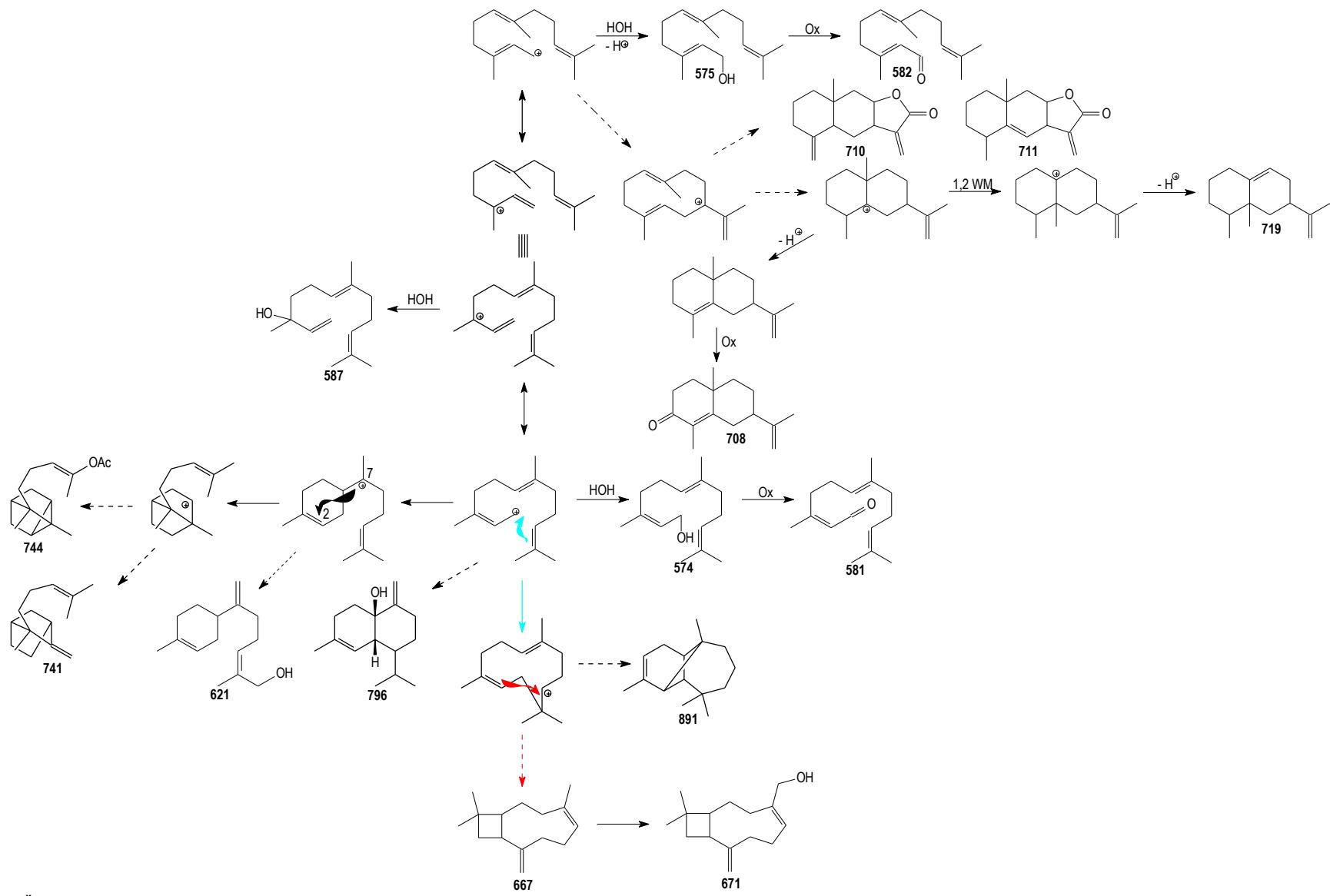
²⁰ Biogenetski su povezani, nastaju iz istog prekursora: najpre eudezmani, a iz njih eremofilani protonovanjem dvostrukе veze u molekulu eudezmana nakon čega sledi migracija metil grupe



Šema 14. Postulirana biosintetska i/ili artefaktualna veza molekula germakrena B (636), γ -elemena (649), β -kurkumena (610), β -akoradiena (731) i α -kedrena (746).



Šema 15. Postulirana biosintetska i/ili artefaktualna veza molekula *trans*- β -farnezena (567), *cis*-seskvisabinen hidrata (631), *trans*-seskvisabinen hidrata (632), epi- β -bisabolola (601) i seskvitijena (629).

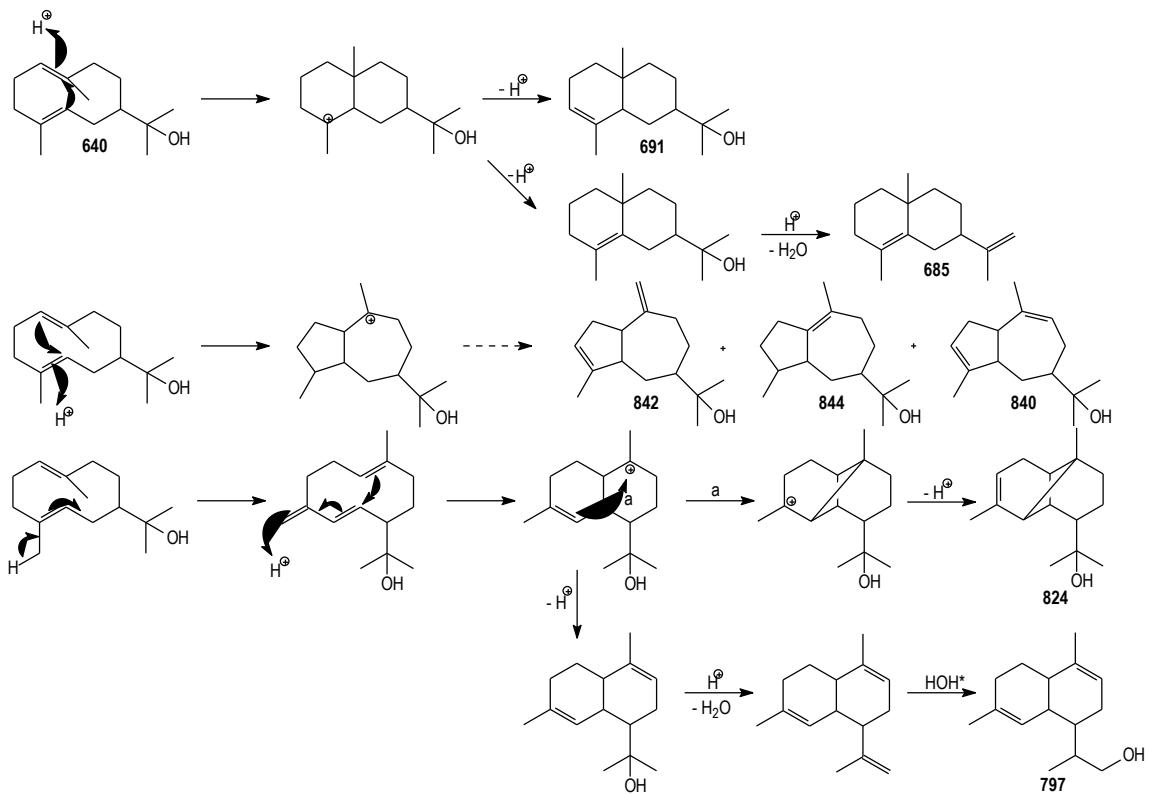


Šema 16. Postulirana biosintetska i/ili artefaktualna veza: simultano dejstvo seskviterpenskih sintaza; sintaza A: (*E*)-nerolidol (587), (*E,Z*)-2,6-farezol (574), (*E,Z*)-2,6-farezol (581), (*E,E*)-2,6-farezol (575), (*E,E*)-2,6-farezol (582), (*Z*)-lanceol (621), (*Z*)- α -santalil-acetat (744), epi- β -santalen (741), 9-epi-izokariofilen (667), (*Z*)-kariofil-7-en-14-ol (671), α -longipinen (891) i muurola-4,10(14)-dien-1 β -ol (796) i sintaza B: α -ciperon (708), alantolakton (711), izoalantolakton (710) i 4,5-di-epi-aristolohen (719).

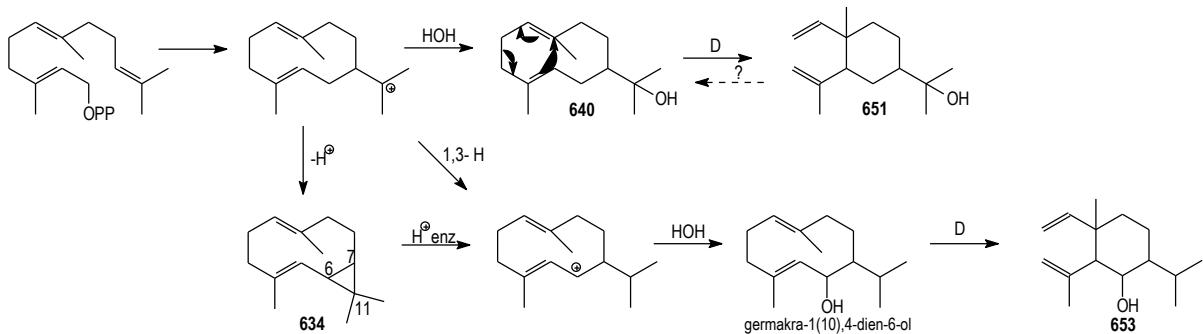
Primer koji daje objašnjenje možda simultanog delovanja dve seskviterpenske sintaze, tj. biosintetske i/ili artefaktualne veze je dat na Šemi 16. Predstavljena je veza između hipotetičke sintaze A koja katalizuje formiranje acikličnih i bisabolanskih seskviterpenskih struktura ((E)-nerolidol, (E,Z)-2,6-farnezol, (E,Z)-2,6-farnezal, (E,E)-2,6-farnezol, (Z)-lanceol), santalana ((Z)- α -santalil-acetat, epi- β -santalen), kariofilana (9-epi-izokariofilen, (Z)-kariofil-7-en-14-ol), longipinana (α -longipinen) i muurolana (muurola-4,10(14)-dien-1 β -ol) i hipotetičke sintaze B koja je odgovorna za formiranje eudezmana (α -ciperon, alantolakton, izoalantolakton) i eremofilana (4,5-di-epi-aristolohen). Stepen korelacija između molekulskih vrsti je 0,664-1,000. Sintaza A i B moguće je da imaju isti biosintetski intermedijer - (E,E)-farnezil katjon.

Na osnovu podataka iz Parson-ove matrične notacije seskviterpen germakranskog tipa- hedikariol koreliše sa seskviterpenima elemanskog (šiobunol, 0,851, ali ne i sa elemolom!?), gvajanskog (*cis*-gvaja-3,9-dien-11-ol, gvaja-3,10(14)-dien-11-ol i bulnezol, 0,705), eudezmanskog (selina-4,11-dien, 0,702 i 7-epi- α -eudezmol, 0,699), kopaanskog (α -kopaen-11-ol, 0,705) i muurolanskog tipa (14-hidroksi- α -muurolen, 0,705). Pomenuta jedinjenja pokazuju visok stepen međusobne korelacije (kreće se u granicama 0,699-0,851). Ovaj primer je interesantan iz više aspekata. Najpre, sama identifikacija hedikariola u uzorku etarskih ulja dobijenih metodom hidrodestilacije je diskutabilna. Primećeno je da seskviterpenoidi germakranskog skeletnog tipa u uslovima hidrodestilacije lako podležu Cope-ovom premeštanju, i da se u analiziranom uzorku osim germakrana nalaze i odgovarajući elemansi derivati (Takeda, 1974; De Kraker, 1998). Kada se etarska ulja ekstrahuju iz biljnog materijala na nižim temperaturama (npr. ekstrakcijom pomoću prikladnog rastvarača na sobnoj temperaturi) uzorak sadrži veće količine hedikariola, a znatno manje elemola (proizvod Cope-ovog premeštanja nastao iz hedikariola), dok etarska ulja dobijena destilacijom pomoću vodene pare, ili hidrodestilacijom, imaju veće količine elemola, a količina hedikariola se smanjuje (Kerrola et al., 1994; Hieda et al., 1996; Cool et al., 1998). Da je elemol proizvod nastao transformacijom iz hedikariola (tokom hidrodestilacije ili u injektoru GC) potvrđilo je i istraživanje u kome je korišćena H_2O^{18} u toku samog procesa izolovanja (mikro-destilacijom vodenom parom) ulja. Proračuni dobijeni uz pomoć DFT teorije potvrđuju da je elemol za 2,89 kcal/mol stabilniji od hedikariola (Setzer, 2008 i reference tamo citirane). U Adams-ovoј bazi (Adams, 2007) elemol i hedikariol imaju gotovo identične retencione indekse na nepolarnoj DB-5 GC koloni (1548 i 1549, respektivno), a ova dva jedinjenja imaju i gotovo identične fragmentacije u masenom spektru. Na osnovu izloženog verovatno je pretpostaviti da se hedikariol injektovan pod tipičnim GC-MS uslovima u potpunosti preuređio u elemol. Izlišno bi bilo očekivati reverzibilnost procesa, tj. da se hedikariol (pod navedenim uslovima) retro-Cope-ovim premeštanjem ponovo preuređuje u elemol. Sve navedene tvrdnje idu u prilog pogrešne identifikacije, tj. zamene elemola hedikariolom, koji iz njega nastaje u energetski (termalno) katalizovanom procesu. Jedino se na taj način može objasniti "iznenađujući" nedostatak korelacije hedikariola sa elemolom. Predlog biogenetske i/ili artefaktualne veze (muurolani i kadinani nastaju sekundarnim transformacijama iz germakrena (Hackl et al., 2004; Bullou i Konig 2000)) molekula za koje su navedeni korelacioni odnosi dat je na Šemi 17. Korelacija "hedikariola" i šiobunola može da se objasni zajedničkim prekursorom- (E,E)-germakra-1(10),4-dienil katjon, odakle zahvatom molekula vode nastaju dva seskviterpenska alkohola: germakra-1(10),4-dien-6-ol i germakra-1(10),4-dien-11-ol (hedikariol), koji se Cope-ovim premeštanjem preuređuju u odgovarajuće elemalone: germakra-1(10),4-dien-6-ol u šiobunol, a germakra-1(10),4-dien-11-ol u elemol. Šiobunol može nastati i iz biciklogermakrena enzimskim (C_6 -C₁₁) raskidanjem ciklopropanskog prstena (Hackl et al., 2004), a navedeni proces dovodi do formiranja karbokatjona identičnog onom koji nastaje iz (E,E)-germakra-1(10),4-dienil katjona uz 1,3-H premeštanje. Put "nastanka" šiobunola preko biciklogermakrena²¹ zbog nepostojanja korelacije između ova dva molekula deluje da je malo verovatan (Šema 17b).

²¹ Korelacija šiobunola i biciklogermakrena je zanemarljivo mala. Moguće objašnjenje je da je biciklogermakren kao biosintetski intermedijer čvrsto vezan za enzim - sintazu i da se odatle brzo preuređuje dalje, ili da se jake pozitivne korelacije gube jer biciklogermakren kao prekursor



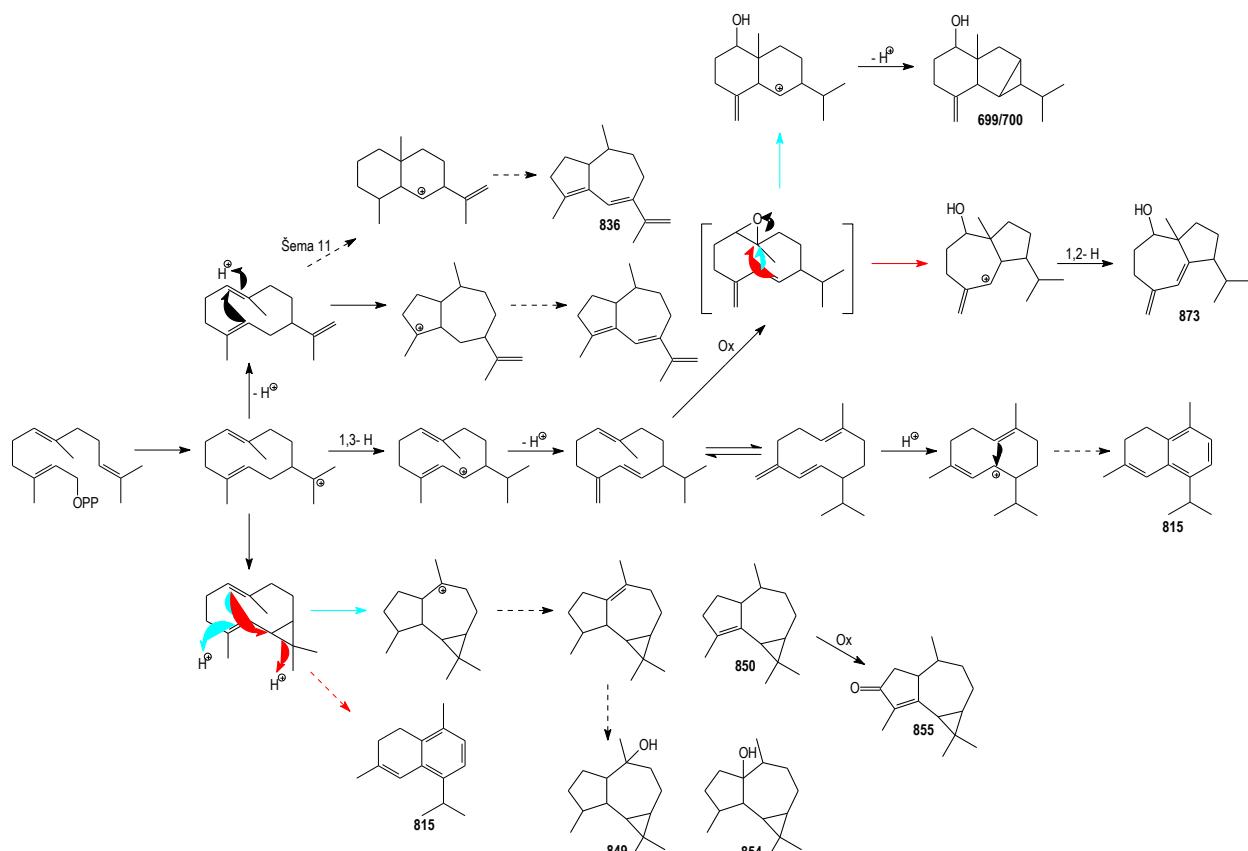
* anti-Markonikovljeva adicija



Šema 17. Postulirana biosintetska i/ili artefaktualna veza a) molekula hedikariola (640), cis-gvaja-3,9-dien-11-ola (840), gvaja-3,10(14)-dien-11-ola (842), bulnezola (844), selina-4,11-diena (685), 7-epi- α -eudezmola (691), α -kopaen-11-ola (824) i 14-hidroksi- α -muurolena (797); b) hedikariola, elemola (651) i šiobunola (653).

učestvuje u formiranju drugih strukturnih tipova koji međusobno nisu uslovljeni, ili se nalazi kao prekretnica na grani više nezavisnih seskviterpenskih biosintetskih puteva (stepeni korelacije za sam biciklogermakren kreću se u rasponu 0,221-0,428).

Aromadendrinski skeletni tipovi: palustrol, ledol, ciklokolorenon i α -gurjunen korelišu sa eudezmanskim: torilenol (0,941; 0,759; 0,988; 0,840, respektivno), epi-torilenol (0,941; 0,759; 0,988; 0,840, respektivno), izodaukanskim (salviolanskim): salvia-4(14),5-dien-1 β -ol (0,941; 0,759; 0,988, 0,840, respektivno), gvajanskim: γ -gurjunen (0,938; 0,764; 0,996; 0,840) i kadinanskim: α -korokalen (0,874; 0,740; 0,892; 0,745, respektivno), a navedene strukture i međusobno (0,745-1,000). Šema 18 prepostavlja međusobne biogenetske i/ili artefaktualne veze. Iako predložene veze podrazumevaju postojanje zajedničkih prekursora: (*E,E*)-germakra-1(10),4-dienil i biciklogermakrenil katjona, nije primećen bitan stepen korelacije između struktura koje nastaju deprotonovanjem predloženih biosintetskih intermedijera (primarno formiranih katjona): germakrena A ili B (eudezmani biogenetski nastaju iz germakrena B, dok se njihova veza sa strukturom germakrena D smatra artefaktualnom, Šema 11)²², D i biciklogermakrena. Moguće je da su intermedijerni germakradienil katjoni ili germakreni A i B (proizvodi primarne ciklizacije iz FPP/NPP), ali i oni nastali preuređivanjem inicijalnih intermedijera- biciklogermakren i germakren D, kao biosintetski intermedijeri čvrsto vezani za enzim(e)- seskviterpenske ciklaze, i da se odatle brzo preuređuje dalje u odgovarajuće strukture.



Šema 18. Postulirana biosintetska i/ili artefaktualna veza aromadendrana: palustrol, ledol, ciklokolorenon i α -gurjunen eudezmana: torilenol (0,941; 0,759; 0,988; 0,840, respektivno), epi-torilenol (0,941; 0,759; 0,988; 0,840, respektivno), salviolana: salvia-4(14),5-dien-1 β -ol (0,941; 0,759; 0,988, 0,840, respektivno) i gvajana: γ -gurjunen (0,938; 0,764; 0,996; 0,840),

Koreacioni odnosi između diterpenoida ukazuju na postojanje najmanje tri tipa verovatno polifunkcionalnih enzimskih sistema - diterpenskih sintaza. Najkompleksniji odnos koji proizilazi na osnovu tumačenja koreacione matrice dovodi u vezu abietanski, pimaranski, labdanski i kauranski tip skeleta. Pimara-8(9),15-dien se dovodi u jaku

²² Ne postoji uzorak ulja (od 180 koliko ih je uzeto u obzir) sa germakrenom C kao identifikovanom komponentom

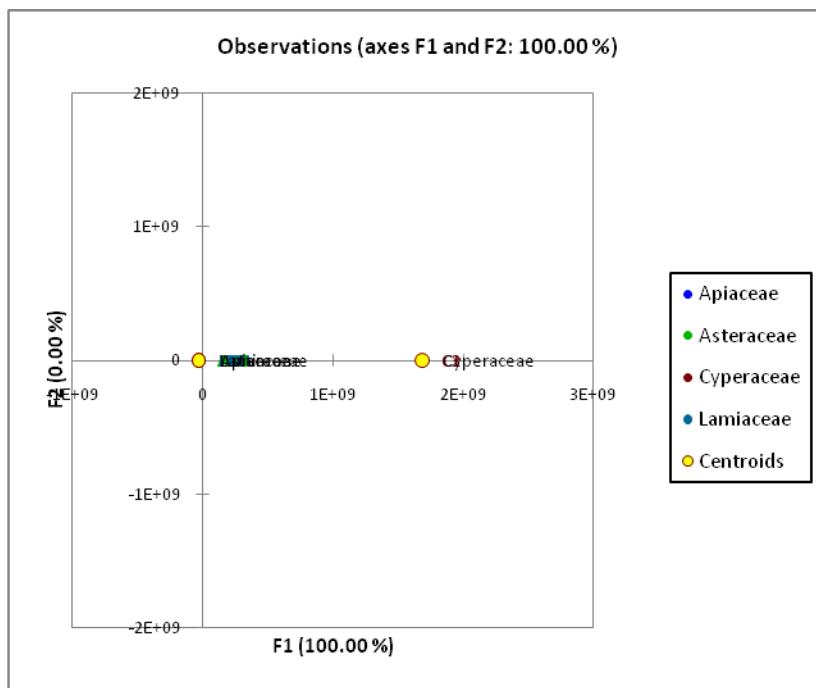
vezu sa molekulima abietatrienom (0,694), abieta-8,11,13-trien-7-onom (0,876), kaur-16-enom (0,804), 13-*epi*-manoil-oksidom (0,624), 13-*epi*-manoolom (0,679), β -hidroksi-13-*epi*-manoil-oksidom (0,681), labd-13-en-8,15-diolom (0,681), *cis*-totarolom (0,543), biformenom (0,543) i cembrenom A (0,543). Istovremeno, beleži se i međusobna jaka korelacija struktura: abietatrien sa abieta-8,11,13-trien-7-onom (0,616), kaur-16-enom (0,417), i sa *cis*-totarolom; biformen i cembrene A (0,744); abieta-8,11,13-trien-7-on sa kaur-16-enom (0,902), 13-*epi*-manoli-oksidom (0,685), 13-*epi*-manoolom (0,734), sa β -hidroksi-13-*epi*-manoil-oksidom i labd-13-en-8,15-diolom (0,742), sa *cis*-totarolom, biformenom i cembrenom A (0,667); kaur-16-en sa 13-*epi*-manoli-oksidom (0,851), 13-*epi*-manoolom (0,912), sa β -hidroksi-13-*epi*-manoil-oksidom i labd-13-en-8,15-diolom (0,921); 13-*epi*-manoli-oksid sa 13-*epi*-manoolom (0,919), sa β -hidroksi-13-*epi*-manoil-oksidom i labd-13-en-8,15-diolom (0,928); 13-*epi*-manool sa β -hidroksi-13-*epi*-manoil-oksidom (0,990) i labd-13-en-8,15-diolom (1,000). Još su Ružička, Eschenmoser i Heusser (1953) na osnovu strukturne veze između smolnih kiselina izolovanih iz četinara predložili biogenetsko poreklo strukturnih tipova diterpena: geranil-geranol \rightarrow labdani \rightarrow pimaradieni \rightarrow abietadieni. Hu i saradnici (2007) utvrdili su biogenetsku vezu između pimara-8-enil katjona i (*ent*)-kaurena. Moguće objašnjenje korelacija koje su uočene za navedene tipove struktura možda leži u zajedničkom intermedijeru (ili prekursoru) pimarenil i/ili pimaradienil (ili kopalin) katjonu, odakle delovanjem diterpenskih sintaza (npr. jednog seta enzima sa polifunkcionalnim svojstvima, ili simultanim delovanjem više različitih sintaza: ciklaza, izomeraza, oksigenaza i dehidrogenaza) nastaju identifikovani isparljivi proizvodi diterpenske strukture. Interesantno je da uglavnom sve navedene strukture korelišu i sa izofitolom i *cis*-fitolom. Korelacioni odnosi prethodno pomenutih acikličnih diterpena kreću se u rasponu od 0,498 (sa pimara-8(9),15-dienom) do 0,740 (sa β -hidroksi-13-*epi*-manoil-oksidom i labd-13-en-8,15-diolom). Nasuprot izofitolu i *cis*-fitolu, *trans*-fitol koreliše sa *trans*-fitil-formijatom (0,741), sa sva tri izomera neofitadiena (0,624) (smatra se da su nastali dehidratacijom fitola u termalnom procesu katalizovanom kiselinom (Rowland, 1957)) i sa svega dve diterpenske strukture pimaranskog tipa: izopimarolom i sandarakopimaradien-3 β -olom (0,663). Uglavnom se do sada navodila i potencirala izvedena priroda diastereoizomernih fitola. Naime, fitoli se smatraju hidrolitičkim proizvodima hlorofila - ex hlorofil (artefakti nastali u procesu izolovanja), ali možda nije neracionalno (a stiče se utisak i na osnovu značajnog broja pozitivnih i „jakih“ korelacija) prepostaviti da se biosinteza izomernih fitola može vršiti i de novo delovanjem možda čak dva odvojena enzimska sistema. Osim fitola (*cis*-/*trans*-) prepostavlja se da su i za biosintezu diastereoizomernih feruginola odgovorni različiti setovi enzima (na osnovu nepostojanja korelacija između feruginola kao molekulskih vrsta). Dalje, primećen je visok stepen korelacije između molekula izopimara-9(11),15-diena i abienola (0,793), lariksola (0,822), 7- α -hidroksimanoola (0,777), *trans*-labda-7,12,14-trien (0,712), 2-keto manoil oksida (0,808) i 13-*epi*-dolabradiena (0,793); navedene komponente korelišu i međusobno (0,579-0,997). Prepostavka je da je sintaza koja vrši konverziju prekursorsa (izopimara-9-il katjona) specifična po tome što je odgovorna za biosintezu samo dva strukturalna tipa – labdanskog i pimaranskog. Analiziranjem odnosa koje daje korelaciona matrica se može vršiti i uočavanje „sumljivih“ komponenata. Tome u prilog sledeće zapažanje: veliki stepen zavisnosti strukture kaur-15-ena i abietanskih skeletnih tipova (abieta-7,13-dien-3-ona (0,880), 4-*epi*-dehidroabietola (0,545), dehidroabietala (0,679), abietadiena (0,646) i *trans*-feruginola (0,893)). Kao što ne treba isključiti pogrešnu identifikaciju kao mogućnost²³, tako ne treba prenebreći ni činjenicu da su možda dva enzimska sistema u sadejstvu. U globalu, osim korelacija sa strukturama koje su slične po biogenetskom poreklu (diterpenima), prisutne su i korelacije i sa mono i sa seskviterpenima, što ponovo potvrđuje međuzavisnost i uslovljenoć biosintetskih puteva terpenoida.

Diskriminaciona analiza (DA) primenjena je na 180 opservacija (biljnih vrsta). U analizi su korišćena dva tipa varijabli: kvalitativne varijable koje su opisivale pripadnost svake od opservacija jednoj od četiri familije (postojeća taksonomska klasifikacija- pripadnost familiji), i kvantitativne koje su predstavljale originalne varijable²⁴.

²³ zbog razlike u masenim spektromima malo je verovatno da su identifikovane kauranske strukture umesto abietanskih

²⁴ za ovaj tip analize bile su ujedno i inicijalne varijable

identifikovane isparljive komponente (bez uvođenja aproksimacije kojom bi limitirali kriterijume unosa). Za model postavljen na ovakav način, cilj primenjene diskriminantne analize bio je da ispita da li originalne varijable (procentualna zastupljenost svih identifikovanih komponenata u makar jednom od 180 uzoraka) mogu da posluže kao pouzdani kriterijumi (u zavisnosti od toga da li se rezultati dobijeni primenom DA analize podudaraju sa usvojenom taksonomskom klasifikacijom na nivou familije ili ne) za razdvajanje (razlikovanje) razmatranih vrsta (180) u okviru postojeće taksonomske klasifikacije na familije. Slika 50 daje prikaz zavisnosti opservacija od faktora F1 i F2 (faktori na osama F1 i F2 ekstrahovani su iz originalnih varijabli)²⁵.



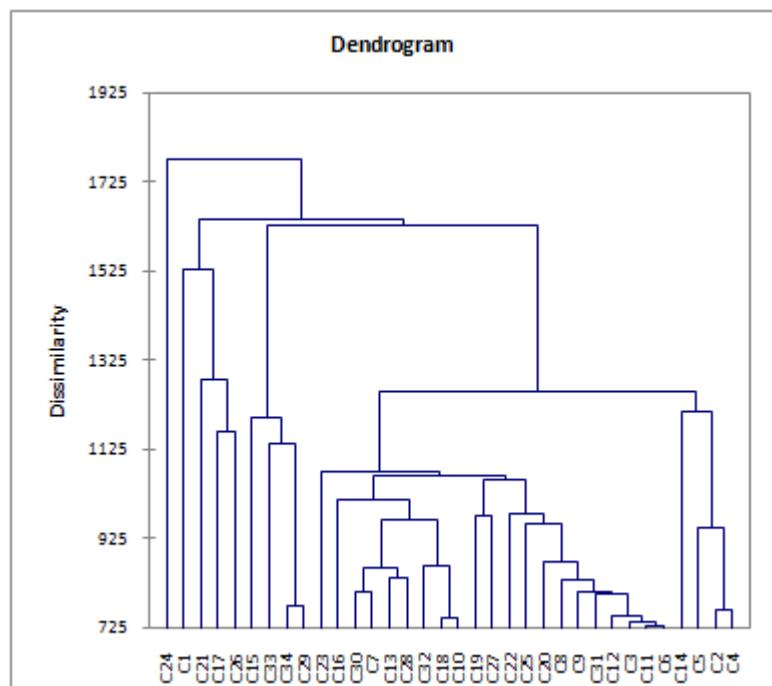
Slika 50. Grafički prikaz distribucije opservacija – odabranih taksona u DA analizi dobijen primenom kvantitativnih (originalnih) varijabli (relativni procenti svih komponenata identifikovanih u makar jednom od 180 uzoraka etarskih ulja – opservacija) i kvalitativnih varijabli (dobijenih klasifikacijom svake od primenjenih opservacija u adekvatnu taksonomsku kategoriju tipa familije). Faktori F1 i F2 (objašnjava 100,00 i 0,00% ukupne varijanse, respektivno) su ekstrahovani iz originalnih varijabli.

Sa Slike 50 možemo konstatovati da ne postoji diskriminacija između opservacija, a na osnovu disperzije (konfuzione) matrice koja sumira reklassifikaciju opservacija i omogućava direktni uvid u procenat uspešnosti predikcije modela, tj. daje odnos broja valjano klasifikovanih opservacija naspram ukupnog broja opservacija, da je uspešnost predikcije modela 25,56%. Drugim rečima, u postavljenom modelu klasifikacija koja odgovara postojećoj taksonomskoj (kvalitativne varijable) izvršena je valjano jedino za familiju Apiaceae (46 od 180 opservacija), odnosno inicijalne informacije (kvantitativne varijable) korišćene u svrhu pravljenja razlike između opservacija na osnovu kvalitativnih (opisnih) varijabli nisu od (presudnog) značaja. Ni nakon izvršene redukcije broja opservacija (eliminisanjem podvrsta familije Lamiaceae iz baze za statističku obradu) u cilju usrednjavanja broja opservacija po familiji analiza nije dala drugačije rezultate.

²⁵ Pribeglo se pokušaju smanjivanja obima varijabli, tako što su se izdvojile samo one za koje je model predpostavio da su od značaja ($p < 0,05$) pri klasifikaciji opservacija u grupe. Nad takvim (novim) varijablama ponovo je izvršena DA analiza. Rezultati ni u ovom primjenjenom (ponovljenom) slučaju nisu bili značajni, tj. stepen predikcije modela je ostao isti (25,56%).

4.2.1.2. Komponente identifikovane u uljima sa relativnim procentom ≥ 1

Dendrogram (AHC analiza) za slučaj kada se za varijable posmatraju komponente identifikovane sa procentualnom zastupljeničušću $\geq 1\%$ (makar jednom u) uzorku- opservaciji dat je u Prilogu 6 (Slika 51b). Na Slici 51a prikazana je hijerarhijska struktura nastala po presecanju dendograma dobijenog nakon n-tog grupisanja. Na ovako uprošćenom prikazu uočava se kompleksna struktura koju čine 34 grupe (klase) klastera. Tumačenjem dendograma ne uočava se veza sa taksonomskom klasifikacijom odabranih vrsta na familije, veza između subfamilija, ili tribusa. Otežavajuća okolnost je što se zbog nepostojanja informacija u publikovanim podacima ne može sagledati ni veza sa ekološkim, geomorfološkim (pedološkim, edafskim), klimatskim faktorima.



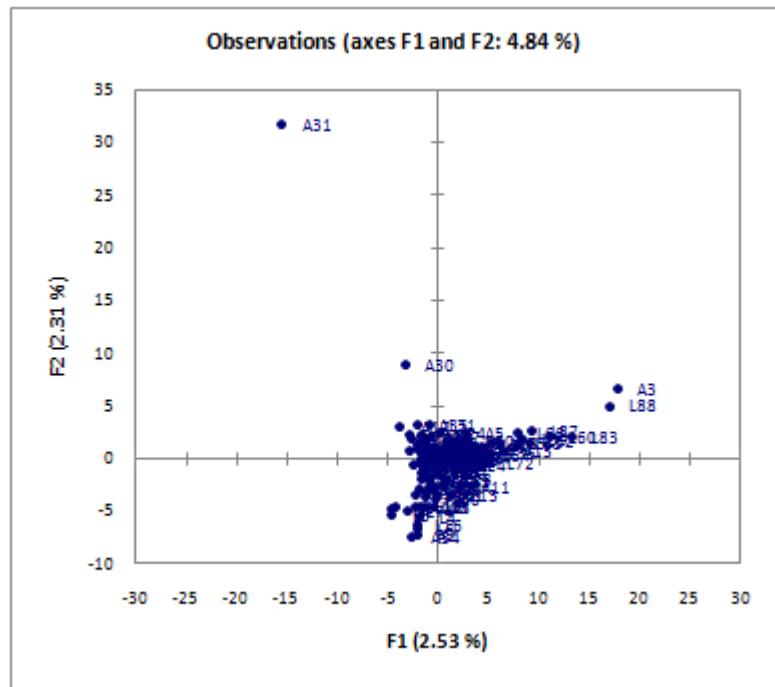
Slika 51a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza), koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava isparljivih komponenata detektovanih u odabranim uzorcima 180 etarskih ulja (opservacija). Za varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ (identifikovanih u makar jednom od 180 uzorka- opservacija). Kriterijum za razvoj klastera- Vardov metod; kriterijum procene stepena različitosti klastera- Euklidova udaljenost u okviru intervala 0-1776. Izdvojene su 34 grupe ulja, broj članova svake grupe naznačen u zagradici: C1-C34. C1 (3): L₁, L₂, L₃; C2 (3): L₄, L₆, L₁₆; C3 (34): L₅, L₈, L₁₁, L₁₂, L₂₀, L₂₂, L₂₃, L₂₅, L₃₂, U₄, U₂₁, U₂₂, U₂₃, U₂₅, U₃₀, U₃₆, A₄₆, A₁₀, A₁₉, A₂₀, A₂₁, A₂₄, L₃₉, L₄₀, L₄₂, L₅₂, L₅₈, L₆₄, L₆₈, L₇₆, L₇₇, L₇₈, L₈₂, L₈₉; C4 (9): L₇, L₉, L₁₀, L₁₃, L₁₄, L₁₅, L₆₇, L₈₀, L₈₁; C5 (3): L₁₇, L₁₈, L₇₄; C6 (83): L₁₉, L₂₁, L₂₆, L₂₈, L₃₀, A₁, U₁, U₂, U₃, U₅, U₆, U₇, U₈, U₉, U₁₀, U₁₁, U₁₂, U₁₃, U₁₄, U₁₅, U₁₆, U₁₇, U₁₈, U₁₉, U₂₀, U₂₄, U₂₆, U₂₇, U₂₉, U₃₁, U₃₂, U₃₃, U₃₄, U₃₇, U₃₈, U₃₉, U₄₀, U₄₁, U₄₂, U₄₃, U₄₄, U₄₅, C₃, A₆, A₇, A₉, A₁₂, A₁₄, A₁₅, A₁₆, A₂₂, A₂₃, A₂₅, A₂₉, A₃₂, A₃₆, A₃₇, A₃₈, A₃₉, A₄₀, A₄₁, A₄₂, L₃₃, L₃₄, L₃₆, L₃₇, L₃₈, L₄₁, L₄₃, L₄₄, L₄₅, L₄₇, L₄₈, L₄₉, L₅₁, L₅₃, L₅₄, L₅₅, L₅₆, L₅₇, L₇₀, L₇₉, L₈₄; C7 (3): L₂₄, L₃₁, L₈₆; C8 (2): L₂₇, L₂₅; C9 (1): L₂₉; C10 (3): U₂₈, A₄, A₈; C11 (1): U₃₅; C12 (2): C₁, A₂₆; C13 (2): C₂, L₄₆; C14 (1): A₂; C15 (1): A₃; C16 (1): A₅; C17 (1): A₁₁; C18 (1): A₁₃; C19 (1): A₁₇; C20 (1): A₁₈; C21 (1): A₂₇; C22 (1): A₂₈; C23 (1): A₃₁; C24 (1): A₃₀; C25 (1): A₃₃; C26 (1): A₃₄; C27 (1): A₃₅; C28 (3): L₃₅, L₅₀, L₇₂; C29 (8): L₅₉, L₆₀, L₆₁, L₆₂, L₆₃, L₆₅, L₆₆, L₈₇; C30 (1): L₆₉; C31 (2): L₇₁, L₈₅; C32 (1): L₇₃; C33 (1): L₈₃; C34 (1): L₈₈.

Dobijeni klasteri grupisani su tako da se kao celina uočavaju opservacije koje kao varijable ne sadrže ili sadrže jako mali procenat germakrena D (grupe C24, C1, C21, C17, C26- karakterišu ih terpenski estri; C24: *cis/trans-lanceil-acetat* (7,3; 3,7%), *lavandulil-3-metilbutanoat* (4,2%), *neril-2-metil propanoat* (2,4%), *lavandulil-2-metilpropanoat* (1,3%); C1: *8α-acetoksielemol* (6,9-21,3%); C21: *artemizil-acetat* (8,1%), *cis-hrizantenil-acetat* (1,2%), *trans,trans-geranil-linalool* (1,1%), *lavandulil-acetat* (0,2%); C21, C17 i C26 bliski su po prisustvu

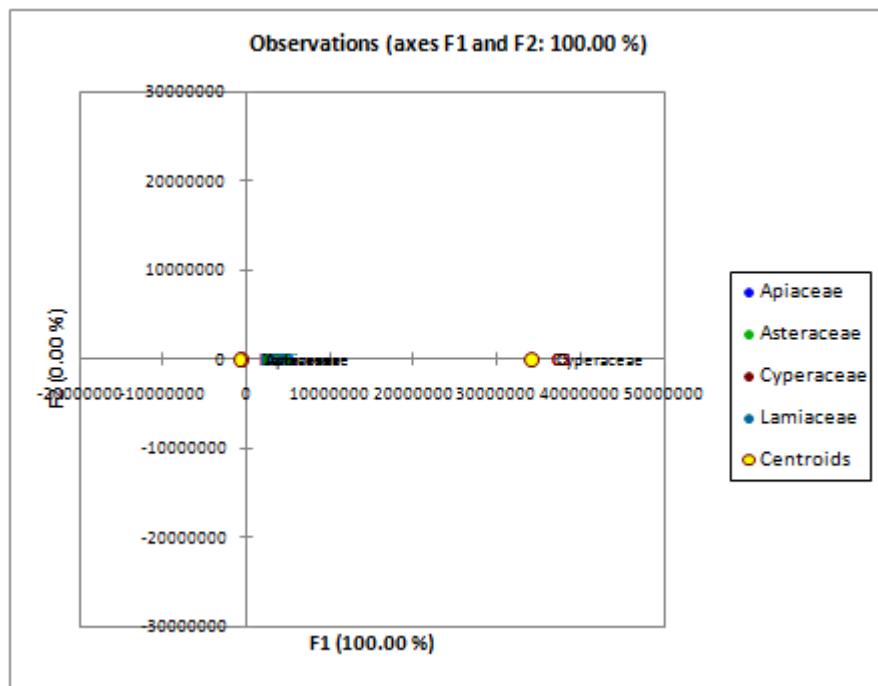
trikvinanskih seskviterpenoida²⁶. Manja Euklidova udaljenost (0-1642), tj. veći stepen sličnosti odlikuje narednu grupu- klade koje grapišu opservacije u klastere C15, C33, C34 i C29. Njih karakteriše visok sadržaj alkana (i do 28,4%), *trans*-fitola (do 32,8%) i *cis*-3-heksen-1-ola (do 19%), prisustvo heksahidrofarnezilacetona (0,5-7,4%) i *p*-vinilvajakola (0,05-3,8%). U centralnom delu dendograma, grubo posmatrano, uočavamo dve podgrupe (Euklidovo rastojanje 0-1225); kompleksni skup kome pripada velika većina opservacija (154) karakteriše prisustvo α -pinena i/ili β -pinena i/ili limonena i/ili *p*-cimena i/ili γ -terpinena i/ili linaloola i/ili β -kariofilena i/ili δ -kadinena i/ili germakrena D i/ili spatulenola i/ili kariofilen-oksida. Monotipski klaster C23 (*Argyranthemum adauctum*, A23) se razlikuje od ostalih u okviru posmatranog kompleksa po mentofuranu, *p*-metilacetofenonu, α -bisabolol-oksidi B, α -sinesalu (isparljive komponente koje se najčešće delom javljaju samo u ovom uzorku). Sledeći klaster, takođe monotipski (*Echinops ritro*, A5), odlikuje potpuno odsustvo seskviterpenske frakcije. Iako je priličan broj jedinjenja tipa seskviterpenoida identifikovano u vrstama roda *Echinops* (Weyerstahl et al., 1998; Hymete et al., 2007) objašnjenje izostanka seskviterpenoida može da se pripše delu biljke iz koga je izolovano ulje. Verovatno je da je biosinteza/akumulacija terpenoida kompartmentizovana; cvetovi biljke ostvaruju funkciju privlačenja insekata oprašivača produkujući i emitujući monoterpenoide (1,8-cineol, *p*-cimen i linalool su među dominantnim komponentama identifikovanim u uzorku A5), dok seskviterpenoidi ostvaruju drugačiju funkciju, nisu atraktanti i ne akumuliraju se u cvetu. Srodnost uzoraka C13 klastera: C2 (*Scleria hirtella*) i L46 (*Melissa officinalis*) je u sadržaju geraniola i nerola (25,3; 23,4 i 15,3; 16,5%, respektivno). Klasteri C32 (S. *spinosa*, L73), C18 (*Inula oculus-christi*, A13) i C10 (*Bupleurum praecaltum*, U28; *Centaurea cuneifolia*, A4 i *Aster hesperius*, A8) osim sličnosti u sastavu seskviterpenske frakcije (karakteristična za čitav kompleks), mogu se uporediti po visokom sadržaju isparljivih masnih kiselina. Najmanja razlika između opservacija (Euklidovo rastojanje 0-725) u dendrogramu postoji između grupe C3, C11 i C6 (Slika 51a, videti legendu). Ova ulja karakteriše dominacija jednog od terpenoidnih biosintetskih puteva (izražena je produkcija ili mono- ili seskviterpena), tako da u C3 grupi dominira seskviterpenska, a u grupi C6 monoterpenska frakcija. Može se reći da ulja biljaka familije Lamiaceae, kao opservacije skoncentrisane unutar grupe C3, u potpunosti sledi generalizaciju postavljenu od strane Lawrence-a (1992), da uljima siromašne biljke iz familije Lamiaceae produkuju uglavnom ugljovodonike, sa germakrenom D kao dominantnom isparljivom komponentom. Međutim, opservacije pod klasterima (grupama) C5, C2 i C4 karakteriše jako nizak sadržaj etarskog ulja (0,002-0,012), sve one pripadaju familiji Lamiaceae, a odlikuju se potpunim odsustvom germakrena D (prisutni uglavnom seskviterpenski ugljovodonici: β -kariofilen, α -humulen, β -elemen, γ -muurolen, δ -kadinen i oksigenovani seskviterpeni: spatulenol, kariofilen-oksidi, α -/ β -muurolol, α -kadinol). Germakren D se smatra biosintetičkim prekursorom mnogih seskviterpenskih ugljovodonika, međutim Bullou i Konig (2000) su ustanovili da germakren D podleže struktURNIM transformacijama u uslovima kisele katalize, odnosno u uslovima termalne indukcije, i da su tako nastali proizvodi identični onima koji nastaju u *in-vivo* procesima (enzimski vođenim reakcijama u biljci), pa takva jedinjenja mogu biti i artefakti nastali tokom procesa dobijanja etarskih ulja hidrodestilacijom²⁷. β -Elemen, γ -muurolen i δ -kadinen nastaju iz germakrena D u uslovima kisele katalize, što ukazuje da količina germakrena D (ali i jedinjenja koja pripadaju istoj klasi (Bullou i Konig, 2000)) u uzorcima analiziranih ulja dobijenih hidrodestilacijom ne može biti pouzdan hemotaksonomski marker, što je i istaknuto u radu koji se bavio hemotaksonomijom roda *Stachys* (Radulović et al., 2007a) primenjujući isparljive metabolite kao markere. Tada je istaknuta važnost primene klasa jedinjenja, a ne pojedinačnih konstituenata ulja. Na osnovu rezultata AHC analize izgleda da se može formulisati još jedna uopštena

²⁶ Biosinteza/akumulacija tricikličnih seskviterpenoida se dovodi u vezu sa korenovim sistemom (Lazarević et al., 2010; Jovanović et al., 2010; Lourenco et al., 1999) i verovatno predstavlja biogenetsku/hemotaksonomsku karakteristiku subfamilije ASTEROIDEAE. Na žalost, mali je broj radova koji je istraživao ovu vrstu problematike. Nije isključena ni mogućnost da ova jedinjenja, budući da se akumuliraju u korenovom sistemu biljke, ostvaruju i izvesnu biološku aktivnost- npr. deluju kao fitocidi, ali ni to da su oni zapravo metaboliti nastali delovanjem mikroorganizama.

²⁷ Banthrope i saradnici (1972) utvrdili su da pH tokom procesa hidrodestilacije može imati jako niske vrednosti, i do 2,8, što uz zagrevanje (preko 100 °C) smeša koja hidrodestiluje tokom najmanje 2,5h može da predstavlja gotovo idealne uslove za pomenute transformacije izvorne strukture.



Slika 52. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za originalne varijable primeni procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ identifikovanih u makar jednom od 180 uzoraka etarskih ulja - opservacija. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenuju 2,53%, a osa F2 2,31% ukupne varijanse.



Slika 53. Grafički prikaz distribucije opservacija – odabralih taksona u DA analizi dobijen primenom kvantitativnih (originalnih) varijabli (procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ identifikovanih u makar jednom od 180 uzoraka etarskih ulja) i kvalitativnih varijabli (dobijenih klasifikacijom svake od primenjenih opservacija u adekvatnu taksonomsku kategoriju tipa familije). Faktori F1 i F2 (objašnjava 100,00 i 0,00% ukupne varijanse, respektivno) su ekstrahovani iz originalnih varijabli.

konstatacija. Naime, biljke familije Lamiaceae koje pripadaju grupi C6 su uglavnom taksoni koji se mogu okarakterisati kao vrste bogate etarskim uljem, sa prinosom izolovanog ulja 0,2-4,2%. Sve one uglavnom sadrže jako izraženu (gotovo dominantnu) monoterpensku komponentu (nije u vezi sa naročitim tipom skeleta), pa mogu da se podvedu pod sledeću generalizaciju: visok prinos etarskog ulja → izražena monoterpenska frakcija. Prethodno je pomenuta postulirana veza između prinosa i sastava ulja, predložena za predstavnike familije Lamiaceae siromašne uljem (Lawrence, 1992), a rezultati statističke analize (kada se za varijable definišu komponente ulja sa procentualnom zastupljeničću $\geq 1\%$) hipotezu „prinos-sastav“ dopunjaju, prenoseći je i na predstavnike familije bogate uljem²⁸.

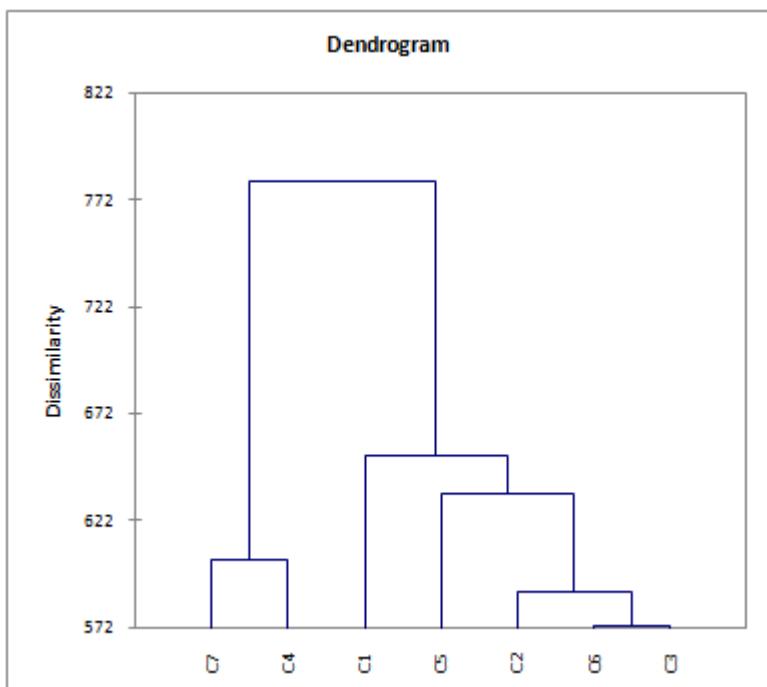
Rezultat PCA statističke analize, za slučaj kada su kao originalne varijable korišćene komponente sa procentualnom zastupljeničću $\geq 1\%$, prikazan je na Slici 52. PCA faktorska ravan (konstruišu je ose F1 i F2) objašnjava 4,84% od ukupne varijabilnosti komponenata prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 2,53%, dok osa F2 objašnjava 2,31% ukupne varijanse (varijabilnosti). Rezultati dobijeni PCA analizom uporedivi su (i komplementarni) sa rezultatima koje je predočila AHC analiza (posmatrajući interval Euklidovog rastojanja). Za odabrani set varijabli one koje najviše doprinose objašnjenju faktora (dobijaju se iz tabele koja sadrži podatke o vrednostima \cos^2 od unetih varijabli) F1 su *cis*-2-penten-1-ol, *cis*-3-heksen-1-ol, 2-fenil-1-etanol, heksahidrofarnezilaceton, *trans*-fitol, dokozan, a varijable koje doprinose objašnjenju faktora F2 su *m*-menta-1(7)-diene, mentofuran, α -terpinen-7-al, *p*-metilacetofenon, 14-hidroksi- α -humulen, *epi*- α -bisabolol, α -bisabolol-oksid. Rasподела tačaka (opservacija) na dvodimenzionom prikazu za faktore F1 i F2 je uglavnom u zavisnosti od prisustva/odsustva navedenih komponenata i njihovog međusobnog odnosa (za klastere koji sadrže najveći broj opservacija C3 i C6, karakteristično je odsustvo navedenih komponenata, ili identifikovane male količine *trans*-fitola i/ili heksahidrofarnezilacetona). Na dvodimenzionom prikazu (Slika 52) uočavamo da su opservacije A31, A3, L88 i A30, L1-L3, A2, A34 (odgovaraju kladama sa najvećim Euklidskim rastojanjem na dendogramu, Slika 51a)) najudaljenije, ali i da postoji mnoštvo grupa sa razlikama koje su nedovoljno izražene (razlika u sastavu ulja minimalna da bi se izvršila zadovoljavajuća diferencijacija i diskriminacija).

Na osnovu rezultata diskriminantne analize (DA) koja je primenjena na setu kvantitativnih (komponente $\geq 1\%$ u ma kom od odabranog seta uzorka) i kvalitativnih (pripadnost familiji) varijabli deluje da biosinteza isparljivih sekundarnih metabolita ima isti/srođan metabolički put na nivou odabranih familija, te da isparljivi sekundarni metaboliti ne mogu biti pouzdani/stabilni hemo(taksonomski) karakteri koji bi bili od koristi za klasifikaciju i određivanje pripadnosti na nivou različitih familija. Slika 53 daje prikaz zavisnosti opservacija od faktora F1 i F2 (faktori na osama F1 i F2 ekstrahovani su iz originalnih varijabli). Uspešnost predikcije postavljenog modela bila je 25,56%, tj. klasifikacija u okviru zadatih kvalitativnih varijabli odgovara jedino za slučaj familije Apiaceae (46 od 180 opservacija), odnosno da informacije (inicijalne varijable, komponente ulja $\geq 1\%$) korišćene u svrhu razlikovanja opservacija na osnovu unapred definisanih/poznatih kvalitativnih (opisnih) varijabli u DA analizi nisu od značaja, jer ne daju zadovoljavajuću diskriminaciju opservacija.

4.2.1.3. Komponente identifikovane u uljima sa relativnim procentom $\geq 5\%$

Dendogram (AHC analiza) za slučaj kada se za varijable koriste komponente ulja identifikovane sa procentualnom zastupljeničću $\geq 5\%$ (u makar jednom) uzorku- opservaciji dat je u Prilogu 6 (Slika 54b). Na Slici 54a prikazana je hijerarhijska struktura nastala po presecanju dendograma dobijenog nakon n-tog grupisanja (nakon postignutog zadovoljavajućeg stepena homogenosti unutar klastera predstavljenih opservacijama). Možemo konstatovati da se izborom komponenata- varijabli sa procentualnom zastupljeničću $\geq 5\%$, drastično smanjio broj grupa koje predstavljaju opservacije, tj. stepen sličnosti između grupa se povećao. Za razliku od prethodnog slučaja, gde su

²⁸ Radulović i Blagojević (2010) idu korak dalje u generalizaciji hipoteze, sa tvrdnjom da se na osnovu prinosa ulja može stići brz i jednostavan uvid u operativnost biosintetskih metaboličkih puteva više familija.

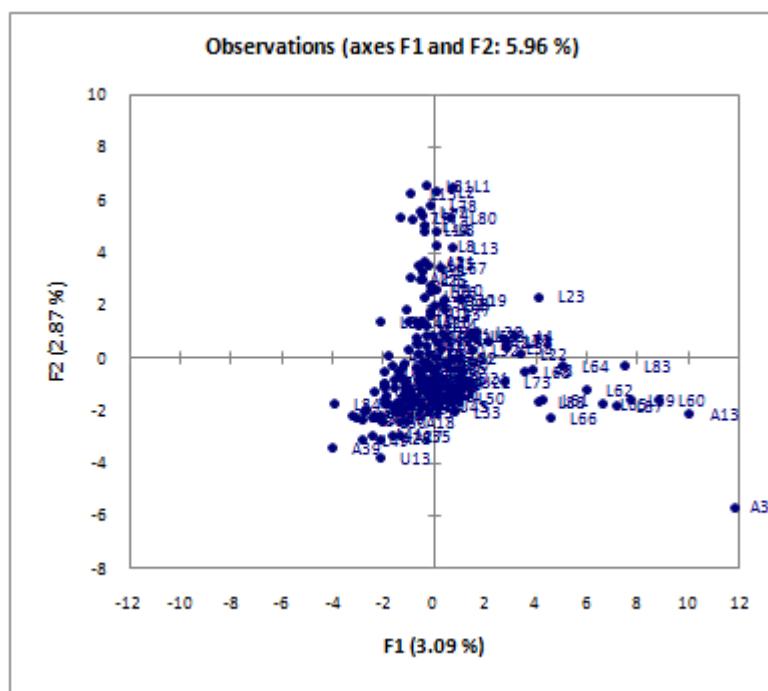


Slika 54a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava isparljivih komponenata detektovanih u odabranim uzorcima 180 etarskih ulja (opservacija). Za varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 5\%$ (identifikovanih u makar jednom od 180 uzorka- opservacija). Kriterijum za razvoj klastera (grupisanje) - Vardov metod; kriterijum procene stepena različitosti grupa - Euklidova udaljenost (interval 0-781). Izdvojeno je 7 grupa ulja: C1-C7. **C1:** L1, L2, L3, A26, L43; **C2:** L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L11, L12, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L19, L20, L24, L25, L26, L28, U1, U4, U18, U23, U24, U28, U30, U36, U34, U45, C1, A2, A5, A10, A14, A20, A21, A24, A30, A31, A34, L35, L39, L40, L42, L52, L67, L68, L72, L74, L76, L77, L78, L80, L81, L82, L89; **C3:** L21, L27, L30, A1, L31, L32, U2, U3, U5, U6, U7, U8, U9, U10, U11, U12, U14, U15, U16, U17, U19, U20, U21, U22, U25, U26, U27, U29, U31, U32, U33, U34, U35, U37, U38, U39, U40, U41, U42, U44, U46, C2, C3, A4, A6, A7, A8, A9, A11, A12, A15, A16, A17, A18, A19, A22, A23, A25, A27, A28, A29, A32, A33, A35, A36, A37, A38, A39, A40, A41, A42, L34, L36, L37, L38, L44, L45, L46, L47, L48, L49, L50, L51, L53, L54, L55, L56, L57, L58, L69, L70, L71, L73, L75, L79, L84, L85, L86; **C4:** L22, L23, A13, L59, L60, L61, L62, L63, L64, L65, L66, L83, L87, L88; **C5:** L29; **C6:** U13, L33, L41; **C7:** A3.

izdvojene 34 grupe ulja (varijable $\geq 1\%$), aktuelna analiza izdvaja svega sedam grupa. U okviru izdvojenih grupa, C2 i C4 grupe imaju najveći stepen homogenosti (831,504 i 846,304, respektivno; monotipske grupe C5 i C7 se ne uzimaju u obzir). Najveći stepen homogenosti (sličnosti) između grupa može da se objasni uporedivim sadržajem β -kariofilena, i povećanim ili dominantnim prisustvom monoterpeneskih komponenata. Razlika koja postoji u okviru izdvojenih grupa ne može se pripisati aktuelnoj taksonomskoj klasifikaciji vrsta na familije, odnosno ne može se uočiti postojanje jake genetske podloge koja bi bila odgovorna za produkciju/dominaciju samo jedne (ili nekoliko) klase isparljivih sekundarnih metabolita koji bi mogli da posluže kao obeležje pripadnosti taksonomskim kategorijama višeg ranga. Ipak, dobijeni podaci (smanjenje broja, a povećanje obima grupa) mogli bi da daju jednak vrednu vrstu informacije, tj. da ukažu na specifičnost isparljivih metabolita koje produkuju vrste u okviru taksonomskih kategorija nižih od nivoa subfamilije ili tribusa. Na žalost, široko geografsko područje koje je ušlo u obzir prilikom odabira opservacija, ali i nedovoljno detaljna upućenost (ili nenavođenje) u podatake koji daju opis staništa, informaciju o geološkoj podlozi, nadmorskoj visini, ili precizno navode lokalitet, predstavlja (kako se ispostavilo) bitan nedostatak pri zaključivanju. Ako zanemarimo činjenicu da su opservacije (L33 i L41) koje prezentuju familiju Lamiaceae, subfam. NEPETOIDEAE, tribus ELSHOLTZIEAE malobrojne, publikovani radovi o isparljivoj hemiji rodova tribusa ELSHOLTZIEAE (*Perilla*, *Elsholtzia* i *Mosla*) osim elšolcija-ketona i dehidroelšolcija-ketona navode i srodne furanske derivate za koje se pretpostavlja da nastaju iz geraniala (perilen, egoma-keton, izoegoma-keton, perila-keton), odnosno nerala (α -naginaten, α -nagina-keton, elšolcija-keton, šizofuran). Pomenuti furanski derivati navode se kao

dominantne komponente u okviru tribusa ELSHOLTZIEAE, dok se izuzetno retko i u malom procentu (perilen, $\leq 0,1\%$) javljaju u svega dve vrste vrste familije Lamiaceae *Sideritis ozturkii* (Kirimer et al., 2001) i *Thymus fedtschenkoi* var. *handelii* (Basher et al., 2002), tako da ih možda možemo smatrati jedinjenjima od hemotaksonomskog značaja za razlikovanje tribusa ELSHOLTZIEAE od ostalih tribusa subfamilije NEPETOIDEAE.

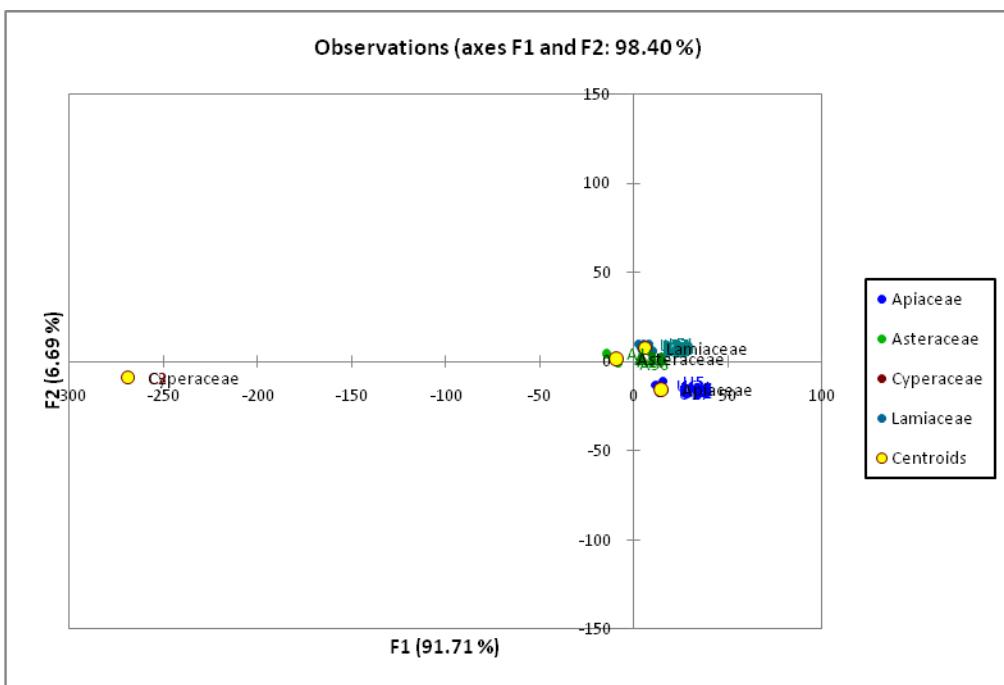
Rezultat PCA analize kada se primene identične (originalne) varijable prikazan je na Slici 55. Dobijeni rezultati uporedivi su sa rezultatima AHC analize. PCA faktorska ravan objašnjava 5,96% od ukupne varijabilnosti komponenata prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 3,09%, dok osa F2 objašnjava 2,87% ukupne varijanse (varijabilnosti). Varijable koje doprinose objašnjenuju faktora F1 su: trikozan, heptakozan, heksahidrofarnezilaceton, *trans*-fitol, hentakozan, fenilacetaldhehid, palmitinska kiselina, linolenska kiselina, terpinen-4-ol, tetrakozan, α -tujen, α -terpinen, α -pinen, kamfen, trikozan (vrednosti \cos^2 za date varijable 0,418, 0,374, 0,326, 0,295, 0,216, 0,21, 0,189, 0,145, 0,114, 0,112, 0,096, 0,09 i 0,08, respektivno), a faktor F2 objašnjavaju δ -kadinen, T-muurolol, α -kadinol, β -elemen, epi-bicikloseskifelandren, manoil-oksid, α -kopaen, leden, α -eudezmol, eremofilen, sklaren i *p*-cimen (0,346, 0,283, 0,275, 0,195, 0,179, 0,169, 0,157, 0,152, 0,132, 0,081, 0,074 i 0,069, respektivno). Komponente ujedno objašnjavaju razliku koja se može uočiti na 2D grafiku između grupa ulja. Jedna od grupa predstavljena je skupom opservacija A3 (najviše izdvojena) i L22, L23, A13, L59-L66, L83, L87 i L88. Ovaj skup karakteriše relativno visok sadržaj varijabli koje doprinose objašnjenuju faktora F1 (prethodno pomenute). Sa dijagrama se mogu uočiti još najmanje dve grupe ulja, ali razlike između njih su nedovoljno izražene da bi se izvršila zadovoljavajuća diferencijacija.



Slika 55. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za originalne varijable primeni procentualna zastupljenost komponenata $\geq 5\%$ identifikovanih u makar jednom od 180 uzoraka etarskih ulja - opservacija. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenju 3,09%, a osa F2 2,87% ukupne varianse.

Diskriminaciona analiza (DA) primenjena na modelu koji za kvantitativne varijable koristi komponente ulja identifikovane u relativnom procentu $\geq 5\%$ u ma kom od 180 uzoraka (opservacija) i kvalitativne (pripadnost familiji) varijable ne daje zadovoljavajuću diskriminaciju opservacija. Slika 56 daje prikaz zavisnosti opservacija od faktora F1

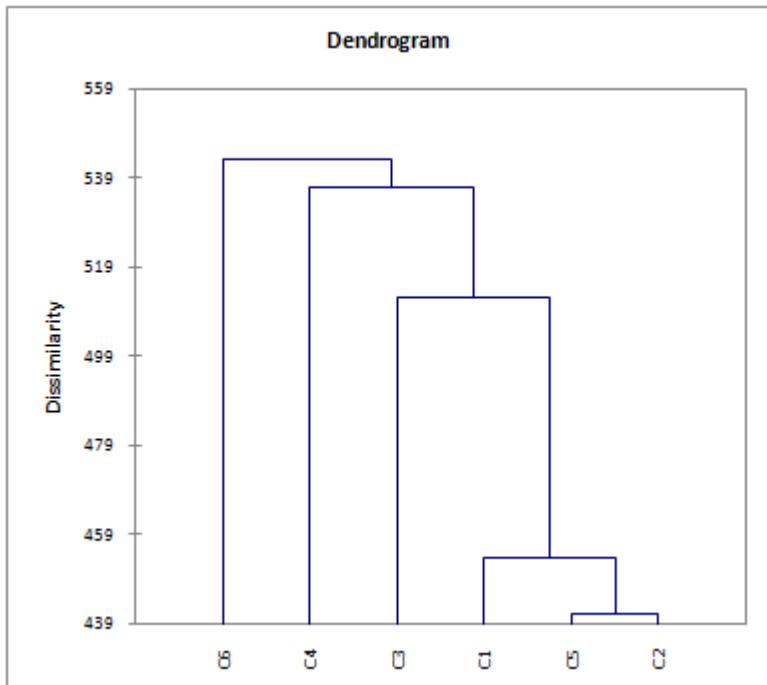
i F2 (faktori na osama F1 i F2 ekstrahovani su iz originalnih varijabli). Uspešnost predikcije postavljenog modela bila je 25,56%, tj. klasifikacija u okviru zadatih kvalitativnih varijabli odgovara taksonomskoj klasifikaciji na familije jedino za slučaj Apiaceae (46 od 180 opservacija), odnosno da informacije (komponente ulja $\geq 5\%$) korišćene u svrhu razlikovanja opservacija na osnovu poznatih kvalitativnih (opisnih- pripadnost familiji) varijabli nisu od značaja.



Slika 56. Grafički prikaz distribucije opservacija – odabranih taksona u DA analizi dobijen primenom kvantitativnih (originalnih) varijabli (procentualna zastupljenost komponenata $\geq 5\%$ identifikovanih u makar jednom od 180 uzoraka etarskih ulja) i kvalitativnih varijabli (dobijenih klasifikacijom svake od primenjenih opservacija u adekvatnu taksonomsку kategoriju tipa familije). Osa F1 doprinosi objašnjenju 91,71%, a osa F2 6,69% ukupne varijanse (faktori F1 i F2 ekstrahovani su iz originalnih varijabli).

4.2.1.4. Komponente identifikovane u uljima sa relativnim procentom ≥ 10

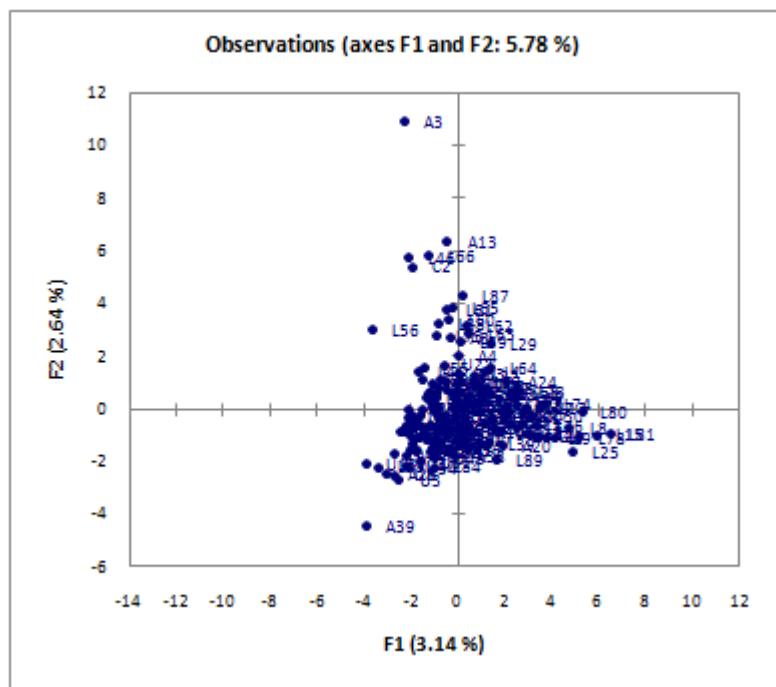
Dendrogram (AHC analiza) za slučaj kada se za varijable uzima zastupljenost komponenata identifikovanih sa procentualnom zastupljenošću $\geq 10\%$ (u makar jednom) uzorku- opservaciji dat je u Prilogu 6 (Slika 57b). Na Slici 57a prikazana je hijerarhijska struktura nastala po presecanju dendograma dobijenog nakon n-tog grupisanja. Izborom komponenata sa procentualnom zastupljenošću $\geq 10\%$ za varijable, broj grupa koje predstavljaju opservacije se smanjio u odnosu na predhodni slučaj za jedan, ali je došlo i do preraspodele u sklopu svake od pređašnje uočenih grupa. Redukcijom broja varijabli informacije koje su bile od značaja pri prethodnim klasifikacijama smo izgubili, međutim iako se stepen sličnosti između grupa povećao (Euklidovo rastojanje smanjilo), nije došlo do pregrupisavanja u skladu sa taksonomskim kategorijama na nivou višem od ranga familije. Interesantno, za familiju Lamiaceae na dendogramu (Slika 57a) do izražaja dolazi podela unutar klastera C1 i C2 gde možemo da konstatujemo jasnu podelu u okviru subfamilija NEPETOIDAE i LAMIOIDEAE na bazi isparljivih profila etarskih ulja. Ovaj slučaj je izražen je samo ukoliko uzmamo u obzir varijable koje su po procentualnoj zastupljenosti veće od 10% (i zanemarimo već primećenu hemotipifikaciju u okviru vrsta roda *Stachys*, subfamilija LAMIOIDEAE). Interesantno je napomenuti da sa ovim tipom varijabli dolazi do odvajanja vrste roda *Nepeta* u vidu monotipskog klastera C6(najveće Euklidovo rastojanje, 543), a komponente koje su „zaslužne“ za postavljanje pomenute vrste na nivo zasebne grupe



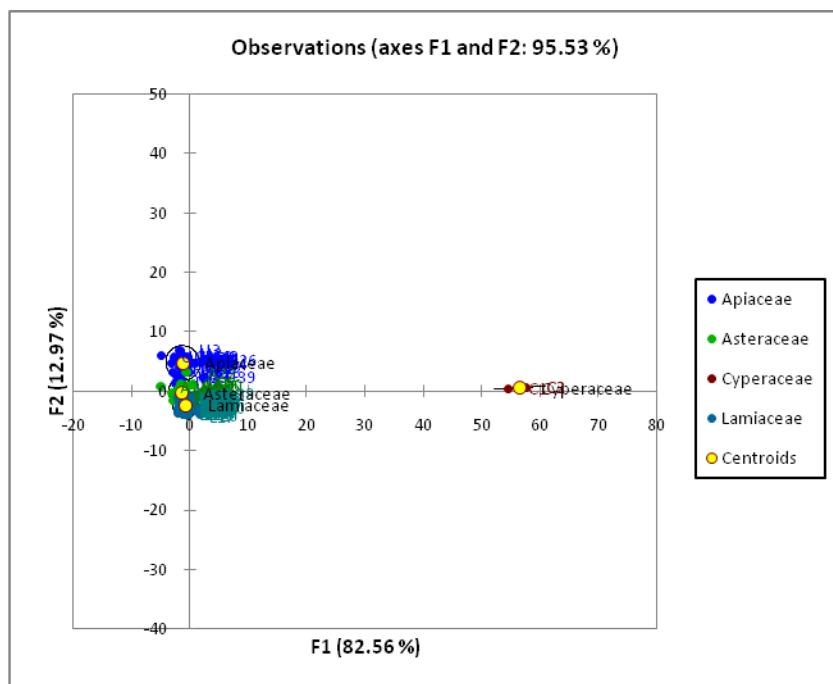
Slika 57. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava isparljivih komponenata detektovanih u odabranim uzorcima 180 etarskih ulja (opservacija). Za varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 10\%$ (identifikovanih u makar jednom od 180 uzorka- opservacija). Kriterijum za razvoj klastera (grupisanje) - Vardov metod; kriterijum procene stepena različitosti grupa - Euklidova udaljenost (interval 0-543). Izdvojeno je 6 grupa ulja:
C1: L1, L2, L3, L21, L30, A1, L31, U3, U4, U5, U6, U7, U8, U9, U10, U11, U12, U13, U14, U15, U16, U17, U19, U20, U25, U27, U29, U31, U32, U33, U34, U35, U38, U39, U40, U41, U42, U43, U44, U45, U46, C3, A4, A8, A9, A12, A15, A16, A18, A19, A22, A23, A25, A26, A27, A28, A29, A32, A33, A35, A36, A37, A38, A39, A40, A41, A42, L33, L34, L36, L37, L38, L39, L41, L43, L44, L45, L47, L48, L49, L51, L53, L54, L55, L57, L69, L73, L84, L86;
C2: L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L11, L12, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L19, L20, L22, L23, L24, L25, L26, L27, L28, L32, U1, U2, U18, U21, U22, U23, U24, U26, U28, U30, U36, U37, C1, A2, A5, A6, A7, A10, A11, A13, A14, A17, A20, A21, A24, A30, A31, A34, A35, L40, L42, L50, L52, L58, L59, L60, L61, L62, L63, L64, L65, L66, L67, L68, L69, L70, L71, L72, L74, L75, L76, L77, L78, L79, L80, L81, L82, L83, L85, L87, L88, L89; **C3:** L29; **C4:** C2, L46; **C5:** A3; **C6:** L56.

su za rod *Nepeta* poznati taksonomski markeri- (diasteroizomerni) nepetalaktoni. Što se tiče familije Apiaceae, u okviru grupe C1 izdvajaju se klasteri sa najmanjim Euklidovim rastojanjem za uzorke U3, U31, U7 i U34, i za uzorke U40, U27, U42 i U5 (Tabela 5). Rezultati molekularne filogenetske analize cpDNA restrikcionih mesta i *rps16* intronskih sekvenci ukazuju na blisku (sestrinsku) vezu između tribusa Caucaliedeae, Scandiceae i Tordilieae (Lee i Downie, 2000), a deluje da navedene veze mogu biti sagledane i na osnovu profila isparljivih sekundarnih metabolita unutar izdvojenih podgrupa.

Rezultat PCA analize za slučaj kada su kao originalne varijable korišćene komponente sa zastupljeniču $\geq 10\%$, prikazan je na Slici 58. PCA faktorska ravan objašnjava 5,78% od ukupne varijabilnosti komponenata prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 3,14%, dok osa F2 objašnjava 2,64% ukupne varijanse (varijabilnosti). Varijable koje doprinose objašnjenujenu faktora F1 su: δ -kadinen, τ -muurolol, β - kariofilen, α -kopaen, α -kadinol, β -elemen, leden, kariofilen-oksid, manoil-oksid, p-cimen, spatulenol (0,437, 0,307, 0,297, 0,24, 0,237, 0,21, 0,155, 0,155, 0,132, 0,101, 0,09, respektivno), a faktor F2 objašnjavaju *cis*-3-heksen-1-ol, pentakozan, terpinen-4-ol, α -pinen, sabinen, (0,399, 0,193, 0,15, 0,1, 0,096, respektivno). Kako je F1 i F2 osom objašnjeno svega 5,78 % od ukupne varijabilnosti (ujedno ose koje pružaju maksimum informacija), ne iznenađuje mali stepen diferencijacije između opservacija prikazanih na Slici 58 u odnosu na svojstvo (varijable koje objašnjavaju faktore).



Slika 58. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za originalne varijable primeni procentualna zastupljenost komponenata $\geq 10\%$ identifikovanih u makar jednom od 180 uzoraka etarskih ulja - opservacija. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenju 3,14%, a osa F2 2,64% ukupne varianse.



Slika 59. Grafički prikaz distribucije opservacija – odabranih taksona u DA analizi dobijen primenom kvantitativnih (originalnih) varijabli (procentualna zastupljenost komponenata $\geq 10\%$ identifikovanih u makar jednom od 180 uzoraka etarskih ulja) i kvalitativnih varijabli (dobijenih klasifikacijom svake od primenjenih opservacija u adekvatnu taksonomsku kategoriju tipa familije). Osa F1 doprinosi objašnjenju 82,56%, a osa F2 12,97% ukupne varijanse (faktori F1 i F2 ekstrahovani su iz originalnih varijabli).

Uspešnost predikcije postavljenog modela diskriminacione analize (DA) primenjene na kvantitativne (komponente $\geq 10\%$ u ma kom od odabranog seta uzoraka- opservacija) i kvalitativne (pripadnost familiji) varijable bila je 25,56%, tj. klasifikacija u okviru zadatih kvalitativnih varijabli odgovara kvalitativnoj jedino za slučaj familije Apiaceae (46 od 180 opservacija). Slika 59 daje prikaz zavisnosti opservacija od faktora F1 i F2 (faktori na osama F1 i F2 ekstrahovani su iz originalnih varijabli), odnosno da informacije (komponente ulja $\geq 10\%$) korišćene u svrhu pravljenja razlike između opservacija na osnovu poznatih kvalitativnih (opisnih) varijabli kada se porede kategorije ranga odabralih familija nisu od značaja.

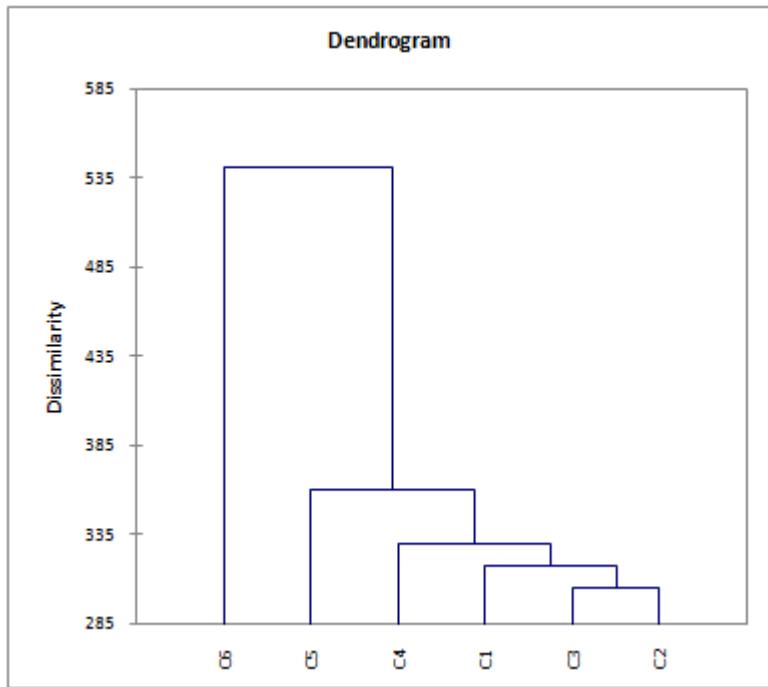
4.2.1.5. Komponente identifikovane u uljima sa relativnim procentom ≥ 20

Grafički prikaz AHC analize (Prilog 6, Slika 60b) sa komponentama identifikovanim $\geq 20\%$ odabranim za varijable dat je na Slici 60a. Tumačenjem dendograma ne dobijamo informacije koje bi bile od koristi za razlikovanje kategorija ranga familija. Značajna informacija sa taksonomskom pozadinom je što i pored nastalog pregrupisavanja (u skladu sa redukovanim brojem varijabli), postoji tendencija za razlikovanje tribusa SATUREIEAE (izuzev vrste roda *Acinos* uzete u obzir prilikom formiranja baze za statističku obradu koju ne odlikuje visok prinos etarskog ulja, 0,05%), subfamilije NEPETOIDAE na bazi isparljivih profila etarskih ulja i sadržaja etarskog ulja. Naime, sve vrste tribusa SATUREIEAE uzete za (aktuelne) opservacije, grupisale su se pod klasterom C2 (L34, L39, L43, L49, L51, L53, L54, L55, L57), i sadrže izraženu (oksigenovanu) monoterpensku komponentu (uz u većini slučajeva naglašenu dominaciju skeleta tipa *p*-mentana: L34, L49, L51, L53, L54, L55, L57). Zajednička karakteristika svih navedenih opservacija je visok prinos etarskog ulja (0,35-4,2, Tabela 5), što ponovo ukazuje na prethodno uočenu i pomenutu hipotezu „prinos-sastav“ (za slučaj taksona familije Lamiaceae bogatih etarskim uljem, za varijable uzimane komponente identifikovane sa relativnim procentom ≥ 1). U okviru tribusa SATUREIEAE na bazi profila etarskih ulja možemo uvesti sledeću generalizaciju: visok prinos etarskog ulja \rightarrow izražena oksigenovana (*p*-mentanska?) monoterpenska frakcija. Iako poznat po predstavnicima koji su mahom bogati etarskim uljem, u okviru tribusa postoje i izuzetci- taksoni (često u okviru istog roda, npr. *Acinos* i *Micromeria*, imamo oba slučaja) koji se ne odlikuju visokim sadržajem ulja. Da bi testirali postavljenu hipotezu, na osnovu literaturne pretrage²⁹ odabранo je još taksona tribusa SATUREIEAE bogatih/siromašnih uljem (Slavkovska et al., 2005; Kaya et al., 1999a; 1999b; 1999c). U većini slučajeva uočena je pomenuta pravilnost, tj. da se kod visokog prinsa ulja očekuje i dominantna oksigenovana monoterpenska frakcija. U uljem siromašnim predstavnicima tribusa dominira uglavnom seskviterpenska frakcija.

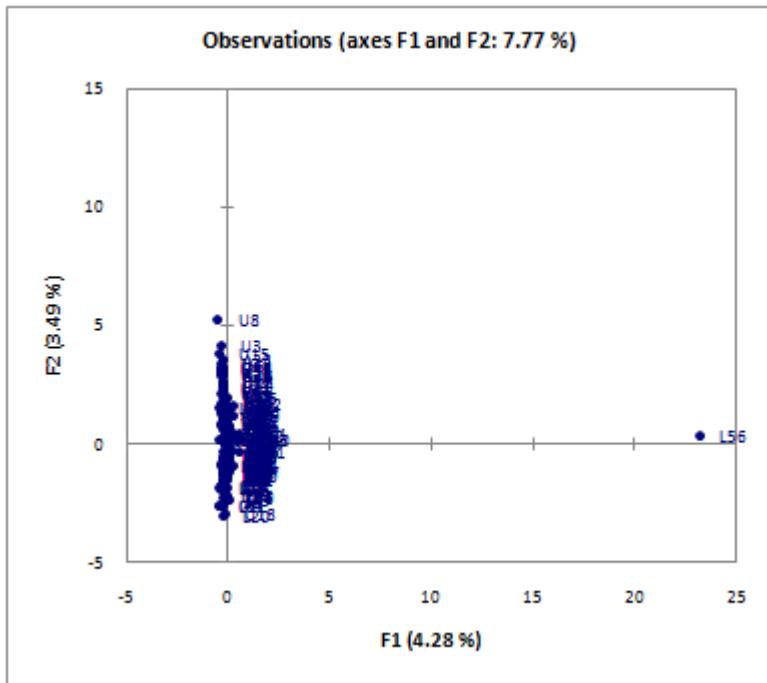
Rezultat PCA statističke analize za date varijable, prikazan je na Slici 61. PCA faktorska ravan objašnjava 7,77% od ukupne varijabilnosti komponenata prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 4,28%, dok osa F2 objašnjava 3,49% ukupne varijabilnosti. Varijable koje najviše doprinose objašnjenju faktora F1 su 4α,7α,7αβ/4α,7α,7αβ/4αβ,7α,7αβ-nepetalakton (sa vrednostima za $\cos^2 0,99$), a varijable koje doprinose objašnjenju faktora F2 su α-pinien, limonen, sabinen i mircen (0,32, 0,3, 0,261 i 0,237, respektivno). Na 2D prikazu (Slika 61) uočavamo da su opservacije uglavnom skoncentrisane oko ose F2, osim opservacije L56, čiju varijabilnost u potpunosti pripisujemo identifikovanim nepetalaktonima.

Diskriminaciona analiza (DA), primenjena na odabrane kvantitativne i kvalitativne (pripadnost familiji) varijable sa uvedenom aproksimacijom koja se odnosi na redukciju broja komponenata (varijabli), ne ide u prilog primene isparljivih sekundarnih metabolita kao stabilnih karaktera koji bi bili od koristi za klasifikaciju i određivanje pripadnosti na nivou posmatranih familija. Slika 62 daje prikaz zavisnosti opservacija od faktora F1 i F2 (faktori na osama F1 i F2 ekstrahovani su iz originalnih varijabli). Uspešnost predikcije postavljenog modela bila je 25,56%, tj. klasifikacija u okviru zadatih kvalitativnih varijabli odgovara taksonomskoj jedino za slučaj familije Apiaceae (46 od 180 opservacija).

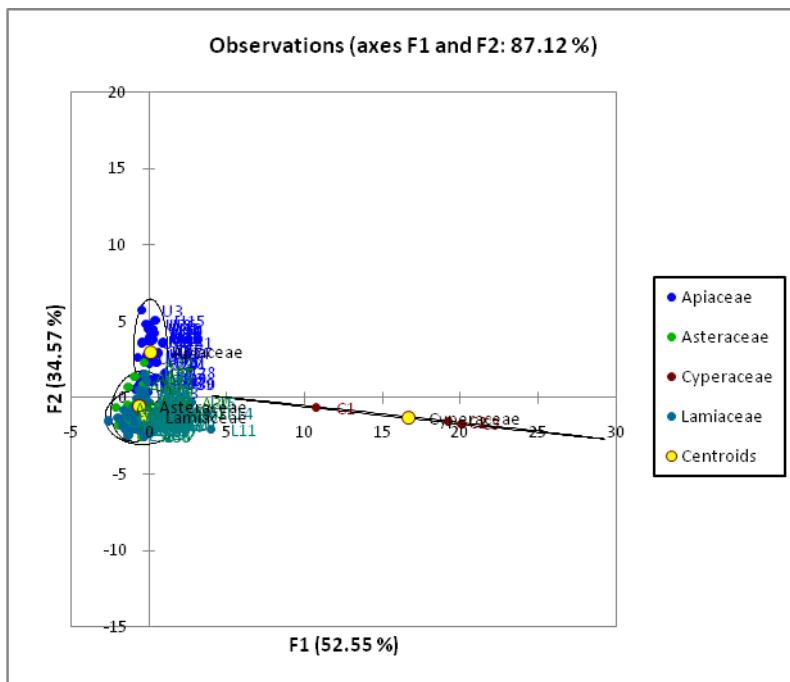
²⁹ Limitirajući faktor je bio broj publikovanih radova o hemijskom sastavu etarskih ulja predstavnika tribusa SATUREIEAE siromašnih uljem



Slika 60a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava isparljivih komponenata detektovanih u odabranim uzorcima 180 etarskih ulja (opservacija). Za varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 20\%$ (identifikovanih u makar jednom od 180 uzorka- opservacija). Kriterijum za razvoj klastera (grupisanje) - Vardov metod; kriterijum procene stepena različitosti grupa - Euklidova udaljenost (interval 0-542). Izdvojeno je 6 grupa ulja: **C1**: L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L11, L12, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L19, L20, L22, L23, L24, L25, L26, L27, L28, L29, A1, L32, U1, U2, U17, U19, U21, U22, U23, U24, U26, U28, U30, U36, U37, C1, C2, A2, A4, A5, A6, A7, A8, A11, A13, A15, A17, A20, A21, A24, A30, A31, A34, A39, L33, L35, L38, L40, L41, L42, L45, L46, L47, L48, L50, L52, L58, L59, L60, L61, L62, L63, L64, L65, L66, L67, L68, L69, L70, L71, L72, L73, L74, L75, L76, L77, L78, L79, L80, L81, L82, L83, L84, L85, L86, L87, L88; **C2**: L21, U3, U4, U5, U6, U7, U8, U9, U10, U11, U12, U13, U14, U15, U20, U25, U27, U29, U31, U32, U33, U34, U35, U38, U39, U40, U41, U42, U43, U44, U45, U46, C3, A9, A10, A12, A19, A22, A23, A25, A28, A36, A38, L34, L37, L39, L43, L44, L49, L51, L53, L54, L55, L57, L89; **C3**: L30, L31, U16, A14, A16, A18, A26, A27, A29, A32, A33, A35, A37, A40, A41, A42, L36; **C4**: U18; **C5**: A3; **C6**: L56.



Slika 61. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za originalne varijable primeni procentualna zastupljenost komponenata $\geq 20\%$ identifikovanih u makar jednom od 180 uzoraka etarskih ulja - opservacija. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenuj 4,28%, a osa F2 3,94% ukupne varijanse.



Slika 62. Grafički prikaz distribucije opservacija – odabranih taksona u DA analizi dobijen primenom kvantitativnih (originalnih) varijabli (procentualna zastupljenost komponenata $\geq 20\%$ identifikovanih u makar jednom od 180 uzoraka etarskih ulja) i kvalitativnih varijabli (dobijenih klasifikacijom svake od primenjenih opservacija u adekvatnu taksonomsku kategoriju tipa familije). Osa F1 doprinosi objašnjenuj 52,55%, a osa F2 34,57% ukupne varijanse (faktori F1 i F2 ekstrahovani su iz originalnih varijabli).

4.2.2. Statistička analiza reklassifikovanih komponenata ulja - transformisane varijable

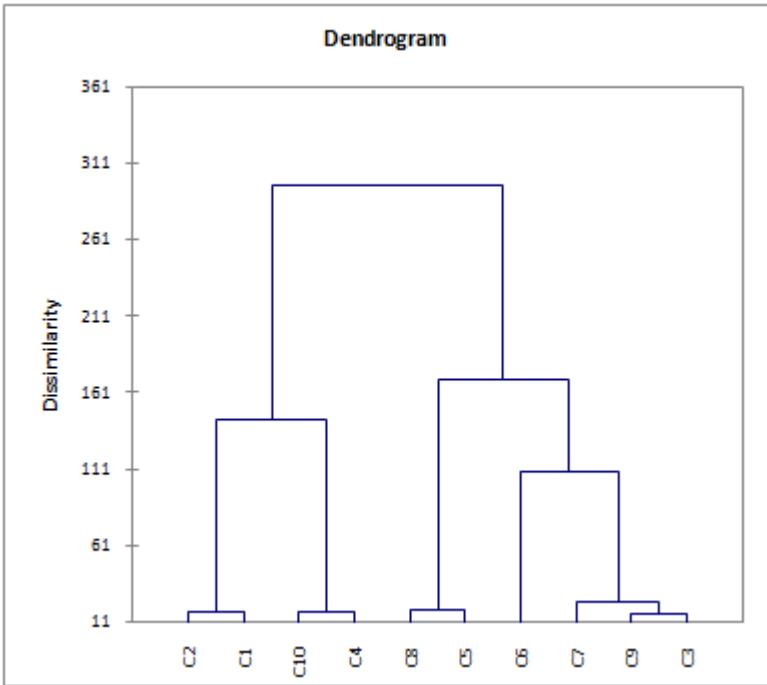
Na značaj statističke analize koja za varijable ima isparljive komponente sistematizovane u zavisnosti od pripadnosti tipu/klasi ukazali su Radulović et al. (2007a,b), što je već i istaknuto u eksperimentalnoj sekciji. U nastojanju da se pronađe sistem koji bi ukazao na vezu između taksonomske klasifikacije (bilo kog ranga) i profila isparljivih metabolita pribeglo se svođenju originalnih varijabli na manji broj transformisanih u skladu sa usvojenim klasifikacijama: 1) prema najopštijem tipu metabolizma, 2) zastupljenosti podklasa izvedenih iz najopštijeg metabolizma, 3) zastupljenosti mono- ili seskviterpenskih skeletnih tipova, 4) prema stepenu oksigenacije u okviru najzastupljenijeg skeletnog tipa. Redukcija varijabli izvršena je sumiranjem procenata isparljivih komponenata identifikovanih u uzorcima etarskih ulja (opservacije) u zavisnosti od pripadnosti „reprezentativnim“ (pod)klasama (transformisane varijable).

4.2.2.1. Komponente ulja klasifikovane prema najopštijem tipu sekundarnog metabolizma

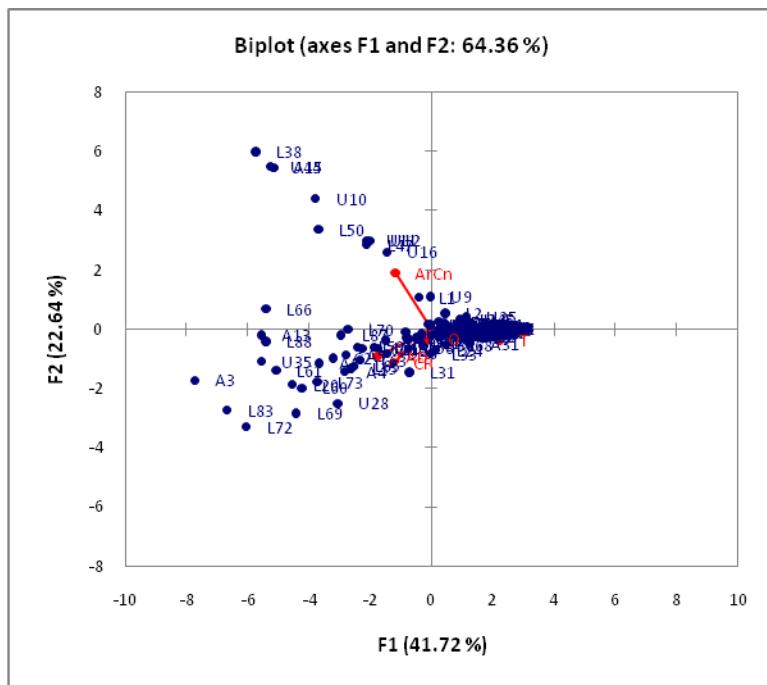
Izvršena je najopštija moguća sistematizacija klase isparljivih metabolita shodno pripadnosti metaboličkom putu kojim se biosintetišu: klasa terpenoida- T, klasa metabolita nastala iz karotenoida (transformacijom)- CR, klasa metabolita koji vode poreklo iz šikimatnog metabolizma- ArC_n, klasa masnih kiselina i derivati masnih kiselina- FAD i jedinjenja koja strukturom nisu mogla da se povežu sa ma kojim od prethodno ponuđenih kriterijuma klasifikacije- O. Primenjene transformisane varijable u AHC analizi za rezultat daju podelu na deset grupa ulja: C1-C10. Između opservacija koje čine grupu C2 je najmanji stepen varijabilnosti u okviru grupe(a) i iznosi svega 13,58. Izdvojene C1, C2, C4 i C10 grupe ulja imale su uporediv sadržaj terpenoida kao glavnih metabolita (79,8-94,1%). Većina opservacija pripada navedenim grupama. Grupi C1 pripadaju mahom vrste familije Lamiaceae, subfam. Lamioideae, ali i predstavnici familija Apiaceae i Asteraceae (ne razlikuju se ni po pripadnosti uže definisanoj taksonomskoj kategoriji, odnosno užoj geografskoj regiji, odnosno tipu staništa). C2 grupi pripadaju uglavnom vrste familije Lamiaceae, subfamilije Nepetoideae, ali i predstavnici familija Apiaceae i Asteraceae (ne razlikuju se ni po pripadnosti uže definisanoj taksonomskoj kategoriji, odnosno užoj geografskoj regiji, odnosno tipu staništa). Grupe C5 i C8 karakterišu terpenoidi i fenilpropanoidi kao glavni tipovi isparljivih metabolita, C6 terpenoidi i karotenoidi, a grupe C7, C9 i C3 karakteriše produkcija uglavnom terpenoida i derivata masnih kiselina. Podela na grupe nije specifična, i ne odnosi se isključivo na određenu taksonomsku kategoriju tipa familije. Grafički prikaz AHC analize za slučaj a) transformisanih varijabli dat je na Slici 63a (za više informacija pogledati videti legendu).

PCA analiza za transformisane varijable, prikazana je na Slici 64. PCA faktorska ravan objašnjava 64,36% od ukupne varijabilnosti komponenata prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 41,72%, dok osa F2 objašnjava 22,64% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje za ovaj slučaj najviše doprinose objašnjenju faktora F1 su FAD i T (sa vrednostima za \cos^2 0,585 i 0,937, respektivno), a varijabla koja doprinosi objašnjenju faktora F2 je ArC_n (0,681). Sa grafika se uočava da na osnovu odabranih varijabli ne postoji valjano razdvajanje. Izdvojene opservacije odgovaraju opservacijama koje je već izdvojila klaster analiza (Slika 63, grupe C8-C3), ali i u ovom slučaju izostaje interpretacija koja bi potvrdila vezu između produkcije klas(e)a isparljivih metabolita i pripadnosti taksonomskoj kategoriji.

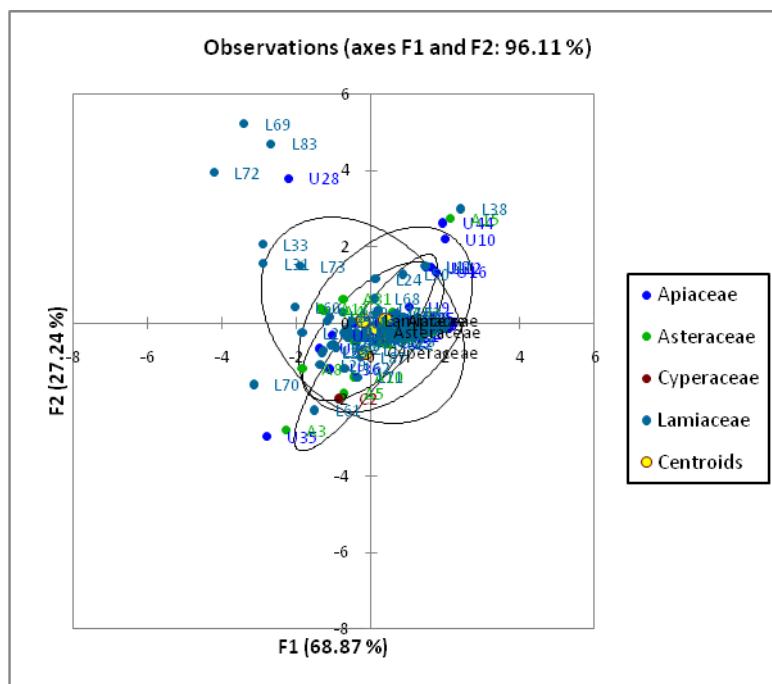
Diskriminaciona analiza ne daje vezu između isparljivih metabolita klasifikovanih prema najopštijem tipu (sekundarnog) metabolizma u opservacijama sa taksonomskom podelom na familije. Uspešnost predikcije postavljenog modela bila je 25,56%, tj. klasifikacija u okviru zadatih kvalitativnih varijabli odgovara taksonomskoj jedino za slučaj familije Apiaceae (46 od 180 opservacija), tj. imputi (transformisane varijable) korišćeni u svrhu pravljenja razlike između opservacija na osnovu poznatih kvalitativnih (opisnih) varijabli nisu od značaja.



Slika 63a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava 180 uzoraka etarskih ulja (opbservacija). Klase jedinjenja identifikovanih u uzorcima etarskih ulja slede najopštiji metabolički put (pet transformisanih varijabli: T- terpenoidi, CR- karotenoidi, ArC_n- metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta, FAD- masne kiseline i derivati masnih kiselina, O- neklasifikovani metaboliti). Primenjen Vardov metod kao kriterijum za grupisanje i Euklidova udaljenost kao kriterijum procene stepena različitosti grupa: interval 0-297. Izdvojeno 10 grupa ulja. **C1 (65):** L1, L2, L3, L4, L5, L6, , L7, L8, L9, L10, L11, L12, L13, L14, L15, L16, L19, L22, L23, L24, L26, L27, L28, L29, A1, U1, U6, U7, U9, U14, U18, U23, U24, U25, U26, U27, U30, U36, U37, U38, U39, U45, C3, A11, A17, A18, A19, A23, A30, A35, A37, A40, A42, L40, L42, L45, L46, L52, L58, L64, L67, L68, L74, L75, L76, L80, L81; **C2 (75):** L15, L17, L18, L21, L25, L30, L32, U2, U3, U4, U5, U8, U13, U15, U17, U19, U20, U21, U22, U29, U31, U32, U33, U34, U40, U41, U42, U43, C1, A2, A6, A7, A9, A12, A14, A16, A20, A21, A22, A24, A25, A26, A27, A28, A29, A32, A33, A34, A36, A38, A39, A40, A41, L34, L36, L37, L39, L41, L43, L44, L48, L49, L51, L53, L54, L55, L56, L57, L77, L78, L79, L82, L84, L86, L89; **C3 (9):** L20, A4, A8, A13, L35, L60, L66, L73, L88; **C4 (2):** L31, A31; **C5 (6):** U10, U11, U12, U16, L47, L50; **C6 (4):** U28, L69, L72, L83; **C7 (3):** U35, A3, L61; **C8 (3):** U44, A15, L38; **C9 (12):** U46, C2, A5, A10, L59, L62, L63, L65, L70, L71, L85, L87; **C10 (1):** L33.



Slika 64. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za transformisane varijable primeni zastupljenost komponenata identifikovanih u 180 uzoraka etarskih ulja (opservacija) klasifikovanih prema pripadnosti najopštijem tipu metabolizma kojim se biosintetišu. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenju 41,72%, a osa F2 22,64% ukupne varijanse.



Slika 65. Grafički prikaz distribucije opservacija – odabralih taksona u DA analizi dobijen primenom kvantitativnih varijabli (transformisanih) i kvalitativnih varijabli (dobijenih klasifikacijom svake od primenjenih opservacija u adekvatnu taksonomsku kategoriju tipa familije). Osa F1 doprinosi objašnjenju 68,87%, a osa F2 27,24% ukupne varijanse (faktori F1 i F2 ekstrahovani su iz transformisanih varijabli).

4.2.2.2. Komponente ulja klasifikovane prema tipu sekundarnih metabolita

Klasa terpenoida predstavljena je hemiterpenoidima- HT, monoterpenskim ugljovodonicima- MH, oksigenovanim monoterpenima- MO, seskviterpenskim ugljovodonicima- SH, oksigenovanim seskviterpenima- SO, diterpenskim ugljovodonicima- DH, oksigenovanim diterpenima- DO, triterpenoidima- TT, klasa metabolita nastala iz karotenoida- CR, klasa metabolita koji vode poreklo iz šikimatnog metabolizma- ArC_n, masne kiseline i derivati masnih kiselina- FAD, - GL, acetileni- ACT, alkamidi- ALK, i identifikovana jedinjenja koja strukturom nisu mogla da se povežu sa m kojim od prethodno ponuđenih kriterijuma klasifikacije- O.

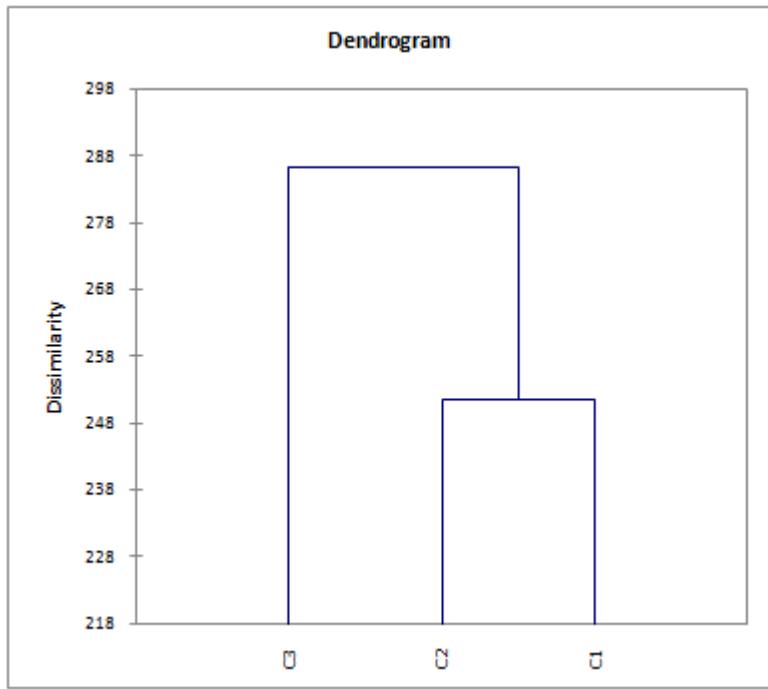
AHC analiza transformisanih varijabli dala je podelu na tri grupe ulja: C1-C3 (Slika 66a). Klasifikacija u okviru grupe izvršena je na osnovu zastupljenosti izvesnih (pod)klasa metabolita etarskih ulja, pa se grupa C1 razlikuje po dominaciji seskviterpenoida (SH i/ili SO), grupu C2 karakteriše prisustvo derivata masnih kiselina bilo da je reč o višim masnim kiselinama, njihovim estrima, ili o derivatima koji su nastali iz masnih kiselina u procesima enzimske ili hemijske transformacije (GL), a uz to može imati izraženu monoterpenoidnu ili seskviterpenoidnu komponentu. C1 ima najmanje izražen stepen varijacije u okviru grupe ulja koju predstavlja, što ne iznenađuje, obzirom da ovu grupu čine opservacije koje pripadaju rodu *Stachys*. Zajednička karakteristika svih klastera koji pripadaju grupi C3 je relativno visoka (u nekim slučajevima i dominantna) zastupljenost MH, MO i SH. U okviru ove klase nalaze se uglavnom biljne vrste koje pripadaju subfamiliji NEPETOIDEAE (izuzev predstavnika roda *Acinos*). Treba napomenuti da su se u okviru ove grupe našla svega tri predstavnika subfam. Lamioideae; za dve vrste L86 (*S. iberica*) i L84 (*S. glutinosa*) se povećana produkcija monoterpenoida (MH/MO) može smatrati izvesnom vrstom adaptivne karakteristike³⁰ na možda surovi(je)e klimatske uslove, a nije isključeno da je to slučaj i sa vrstom L21 (*S. plumosa*). Diferencijaciju na klastere u okviru izdvojenih grupa na osnovu klasa koje čine isparljivi metaboliti ne možemo povezati sa specifičnošću samo jedne familije, subfamilije (izuzev slučaja NEPETOIDEAE) ili tribusa, a ni sa karakteristikama klimatskih ili edafskih faktora geografski bliskih lokaliteta³¹. Očigledno je da se radi o kompleksnom uticaju niza faktora, i deluje teško, ako ne i nemoguće (budući da se radi o vrstama koje nisu odgajane pod kontrolisanim uslovima, već potiču iz prorodnih okruženja) odrediti dominantan uticaj jednog od njih.

PCA statistička analiza za transformisane varijable, prikazana je na Slici 67. PCA faktorska ravan objašnjava 26,09% od ukupne varijabilnosti komponenata prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 15,11%, dok osa F2 objašnjava 10,98% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje za ovaj slučaj najviše doprinose objašnjenju faktora F1 su FAD, DO, MH i TT (sa vrednostima za \cos^2 0,521, 0,454, 0,327 i 0,276, respektivno), a varijable koje doprinose objašnjenju faktora F2 su SO i SH (0,405 i 0,391, respektivno). Na Slici 67 dat je preklopjen prikaz opservacija i transformisanih varijabli skoncentrisanih oko faktora F1 i F2. Najveći doprinos faktoru F1 daju opservacije L60 i L65 (FAD/DO), dok najveći doprinos faktoru F2 daje opservacija A34 (SH/SO).

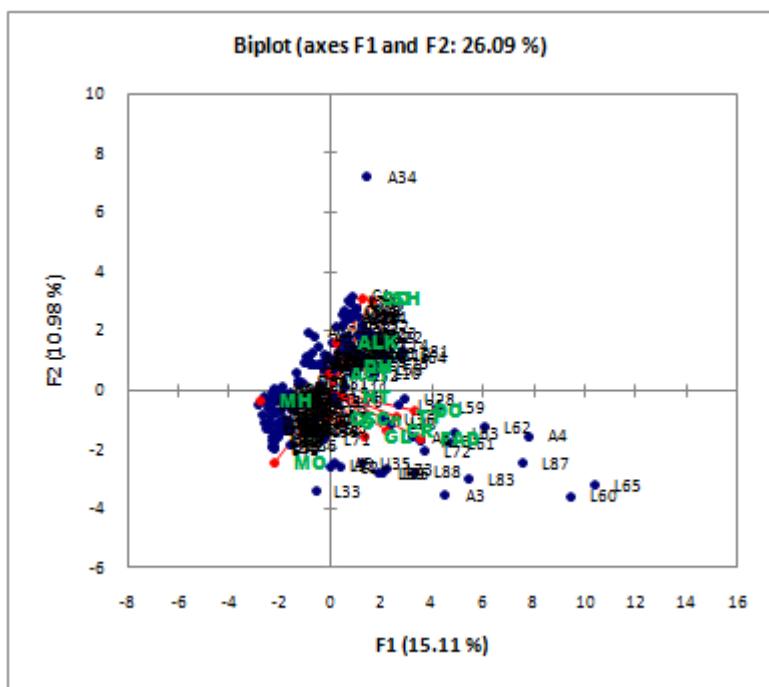
Diskriminaciona analiza (DA) primenjena na kvantitativne (transformisane) i kvalitativne (pripadnost familijama) varijable nije pokazala vezu između produkcije klasa isparljivih metabolita i taksonomske klasifikacije odabranih opservacija – 180 taksona odabranih da predstavljaju četiri familije razdela Magnoliophyta. Slika 68 daje prikaz zavisnosti opservacija od faktora F1 i F2 (faktori na osama F1 i F2 ekstrahovani su iz transformisanih varijabli). Uspešnost predikcije postavljenog modela bila je 25,56%, tj. klasifikacija u okviru zadatih kvalitativnih varijabli odgovara taksonomskoj jedino za slučaj familije Apiaceae (46 od 180 opservacija), odnosno da transformisane varijable nisu od značaja na taksonomskom rangu višem od familije.

³⁰ Poznato je da biljke usvajaju mehanizme kojima smanjuju transpiraciju, gubitak vode, ili pregrevanje biljne mase povećanom produkcijom jako isparljivih jedinjenja- npr. monoterpenoida.

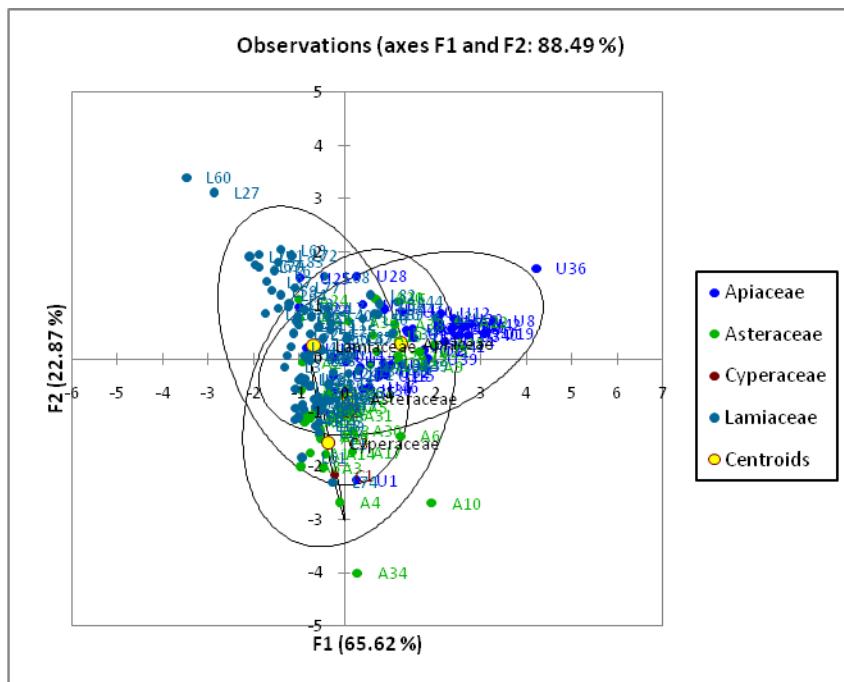
³¹ Ova konstatacija, se naravno ne odnosi na hemotipifikaciju, uočenu kod opservacija koje sadrže informacije o sastavu etarskih ulja istih vrsta, a zaposedaju različita životna staništa.



Slika 66a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava 180 uzoraka etarskih ulja (opservacija). Korišćeno petnaest transformisanih varijabli (HT- hemiterpenoidi, MH- monoterpenski ugljovodonici, MO- oksigenovani monoterpeni, SH- seskviterpenski ugljovodonici, SO- oksigenovani seskviterpeni, DH- diterpenski ugljovodonici, DO- oksigenovani diterpeni, TT- triterpeni, CR- karotenoidi, ArC_n- metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta, FAD- masne kiseline i derivati masnih kiselina, GL- „green leaf“ metaboliti, ACT- acetileni, ALK- alkanidi, O- ostali neklasifikovani metaboliti) identifikovanih u uzorcima 180 etarskih ulja - opservacija. Vardov metod primjenjen kao kriterijum za grupisanje, Euklidova udaljenost primenjena kao kriterijum procene stepena različitosti grupa (interval 0-286). Izdvojene 3 grupe ulja. **C1 (80)**: L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L11, L12, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L19, L22, L23, L24, L25, L26, L27, L28, L29, A1, L32, U1, U18, U21, U22, U23, U24, U25, U26, U30, U37, U46, C1, C3, A2, A6, A7, A10, A11, A14, A17, A19, A20, A21, A24, A30, A34, A36, A38, L39, L40, L42, L44, L52, L58, L59, L63, L64, L67, L68, L70, L74, L75, L76, L77, L78, L79, L80, L81, L82, L85, L89; **C2 (23)**: L20, U28, U35, U36, C2, A3, A4, A5, A8, A13, L35, L60, L61, L62, L65, L66, L69, L71, L72, L73, L83, L87, L88; **C3 (77)**: L21, L30, L31, U2, U3, U4, U5, U6, U7, U8, U9, U10, U11, U12, U13, U14, U15, U16, U17, U19, U20, U27, U29, U31, U32, U33, U34, U38, U39, U40, U41, U42, U43, U44, U45, A9, A12, A15, A16, A18, A22, A23, A25, A26, A27, A28, A29, A31, A32, A33, A35, A37, A39, A40, A41, A42, L33, L34, L36, L37, L38, L41, L43, L45, L46, L47, L48, L49, L50, L51, L53, L54, L55, L56, L57, L84, L86



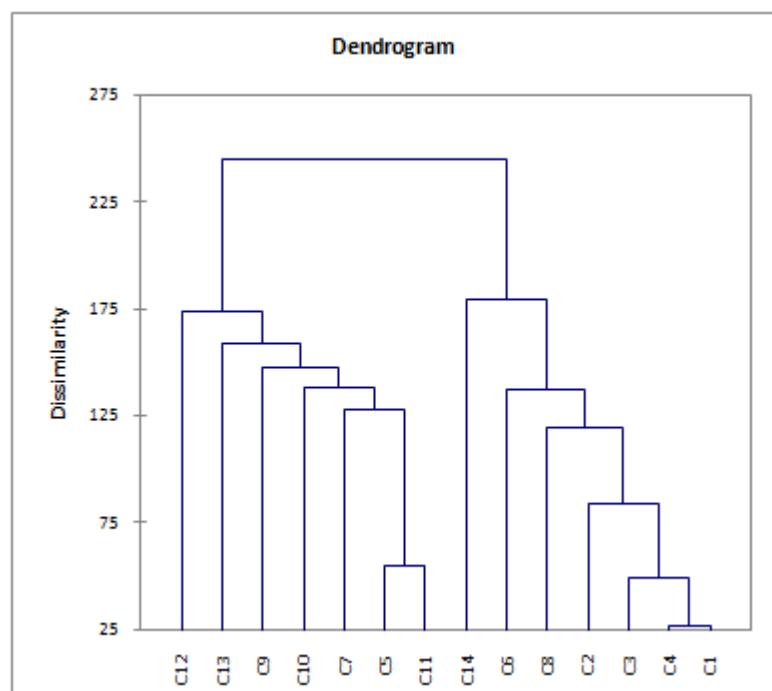
Slika 67. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za transformisane varijable primeni procentualna zastupljenost komponenata u zavisnosti od pripadnosti jednoj od petnaest (pod)klasa identifikovanih u 180 uzoraka etarskih ulja (opservacija). Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenju 41,72%, a osa F2 22,64% ukupne varijanse PCA distribucija opservacija i transformisanih varijabli. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenju 15,11%, a osa F10,98% ukupne varijanse.



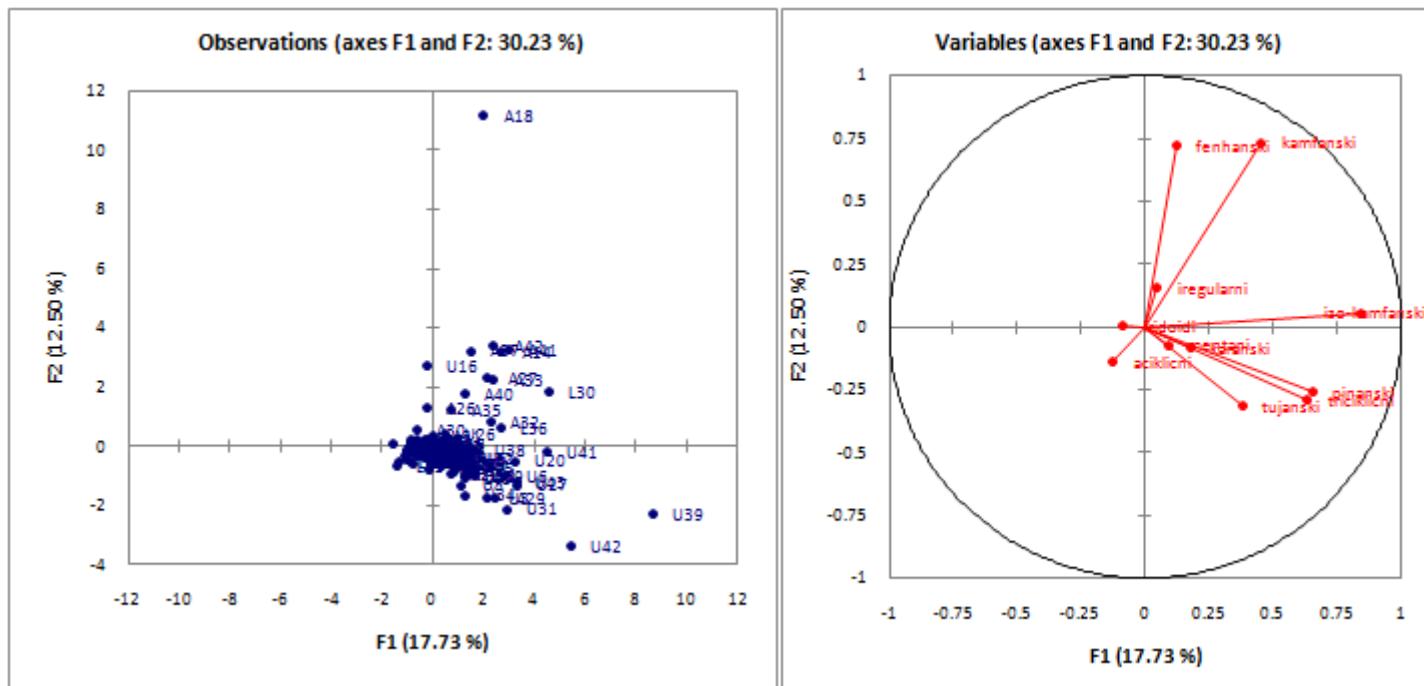
Slika 68. Grafički prikaz distribucije opservacija- odabranih taksona u DA analizi dobijen primenom kvantitativnih varijabli (transformisanih) i kvalitativnih varijabli (dobijenih klasifikacijom svake od primenjenih opservacija u adekvatnu taksonomsku kategoriju tipa familije). Osa F1 doprinosi objašnjenju 65,62%, a osa F2 22,87% ukupne varijanse (faktori F1 i F2 ekstrahovani su iz transformisanih varijabli).

4.2.2.3. Komponente ulja klasifikovane prema pripadnosti monoterpenskom struktornom tipu

Kada se kao transformisane varijable primene komponente ulja sumirane prema pripadnosti monoterpenoidnim struktornim tipovima, AHC analiza daje podelu na četrnaest grupa ulja. U okviru grupa deluje da se sinteza monoterpenoidnog struktornog tipa nalazi pod većim uticajem ekoloških/geografskih faktora (a broj takvih slučajeva veći je ako posmatramo vrste u okviru iste familije), nego pod kontrolom enzimskog sistema koji bi bio specifičan za određenu familiju. Tako na primer, AHC bliske grupe ulja najčešće odražavaju uticaj geografski bliskih celina, odnosno deluje da su usvojile slične mehanizme adaptacije na uslove sredine npr. nadmorska visina, uslovi planinske ili mikroklimе (naročito izraženo ukoliko se prate sličnosti/razlike u okviru iste familije; grupe C9, C10, C5, C11, C4). I u slučaju kada se kao kriterijum usvoji podela prema monoterpenoidnom struktornom tipu, za familiju Lamiaceae se može uočiti razlika između subfamilija Nepetoideae i Lamioideae. Tako je u grupi ulja C1 među članovima familije Lamiaceae zastupljena subfamilija Lamioideae, dok je u bliskim grupama C5, C6, C8 isključivo zastupljena subfamilija Nepetoideae. Grafički prikaz AHC analize za slučaj primenjenih transformisanih varijabli dat je na Slici 69a (za više informacija videti legendu).



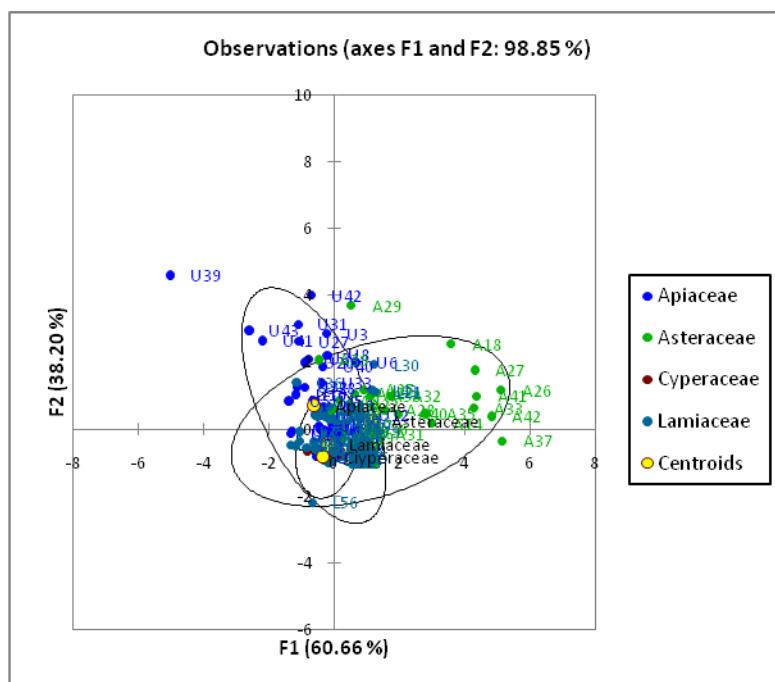
Slika 69a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava 180 uzoraka etarskih ulja (opbservacija). Strukturalni tipovi monoterpenoida identifikovanih u uzorcima etarskih ulja korišćeni kao transformisane varijable (aciklicni, fenhanski, iregularni, iridoidi, izo-kamfanski, kamfanski, karanski, pinanski, triciklicni, tujanski i mentanski), Vardov metod kao kriterijum za grupisanje i Euklidova udaljenost kao kriterijum procene stepena različitosti grupa (interval 0-245). Izdvojeno je 14 grupa ulja: **C1 (75)**: L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L11, L12, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L19, L20, L22, L23, L27, L28, L29, U1, U18, U22, U23, U24, U25, U26, U28, U30, U35, U36, U44, C1, C3, A3, A4, A7, A11, A13, A15, A21, A24, A34, L35, L38, L42, L50, L52, L58, L59, L60, L61, L62, L63, L64, L65, L66, L67, L70, L72, L74, L75, L76, L77, L78, L80, L81, L83, L87, L88; **C2 (8)**: L21, U6, U12, A12, A22, A25, A38, L43; **C3 (43)**: L21, U6, U12, A12, A22, A25, A38, L43, U11, U16, U29, U32, U33, U37, U38, U40, U45, U46, A2, A5, A6, A8, A9, A10, A16, A17, A19, A20, A23, A30, A31, A32, A36, L39, L40, L44, L68, L71, L73, L79, L84, L85, L89; **C4 (1)**: L25; **C5 (4)**: L30, U20, U41, L36; **C6 (14)**: U2, U17, U19, U21, C2, A28, L33, L41, L45, L46, L47, L69, L82, L86; **C7 (7)**: U3, U8, U27, U31, U34, A29, A39; **C8 (14)**: U4, U9, U13, U14, U15, L34, L37, L48, L49, L51, L53, L54, L55, L57; **C9 (2)**: U39, U42; **C10 (1)**: U43; **C11 (7)**: A14, A33, A35, A37, A40, A41, A42; **C12 (1)**: A18; **C13 (2)**: A26, A27; **C14 (1)**: L56.



Slika 70. PCA distribucija opservacija (180 uzoraka etarskih ulja) i transformisanih varijabli (strukturni tipovi monoterpenoida identifikovanih u uzorcima odabranih etarskih ulja). Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skroove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenuju 17,73%, a osa F12,50% ukupne varijanse.

PCA statistička analiza za slučaj monoterpenoidnih tipova kao varijabli prikazana je na Slici 70. PCA faktorska ravan objašnjava 26,09% od ukupne varijabilnosti komponenata prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 17,73%, dok osa F2 objašnjava 12,50% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje za ovaj slučaj najviše doprinose objašnjenju faktora F1 su izo-kamfanski, pinanski i triciklični strukturni tip (sa vrednostima za \cos^2 0,702, 0,432 i 0,400, respektivno), a varijable koje doprinose objašnjenju faktora F2 su kamfanski i fenhanski tip (0,539 i 0,526, respektivno). U korelacionoj matrici Pearson-ovog tipa nema značajnih koeficijenta korelacije između strukturalnih tipova korišćenih pri klasifikaciji (transformisane varijable), što isključuje međuzavisnost relativnih količina određenih monoterpenoidnih tipova i sugerše da su verovatno različite ciklaze odgovorne za biosintezu različitih strukturalnih tipova (a kako se iz priložene AHC analize može primetiti i nepostojanje genetske uslovjenosti za slučaj poređenja na nivou posmatranih familija), mada se mogućim čini i da na nivou različitih familija deluju različite ciklaze, tj. pojedine ciklaze mogu biti specijalizovane za biosintezu jednog skeletnog tipa, dok u drugoj familiji mogu biti npr. multifunkcionalne- odgovorne za biosintezu dva ili više tipa skeleta (budući da istovremeno poredimo više familija to onemogućuje pravi uvid u potencijalne veze).

Diskriminaciona analiza (DA) primenjena na kvantitativne (transformisane) i kvalitativne (pripadnost odabranim familijama) varijable nije pokazala vezu između isparljivih metabolita tipa monoterpenoida svedenih na strukturalne tipove sa postojećom taksonomskom klasifikacijom ranga iznad familije. Slika 71 daje prikaz zavisnosti opservacija od faktora F1 i F2 (faktori na osama F1 i F2 ekstrahovani su iz transformisanih varijabli). Uspešnost predikcije postavljenog modela bila je 25,56%, tj. klasifikacija u okviru zadatih kvalitativnih varijabli odgovara taksonomskoj jedino za slučaj familije Apiaceae (46 od 180 opservacija), odnosno da primenjene inicijalne informacije (transformisane varijable u postavljenom modelu) ne prate taksonomsку klasifikaciju definisanu pomoću poznatih kvalitativnih (opisnih) varijabli.

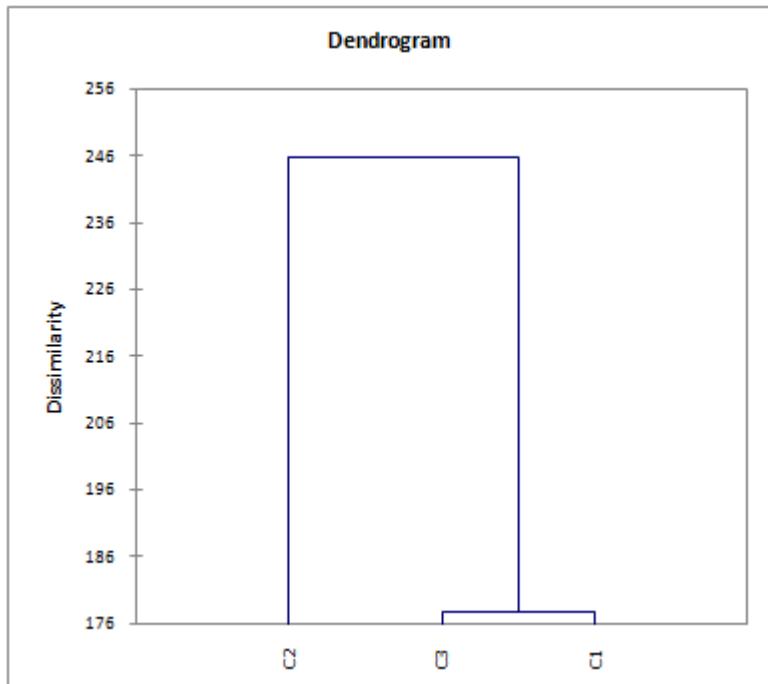


Slika 71. Grafički prikaz distribucije opservacija– 180 odabralih taksona u DA analizi dobijen primenom kvantitativnih varijabli (transformisanih) i kvalitativnih varijabli (dobijenih klasifikacijom svake od primenjenih opservacija u adekvatnu taksonomsku kategoriju tipa familije). Osa F1 doprinosi objašnjenju 60,66%, a osa F2 38,20% ukupne varijanse (faktori F1 i F2 ekstrahovani su iz transformisanih varijabli).

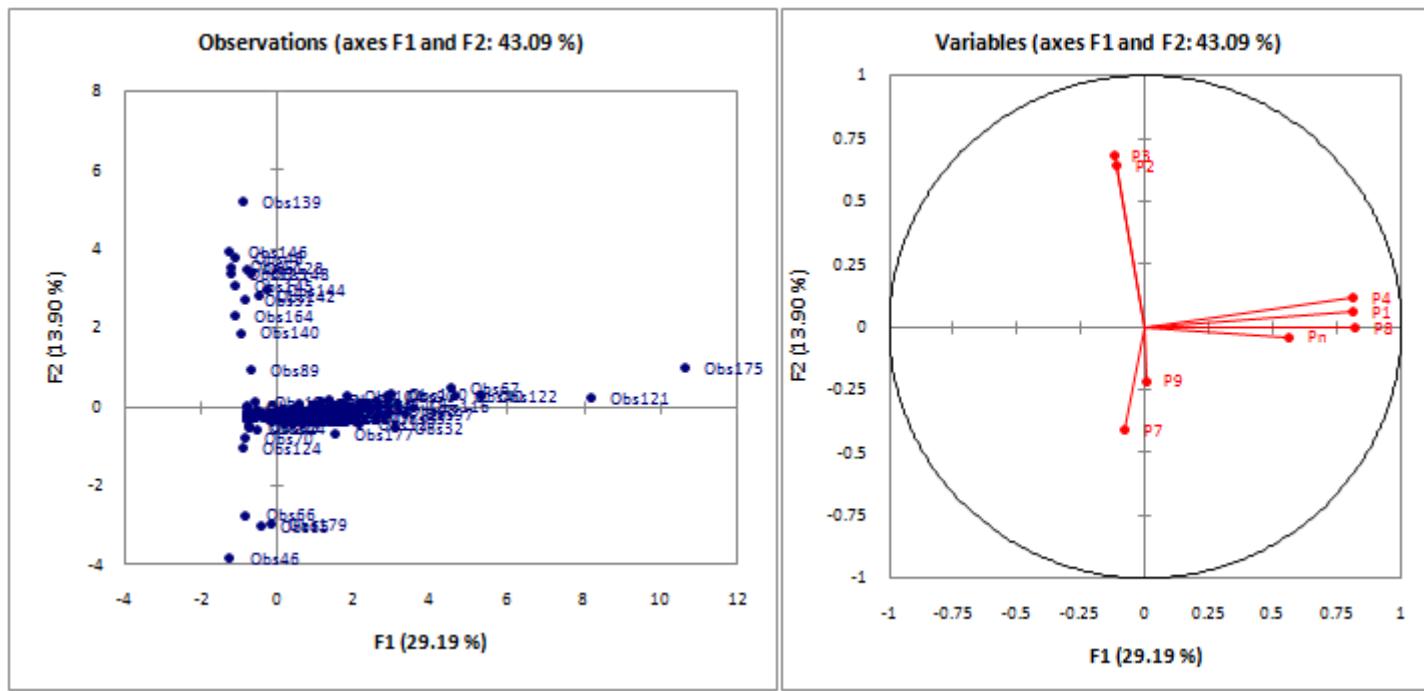
4.2.2.4. Komponente ulja- monoterpenski derivati klasifikovani prema položaju oksigenacije

Naredni slučaj za transformisane varijable koristi položaj oksigenacije derivata najzastupljenijeg monoterpenskog skeleta, skeleta *p*-mentana (P1-P4, P7-P9, Pn). Odgovarajuće komponente ulja sumirane su u zavisnosti od položaja kiseonične funkcije na skeletu *p*-mentana (numeracija vršena u skladu sa Dictionary of natural products, Buckingham, 1994). AHC analiza daje podelu na tri grupe ulja (Slika 72a). Razlike između opservacija (tumačimo ih na osnovu Euklidove udaljenosti) sada su znatno manje, i daju više informacija u odnosu na prethodne slučajeve. Osim do sada uočenih veza koje se mogu (do izvesnog stepena) tumačiti uslovljenošću naslednjog faktora kod subfamilije Nepetoideae, i hemotipifikacije u okviru roda *Stachys*, do diferencijacije dolazi i u sklopu roda *Achillea*; na osnovu položaja oksigenacije *p*-mentanskog skeletnog tipa uočava se podela koja prati taksonomsku klasifikaciju na nivou sekcija. Tako se u grupi ulja C2 odvaja sekcija *Achillea* s.l. sa opservacijama A40 i A35 (Tabela 5), *Anthemoidae* (DC.) Heimerl. s.l. (A39), *A. ochroleuca* agg. (A41), i *A. millefolium* agg. (A38, A33, A42, grupa ulja C3). Za svaku navedenu sekciju tipična je pripadnost istom klasteru, u okviru koga Euklidovo rastojanje ima bliske vrednosti 0 ili je 0. Poznato je da isparljivi metaboliti mogu biti od značaja pri klasifikaciji na sekcije u okviru roda *Achillea* (Radulović et al., 2007b), ali da se ovaj oblik transformisanih varijabli može koristiti u iste svrhe nije poznato. Verovatno tumačenje ove činjenice je da na nivou roda *Achillea* mogu delovati sekcijama (genetski / evolutivno / adaptivno) svojstvene monoterpenske oksigenaze, na osnovu kojih se, osim originalnih varijabli (Radulović et al., 2007b), može odrediti stepen srodnost / pripadnost sekciji (položaj oksigenacije monoterpenskih skeleta). Osim odnosa koji se mogu smatrati karakteristikom definisanom tipičnom genetskom odlikom (navedeni slučajevi), konstatuju se i relacije koje su verovatno posledica ekogeografskih uticaja. Veliki je broj opservacija koje pripadaju različitim sistemima klasifikacije (familijama, tribusima, rodovima u okviru iste familije) koje leže ispod istog klastera, sa minimalnim Euklidovim rastojanjem, a koje su poreklom sa sličnog ili bliskog geografskog lokaliteta (Prilog 6, Slika 72b i Tabela 5). Klaster sa najvećim Euklidovim rastojanjem na dendogramu za grupu ulja C1 (monotipski, *S. recta* subsp. *baldaccii*, opservacija L88) odvaja se od ostalih članova koji pripadaju istoj taksonomskoj kategoriji (sekciji, grupi, pa čak i podvrsti), a ovaj primer možda najbolje odražava uticaj geološke podloge na produkciju naročitog tipa isparljivih metabolita. Naime, za razliku od ostalih vrsta (uključujući i podvrste) koje su izabrane da predstavljaju rod, a koje uglavnom rastu na krečnjaku ili na nekoj baznoj geološkoj podlozi, ova vrsta se često razlikuje po svojstvenom obliku adaptivnih mehanizama koje je usvojila nastanjujući silikatnu podlogu. Na osnovu svega izloženog, može se primetiti da uticaj genetske podloge do izvesne mere determiniše (odnosno da su oksigenaze verovatno kategoriji svojstvene iz razloga što su se npr. evolutivno brže menjale, prateći razvoj cvetnica) pripadnost taksonomskim kategorijama tipa subfamilije/sekcije, ali i da je uticaj faktora sredine/staništa takođe izražen. Ne postoji jasno (jako) izražen uticaj genetskog faktora na biosintezu isparljivih metabolita, niti je on izdvojen od uticaja ekogeografskih ili edafskih faktora. Najizglednije je da svi oni u kompleksnom sadejstvu (a ne nezavisno jedni od drugih) utiču na biosintezu isparljivih metabolita. Nemoguće je potencirati dominantan uticaj samo jednog od faktora isključujući doprinose ostalih.

PCA analiza za posmatrani slučaj transformisanih varijabli prikazana je na Slici 73. PCA faktorska ravan objašnjava 43,09% od ukupne varijabilnosti transformisanih varijabli prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 29,19 %, dok osa F2 objašnjava 13,90% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje najviše doprinose objašnjenju faktora F1 su P8, P4 i P1 (sa vrednostima za \cos^2 0,673, 0,657 i 0,655, respektivno) položaji u skeletu *p*-mentanskog tipa, dok varijabla koja doprinosi objašnjenju faktora F2 je položaj P3 (0,467). Na 2D prikazu (Slika 73) dat je pojedinačan i kombinovan prikaz varijabli i opservacija skoncentrisanih oko faktora F1 i F2. U korelacionoj matrici Pearson-ovog tipa (PCA analiza) najveći koeficijent korelacije je između položaja P1 i P4, i iznosi 0,63. Vrednost koeficijenta možemo smatrati srednje jakom, a moguća su dva tumačenja sa oprećnim pristupom. Srednje jak koeficijent međuzavisnosti isključuje međuzavisnost relativnih količina *p*-mentanskih oksigenovanih



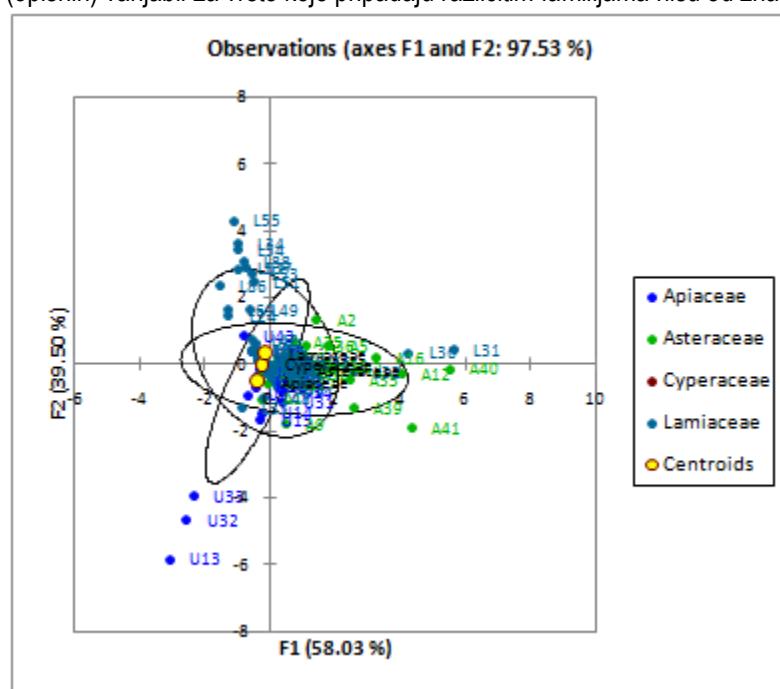
Slika 72a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 180 taksona (opservacija). Za transformisane varijable korišćeni relativni procenti dobijeni po sumiranju oksigenovanih komponenata *p*-mentanskog skeletnog tipa u zavisnosti od položaja oksigenacije na skeletu. Dobijeno osam transformisanih varijabli (P1-P4, P7-P9, Pn); Vardov metod je korišćen kao kriterijum za grupisanje, a Euklidova udaljenost kao kriterijum procene stepena različitosti grupa (interval 0-246). Izdvojene 3 grupe ulja. **C1 (142):** L1, L2, L3, L5, L6, L7, L8, L10, L12, L13, L14, L15, L17, L18, L19, L20, L21, L22, L23, L24, L25, L26, L27, L28, L29, L30, L32, U1, U2, U4, U5, U6, U8, U10, U11, U12, U13, U16, U17, U18, U19, U20, U21, U22, U23, U24, U25, U26, U27, U28, U29, U30, U32, U33, U35, U36, U37, U38, U39, U40, U41, U42, U43, U44, U45, U46, C1, C2, C3, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A10, A11, A13, A14, A15, A18, A19, A20, A21, A22, A24, A25, A26, A27, A28, A29, A30, A31, A33, A34, A36, A37, A38, A42, L33, L35, L38, L39, L40, L41, L42, L43, L44, L46, L47, L50, L52, L56, L58, L59, L60, L61, L62, L63, L64, L65, L66, L67, L68, L69, L70, L71, L72, L74, L75, L76, L77, L78, L79, L80, L81, L82, L83, L85, L86, L87, L88; **C2 (24):** L4, L9, L11, L16, L31, U3, U7, U9, U31, U34, A9, A12, A16, A17, A23, A32, A35, A39, A40, A41, L36, L45, L84, L89; **C3 (14):** A1, U14, U15, A8, L34, L37, L48, L49, L51, L53, L54, L55, L57, L73.



Slika 73. Pojedinačni prikaz PCA distribucije opservacija (180 taksona) i transformisanih varijabli (dobijenih sumiranjem oksigenovanih komponenata *p*-mentanskog skeletnog tipa, identifikovanih u uzorcima 180 etarskih ulja, u zavisnosti od položaja oksigenacije). Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenju 29,19%, a osa F13,90% ukupne varijanse.

derivata u položajima 1 i 4, tj. da je za oksigenaciju u položaju 1 i 4 angažovano više oksigenaza koje deluju simultano. I drugo, da ukoliko je angažovana ista monoterpenska oksigenaza i ukoliko do oksigenacije dolazi na istom reaktivnom (ili alosteričnom) enzimskom centru koji uslovjava reakciju iz (energetski) nepovoljne konformacije cikloheksana, specifična reakcija oksigenacije će ići u oba (1 i 4) položaja. Moguće, ako ne i najverovatnije tumačenje je da su položaji 1 i 4, u kojima će se vršiti oksigenacija, pod kontrolom istog gena, prisutnog, bez razlike, na nivou svih familija. Na Slici 73 se jasno vidi izdvojenost grupe opservacija koje karakterišu dominantni položaji oksigenacije skeleta *p*-mentana P2 i P3, a koje pripadaju uglavnom subfamiliji Nepetoideae. Kokkini, (1991) je uočio da je kvalitativna produkcija ulja *Mentha*, a verovatno i većine predstavnika subfamilije Nepetoideae, pod kontrolom jednostavnog genetskog sistema. Kod *Mentha* vrsta produkciju P2 oksigenovanih mentana reguliše dominantan gen, dok je produkcija P3 oksigenovanih mentana izražena u recesivnom genotipu. Bilo da je pod uticajem dominantnog, ili recesivnog gena, zajednička odlika većine rodova subfamilije Nepetoideae je dominacija oksigenovanih derivata *p*-mentana u položajima ili P2 ili P3. Za ostale opservacije se ne mogu uočiti dobro definisane izdvojene grupe (ne postoje veća odstupanja). Ove opservacije objašnjene su oksigenacijom u položajima P1 i P4, a geni koji regulišu biosintezu/oksigenaciju po svemu sudeći nisu bitni za taksonomska razmatranja, odnosno nisu tipični ni za jednu familiju, tribus, sekiju ili vrstu jer su jedinjenja nastala njihovim (ne)posednim delovanjem široko rasprostranjena u svim familijama, tribusima, sekcijama, vrstama. Usled male zastupljenosti u opservacijama poreklo P9 oksigenovanih derivata verovatno nije biosintetsko, već izvedeno (artefakti).

Diskriminaciona analiza (DA) primenjena na kvantitativne (transformisane) i kvalitativne (pripadnost familiji) varijable nije pokazala vezu između položaja oksigenacije kod monoterpena *p*-mentanskog skeletnog tipa sa taksonomskom klasifikacijom ranga familije. Slika 74 daje prikaz opservacija i faktora F1 i F2 (faktori na osama F1 i F2 ekstrahovani su iz transformisanih varijabli). Uspešnost predikcije postavljenog modela bila je 25,56%, tj. klasifikacija u okviru zadatih kvalitativnih varijabli odgovara taksonomskoj jedino za slučaj familije Apiaceae (46 od 180 opservacija), odnosno transformisane varijable korišćene u svrhu pokušaja razlikovanja opservacija na osnovu poznatih kvalitativnih (opisnih) varijabli za vrste koje pripadaju različitim familijama nisu od značaja.



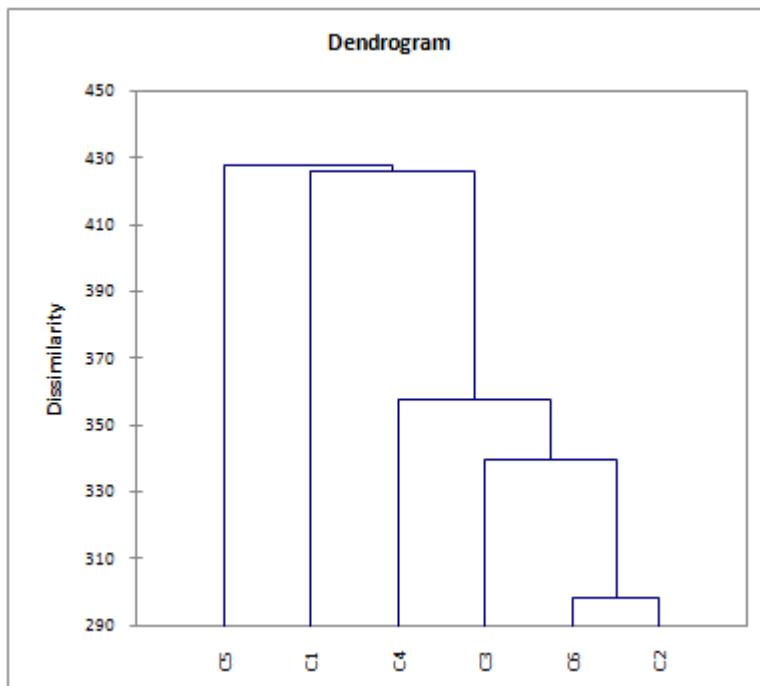
Slika 74. Grafički prikaz DA distribucije opservacija dobijen primenom kvantitativnih varijabli (transformisanih) i kvalitativnih varijabli (dobijenih klasifikacijom svake od primenjenih opservacija u adekvatnu taksonomsku kategoriju tipa familije). Osa F1 doprinosi objašnjenju 58,03%, a osa F2 39,50% ukupne varijanse (faktori F1 i F2 ekstrahovani su iz transformisanih varijabli).

4.2.2.5. Komponente ulja klasifikovane prema pripadnosti seskviterpenskom strukturnom tipu

Kada se kao transformisane varijable primene komponente ulja sumirane prema pripadnosti seskviterpenoidnim struktturnim tipovima (podela na 45 tipa: akoranski, bergamotanski, hamigranski, kedranski, kuparanski, lauranski, santalanski, tujopsanski, zizanski, aristolanski, eremofilanski, išvaranskii, aciklicni, drimanski, humbertanski, daukanski, kubebanskii, pačulanski, salviolanski, himahalanski, longibornanski, longipinanski, petazitanski, trikvinarski, iregularni, bisabolanski, spirovetivanski, burbonanski, humulanski, amorfanski, gvajanski, germakrankski, kalamenenski i kolokaranski, longifolanski, muurolanski, aromadendranksi, valeranski, kadinanski, kariofilanski, eudezmanski, elemanski, kopakamfanski, kopaanski, oplopanski, sativanski), AHC analiza daje podelu na šest grupa ulja. Grupe odlikuje jako izražena heterogenost u sklopu klastera, a sve prethodno uočene veze (iako malobrojne) izostaju pri primeni ovog sistem klasifikacije varijabli. Ne deluje moguće sagledati vezu između produkcije naročitog seskviterpenskog tipa i taksonomske kategorije bilo kog ranga, niti utvrditi postojanje zavisnosti produkcije naročite klase i faktora sredine. Grafički prikaz AHC analize za slučaj primenjenih transformisanih varijabli dat je na Slici 75a (Prilog 6, Slika 75b).

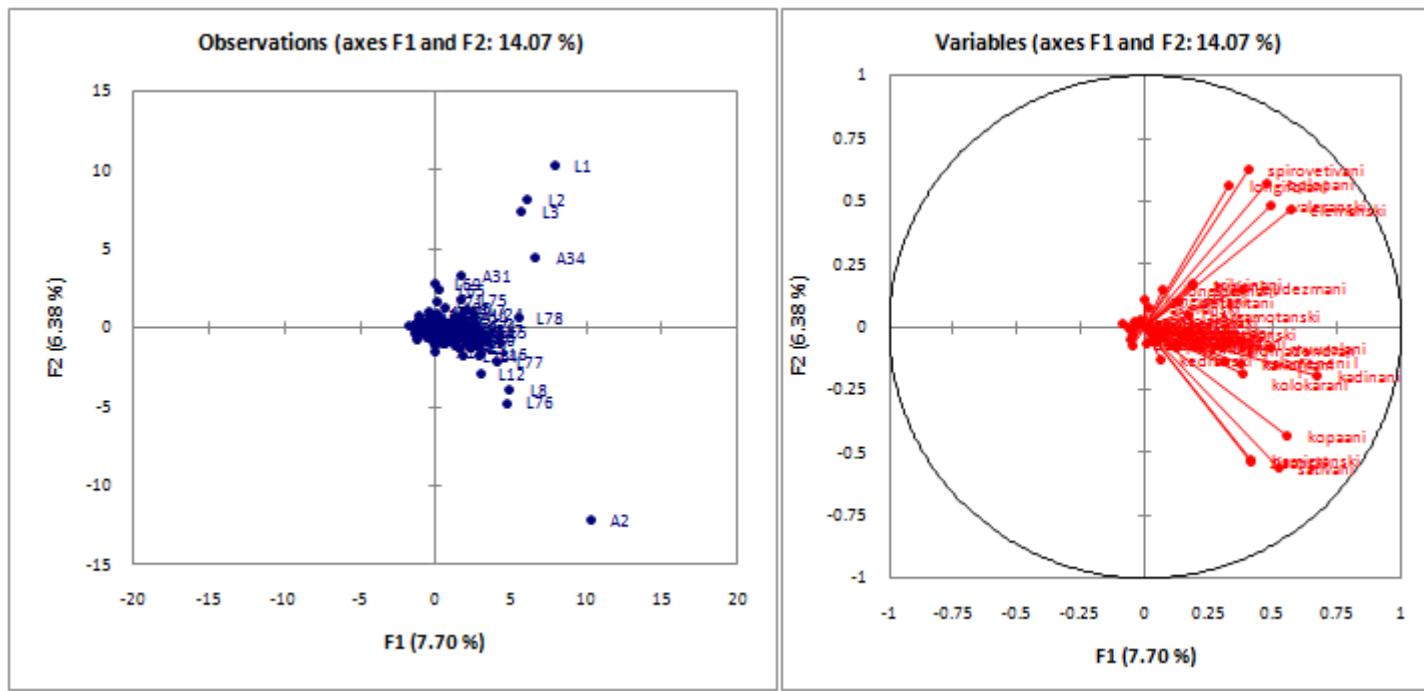
PCA analiza za slučaj transformisanih varijabli prikazana je na Slici 76. PCA faktorska ravan objašnjava 14,07% od ukupne varijabilnosti transformisanih varijabli prisutnih u analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 7,70%, dok osa F2 objašnjava 6,38% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje najviše doprinose objašnjenju faktora F1 su seskviterpenski tipovi: kadinanski, elemanski, kopaanski, valeranski i muurolanski (sa vrednostima za \cos^2 0,440, 0,320, 0,304, 0,241 i 0,240, respektivno), dok varijable koja doprinose objašnjenju faktora F2 su skeletni tipovi spirovetivanski, oplopanski, sativanski, zizanski i hamigranski (0,392, 0,326, 0,317, 0,311, 0,288 i 0,281, respektivno). Sve ostale varijable ne upućuju na značajnu varijabilnost za slučaj izabranih vrsta u okviru četiri familije, pa se mogu smatrati uobičajenim, tj. opštim isparljivim metabolitima. U korelacionoj matrici Pearson-ovog tipa (PCA analiza) jak koeficijent korelacije se uočava za išvaranski i eremofilanski tip skeleta (0,971), dok se srednje jaki koeficijenti beleže za amorfanski i kalamenenski/kolokarenski (0,782), kopaanski i sativanski (0,686), muurolanski i kadinanski tip (0,621), humulanski i kariofilanski (0,542). Iako se mogu okarakterisati kao korelacije srednje jačine, one su za sada jedini pokazatelj "bliske" biosintetske veze pomenutih skeletnih tipova. Izostanak korelacija može da se tumači nespecifičnošću biosinteze seskviterpenoida, da ukazuje na postojanje univerzalnih prekursora i postojanje više biosintetskih puteva u kojima se univerzalni prekursori transformišu do finalnih metabolita seskviterpenskog porekla. U ovom slučaju nespecifičnost seskviterpenske klase predstavlja meru sličnosti u okviru taksona (bez obzira na pripadnost kategoriji), koja se ogleda najverovatnije u postojanju svojevrsne biološke funkcije jedinstvene u svom delovanju na nivou svih familija. Izdvojenost opservacija na 2D dijagramu može se pripisati postojanju struktturnih tipova se relativno ograničenom učestalošću javljanja (A2 (hamigranski i zizanski), A34 (oplopanski), L1,L2 i L3 (oplopanski i spirovetivanski)).

Diskriminaciona analiza (DA) primenjena na kvantitativne (transformisane) i kvalitativne (pripadnost familiji) varijable nije pokazala vezu između isparljivih metabolita tipa seskviterpenoida svedenih na klase struktturnih tipova sa taksonomskom na nivou poređenja u okviru familija. Slika daje prikaz zavisnosti opservacija od faktora F1 i F2 (faktori na osama F1 i F2 ekstrahovani su iz originalnih varijabli). Uspešnost predikcije postavljenog modela bila je 25,56%, tj. klasifikacija u okviru zadatih kvalitativnih varijabli odgovara taksonomskoj jedino za slučaj familije Apiaceae (46 od 180 opservacija), odnosno da informacije (inicijalne- transformisane varijable) korištene u svrhu pravljenja razlike između opservacija na osnovu poznatih kvalitativnih (opisnih) varijabli nisu od značaja.

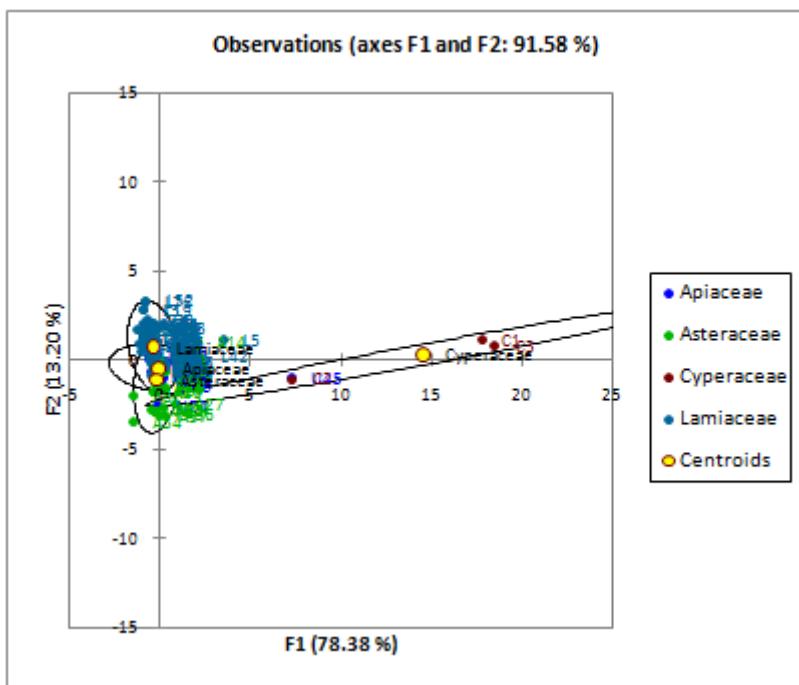


Slika 75a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 180 taksona (opservacija). Relativni procenti seskviterpenskih strukturnih tipova (akoranski, bergamotanski, hamigranski, kedranski, kuparanski, lauranski, santalanski, tujopsanski, zizanski, aristolanski, eremofilanski, išvaranski, aciklicni, drimansi, humbertanski, daukanskii, kubebanskii, pačulanski, salviolanski, himahalanski, longibornanski, longipinanski, petazitanski, trikvinarski, iregularni, bisabolanski, spirovetivanski, burbonanski, humulanski, amorfanski, gvajanski, germakrankski, kalamenenski i kolokaranski, longifolanski, muurolanski, aromadendranksi, valeranski, kadinanski, kariofilanski, eudezmanski, elemanski, kopakamfanski, kopaanski, oplopanski, sativanski) identifikovanih u uzorcima etarskih ulja korišćeni su za transformisane varijable, Vardov metod kao kriterijum za grupisanje i Euklidova udaljenost kao kriterijum procene stepena različitosti grupa (interval 0-428).

Izdvojeno je 6 grupa ulja: **C1 (3)**: L1, L2, L3; **C2 (50)**: L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L11, L12, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L20, L25, L26, L28, L29, A1, L32, U1, U18, U22, U23, U24, U26, U27, U30, U46, C1, A6, A7, A13, A14, A17, A21, A30, A31, L50, L67, L74, L75, L76, L77, L78, L80, L81, L83; **C3 (121)**: L19, L21, L22, L23, L24, L27, L30, L31, U2, U3, U4, U5, U6, U7, U8, U9, U10, U11, U12, U13, U14, U15, U16, U17, U19, U20, U21, U25, U28, U29, U31, U32, U33, U34, U35, U36, U37, U38, U39, U40, U41, U42, U43, U44, U45, C2, A3, A4, A5, A8, A9, A10, A12, A15, A16, A18, A19, A20, A22, A23, A24, A25, A26, A27, A28, A29, A32, A33, A36, A37, A38, A39, A40, A41, A42, L33, L34, L35, L36, L37, L38, L39, L40, L41, L42, L43, L44, L45, L46, L47, L48, L49, L51, L52, L53, L54, L55, L56, L57, L58, L59, L60, L61, L62, L63, L64, L65, L66, L68, L69, L70, L71, L72, L73, L79, L82, L84, L85, L86, L87, L89; **C4 (1)**: C3; **C5 (1)**: A2; **C6 (4)**: A11, A34, A35, L88.



Slika 76. Pojedinačni prikaz PCA distribucije opservacija (180 taksona) i transformisanih varijabli (relativnih procenata seskviterpenskih strukturnih tipova identifikovanih u uzorcima etarskih ulja 180 taksona. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenuj 7,70%, a osa F2 6,38% ukupne varijanse.



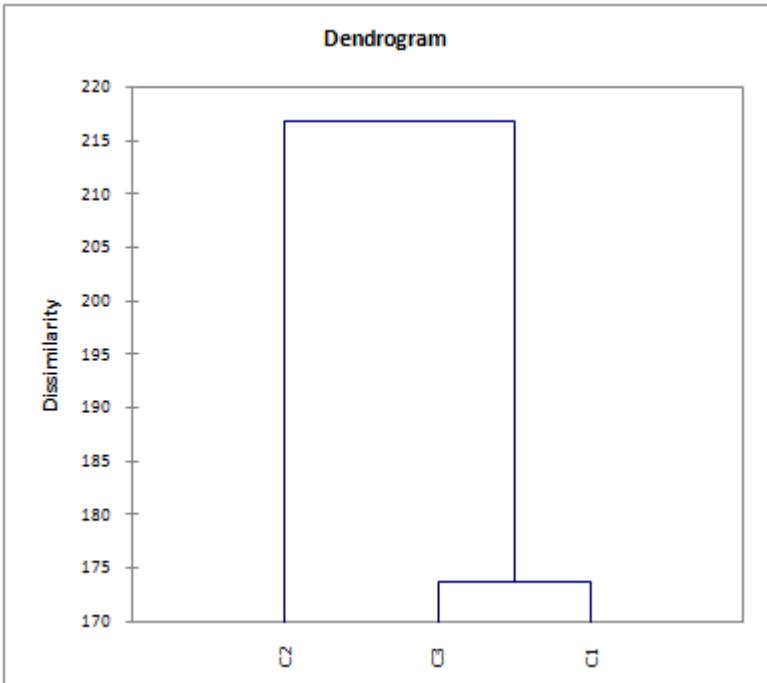
Slika 77. Grafički prikaz DA distribucije opservacija (180 taksona) dobijen primenom kvantitativnih varijabli (transformisanih) i kvalitativnih varijabli (dobijenih klasifikacijom svake od primenjenih opservacija u adekvatnu taksonomsku kategoriju tipa familije). Osa F1 doprinosi objašnjenju 78,38%, a osa F2 13,20% ukupne varijanse (faktori F1 i F2 ekstrahovani su iz transformisanih varijabli).

4.2.2.6. Komponente ulja klasifikovane prema pripadnosti biogenetski srodnim seskviterpenskim tipovima

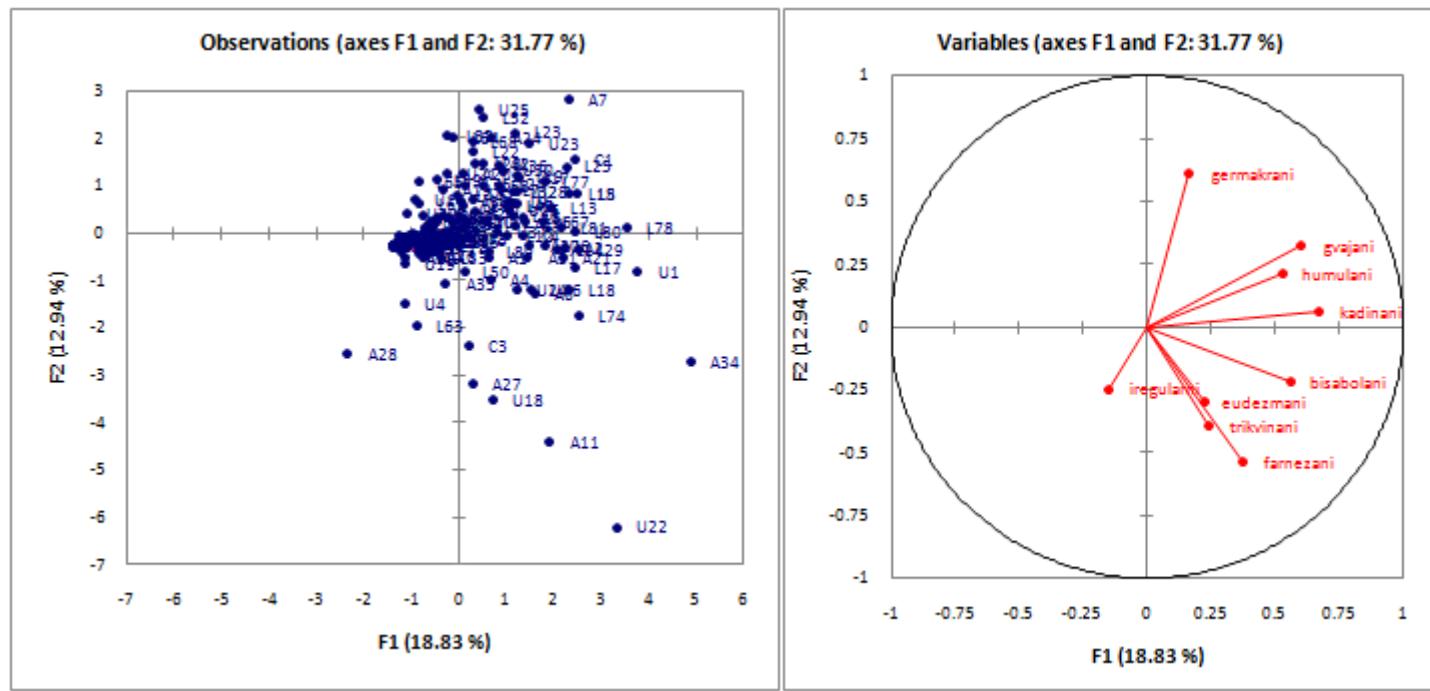
Ukoliko bi dodatnoj redukciji prethodno korišćenih transformisanih varijabli- skeletni tipovi seskviterpenoida, i sveli ih samo na one koji su biosintetski srodni (Šema 11, 9 redukovanih transformisanih varijabli: bisabolanski, eudezmanski, farnezanski, germakrankski, gvajanski, humulanski (sa kariofilanskim), iregularni, trikvinanski i kadinanski strukturni tip), dobili bi uprošćeniji prikaz AHC analize (dendogram) koji daje podelu na tri grupe ulja. Poredeći istu vrstu analize sa drugačije koncipiranim varijablama (ovaj i prethodni slučaj) došlo je do sažimanja grupa i do smanjivanja stepena različitost između opservacija koje se porede, ali bez bitne izmene odnosa. Grupe odlikuje jako izražena heterogenost u sklopu klastera, a sve do sada uočene veze (iako malobrojne) izostaju pri primeni ovog/oba sistema klasifikacije varijabli. Ne deluje moguće sagledati vezu između produkcije naročitog seskviterpenskog tipa i taksonomske kategorije bilo kog ranga, niti utvrditi postojanje zavisnosti produkcije naročite klase i faktora sredine. Grafički prikaz AHC analize dat je na Slici 78a (Prilog 6, Slika 78b).

PCA analiza za slučaj posmatranih transformisanih varijabli (seskviterpenoida svrstanih prema biogenetskom poreklu u klase strukturalnih tipova) prikazana je na Slici 79. PCA faktorska ravan objašnjava 31,77% od ukupne varijabilnosti transformisanih varijabli prisutnih u analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 18,83 %, dok osa F2 objašnjava 12,94% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje najviše doprinose objašnjenju faktora F1 su kadinanski, gvajanski, bisabolanski i humulanski tipovi (sa vrednostima za \cos^2 0,454, 0,363, 0,309 i 0,276, respektivno), dok varijable koja doprinose objašnjenju faktora F2 su germakrankski i farnezanski skeletni tipovi (0,369 i 0,286). Na 2D prikazu (Slika 79) dat je pojedinačan prikaz i varijabli i opservacija skoncentrisanih oko faktora F1 i F2.

Diskriminaciona analiza ni za ovaj slučaj primenjenih kvantitativnih (transformisanih) i kvalitativnih (pripadnost jednoj od četiri familije) varijabli nije pokazala vezu između isparljivih metabolita tipa seskviterpenoida

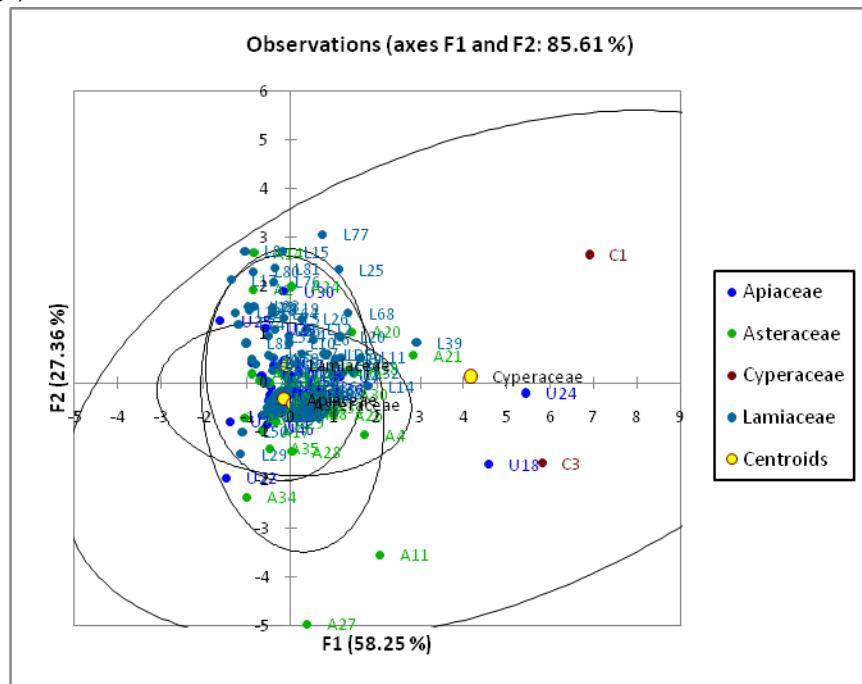


Slika 78a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 180 taksona (opservacija). Relativni procenti biogenetski srodnih seskviterpenskih strukturnih tipova (bisabolanski, eudezmanski, farnezanski, germakrankski, gvajanski, humulanski (sa kariofilanskim), iregularni, trikinanski i kadinanski) korišćene su za transformisane varijable, Vardov metod kao kriterijum za grupisanje i Euklidova udaljenost kao kriterijum procene stepena različitosti grupa (interval 0-217). Izdvojene su 3 grupe ulja: **C1 (77)**: L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L11, L12, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L19, L20, L22, L23, L24, L25, L26, L28, L29, A1, L32, U1, U18, U21, U22, U23, U24, U25, U26, U28, U30, U46, C1, C3, A2, A4, A6, A7, A14, A17, A20, A21, A24, A30, A31, A35, A36, A38, L35, L39, L40, L42, L44, L50, L52, L58, L59, L64, L65, L67, L68, L74, L76, L77, L78, L80, L81, L82, L89; **C2 (100)**: L21, L27, L30, L31, U2, U3, U4, U5, U6, U7, U8, U9, U10, U11, U12, U13, U14, U15, U16, U17, U19, U20, U27, U29, U31, U32, U33, U34, U35, U36, U37, U38, U39, U40, U41, U42, U43, U44, U45, C2, A3, A5, A8, A9, A10, A12, A13, A15, A16, A18, A19, A22, A23, A25, A26, A28, A29, A32, A33, A37, A39, A40, A41, A42, L33, L34, L36, L37, L38, L41, L43, L45, L46, L47, L48, L49, L51, L53, L54, L55, L56, L57, L60, L61, L62, L63, L66, L69, L70, L71, L72, L73, L75, L79, L83, L84, L85, L86, L87, L88; **C3 (3)**: A11, A27, A34.



Slika 79. Pojedinačni prikaz PCA distribucije opservacija (180 taksona) i transformisanih varijabli (relativnih procenata biosintetski srodnih seskviterenskih strukturnih tipova identifikovanih u uzorcima etarskih ulja 180 taksona. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenju 18,83%, a osa F2 12,94% ukupne varijanse.

svedenih na klase biosintetski srodnih struktturnih tipova sa postojećom taksonomskom klasifikacijom na familije. Slika 80 daje prikaz zavisnosti opservacija od faktora F1 i F2 (faktori na osama F1 i F2 ekstrahovani su iz originalnih varijabli). Uspešnost predikcije postavljenog modela bila je 25,56%, tj. klasifikacija kada se koriste transformisane varijable (seskviterpenoidni biogenetski tipovi skeleta) odgovara taksonomskoj jedino za slučaj familije Apiaceae (46 od 180 opservacija).



Slika 80. Grafički prikaz DA distribucije opservacija (180 taksona) dobijen primenom kvantitativnih varijabli (transformisanih) i kvalitativnih varijabli (dobijenih klasifikacijom svake od primenjenih opservacija u adekvatnu taksonomsку kategoriju tipa familije). Osa F1 doprinosi objašnjenju 58,25%, a osa F2 27,36% ukupne varijanse (faktori F1 i F2 ekstrahovani su iz transformisanih varijabli).

4.1.2.7. Fluks (pod)klasa terpenoidnog metabolizma - transformisane varijable

U do sada razmatranim slučajevima za varijable su korišćene relativne zastupljenosti individualnih komponenata identifikovanih u opservacijama, ali i jedinjenja svedena na klase metaboličkih, odnosno metabolički bliskih (terpenoidnih) struktturnih tipova. Obrada "sirovih podataka" direktno preuzimanih iz primarne literature, i pored nastojanja da se eliminišu sumnjivi podaci nosi izvestan stepen greške³², što opredeljuje za uvođenje transformisanih varijabli. Transformisane varijable su kreirane udruživanjem (sumiranjem) originalnih, prema unapred definisanom sistemu klasifikacije. Kako ni ovakav pristup nije dao rezultata (smatra se da je uticaj faktora sredine/biokomunikacija od velikog, ako ne i od "presudnog" uticaja na produkciju naročitog tipa/klase isparljivih metabolita) krenulo se od prepostavke da je možda metabolički fluks terpenoida genetski uslovljen, tj. da postoji veza (odnos koji se možda podudara sa taksonomskom klasifikacijom na familije, ili kategorije niže od ranga familije) između produkcije naročite klase terpenoida i ukupne količine identifikovanih terpenoidnih metabolita. Da bi se odredila povezanost fluksa terpenoidnog metabolizma preračunate su i primenjene transformisane varijable tipa: HT_t – odnos relativne

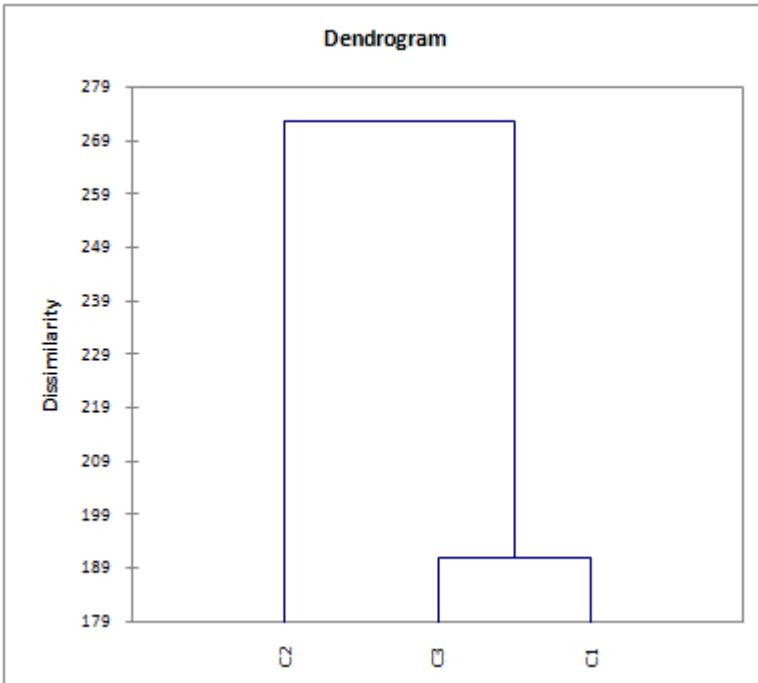
³²u publikovanim radovima mogu se naći identifikovani sintetički proizvodi, stabilizatori ili kontaminanti kao komponente ulja; greška može lako nastati pri identifikaciji, naročito ukoliko se ne vrši koinjekcija da bi se identifikacija potvrdila, ne primenjuje specijalizovana baza podataka, ne vrši provera retencionih indeksa, ne koristi opcija dekonvolucije GC-MS podataka; sama metoda izolovanja ulja hidrodestilacijom vodi termalno indukovanim sekundarnim transformacijama, kao i primenjivana standardna GC-MS analitička procedura (doduše, u manjoj meri).

procentualne zastupljenosti jedinjenja klase hemiterpenoida i relativne procentualne zastupljenosti svih identifikovanih jedinjenja terpenoidnog metabolizma, MH_t – odnos relativne procentualne zastupljenosti jedinjenja klase monoterpenskih ugljovodonika i relativne procentualne zastupljenosti svih identifikovanih jedinjenja terpenoidnog metabolizma, MO_t – odnos relativne procentualne zastupljenosti jedinjenja klase oksigenovanih monoterpena i relativne procentualne zastupljenosti svih identifikovanih jedinjenja terpenoidnog metabolizma, SH_t – odnos relativne procentualne zastupljenosti jedinjenja klase seskviterpenskih ugljovodonika i relativne procentualne zastupljenosti svih identifikovanih jedinjenja terpenoidnog metabolizma, SO_t – odnos relativne procentualne zastupljenosti jedinjenja klase oksigenovanih seskviterpena i relativne procentualne zastupljenosti svih identifikovanih jedinjenja terpenoidnog metabolizma, DH_t – odnos relativne procentualne zastupljenosti jedinjenja klase diterpenskih ugljovodonika i relativne procentualne zastupljenosti svih identifikovanih jedinjenja terpenoidnog metabolizma, DO_t – odnos relativne procentualne zastupljenosti jedinjenja klase oksigenovanih diterpena i relativne procentualne zastupljenosti svih identifikovanih jedinjenja terpenoidnog metabolizma, TT_t – odnos relativne procentualne zastupljenosti jedinjenja klase triterpenoida i relativne procentualne zastupljenosti svih identifikovanih jedinjenja terpenoidnog metabolizma. Nad tako transformisanim varijablama vršena je statistička analiza.

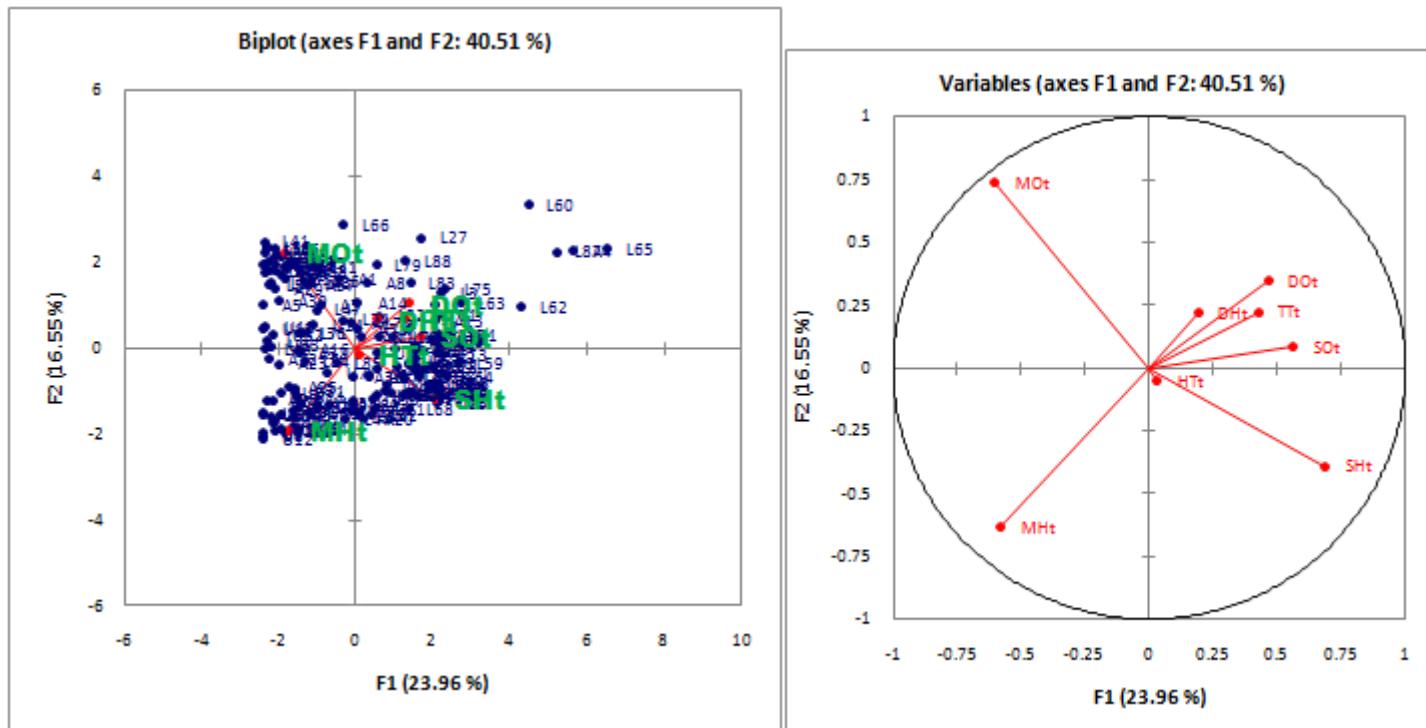
AHC analiza daje podelu na tri grupe ulja. Grupe C1 i C3 su međusobno srodnije (Slika 81a). Grupu ulja C2 odlikuje heterogenost varijabli, ali su za razliku od prethodnih slučajeva, između opservacija koje pripadaju istim taksonomskim kategorijama (nižim od roda) može da se uoči manja razlika i bliže su grupisane- izdvojene u bliske ili se nalaze pod istim klasterom. Osim vrste roda *Acinos* u grupi C2 su skoncentrisane opservacije koje pripadaju subfamiliji Nepetoideae, familije Lamiaceae. Ove opservacije donekle³³ prate i podelu na tribuse u okviru subfamilije Nepetoideae. Kod familije Asteraceae, subfamilija ASTEROIDEAE, uglavnom su vrste tribusa ANTHEMIDEAE (9 od 12), skoncentrisane u okviru ove grupe, međutim hemizam ne prati klasifikaciju na niže taksonomske kategorije (sekcije u okviru roda *Achillea*). Izgleda da je uticaj geografskih faktora bitan kada se posmatra metabolički fluks terpenoida za rod *Achillea*, jer su uglavnom u okviru ove grupe izdvojene vrste koje rastu u planinskoj regiji (A35, A41, A33, A40, A42, A37, A39, Tabela 5, Prilog 6, Slika 81b). Vrsta *Otanthus maritimus*³⁴ (A27), bliska je sa *A. grandifolia* (A35), a njena pripadnost/srodnost tribusu ANTHEMIDEAE nedvosmislena je i sa stanovišta taksonomije i sa stanovišta molekularne analize (taksonomski- postojanje roda *Otanthus* u okviru tribusa ANTHEMIDEAE, ili molekularni- postojanje sekcije *Otanthus* u okviru roda *Achillea*). Blizak klaster u okviru C2 izdvojene grupe za opservacije ima vrste koje pripadaju tribusima INULEAE (A12), HELIANTHEAE (A18), SENECIONEAE (A16, A23). Takođe, u vidu klastera sa veoma malim vrednostima Euklidovog rastojanja (bliski 0), odvajaju se uglavnom vrste familije Apiaceae, a ono što karakteriše ovaj klaster je izražena heterogenost tribusa u okviru subfamilije APIOIDEAE (izuzev za tribus LASERPITIEAE koji je izdvojen u poseban klaster, bliži Asteraceae/Lamiaceae U32, U33). U okviru familije Apiaceae uočava se razlika u metaboličkom fluksu (zasebni klasteri) kada se porede vegetativni delovi biljaka: seme (U13, U14, U15) i nadzemni delovi. Izgleda da dolazi do izvesne favorizacije terpenoidnog fluksa u zavisnosti od dela biljke koji se ispituje. Biosintetski je moguće da se metabolizam (produkcija i akumulacija) terpenoida odvija na nivou drugačijih puteva u različitim organima jedne iste biljke (delovanjem različitih terpenskih sintaza), međutim deluje logičnije da je pre akumulacija metabolita ograničena. Takva pojava se do sada (aktuelna i u ovom slučaju) mogla jasno uočiti jedino u slučaju familije Asteraceae (izdvojenost korena i nadzemnog dela biljke po kriterijumu više različitih varijabli za opservacije A33, A34). Klase C1 i C3 odlikuju se heterogenošću sastava (ne može se sagledati jasna relacija, niti dominantan faktor), a kada poređimo odnose između samih grupa uočavamo

³³ Konstatacija koju treba proveriti, tribusi LAVANDULEAE, ROSMARINEAE, OCIMEAE i MERIANDREAE zastupljeni su sa po jednom vrstom-opservacijom (L45, L30, L47 i L36, respektivno).

³⁴ Molekularni sistematičari uvođe podelu roda *Achillea* na osnovu sekvene *nrlTS* i plastidnog *trnL-F* DNA na pet sekacija: *Achillea*, *Anthemioideae*, *Otanthus*, *Ptarmica* i *Babounya* (Ehrendorfer i Guo, 2005).



Slika 81a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 180 taksona (opservacija). Za transformisane varijable korišćena relativna zastupljenost odabranih terpenoidnih klasa naspram ukupne relativne zastupljenosti svih jedinjenja terpenoidnog metabolizma u svakoj od analiziranih opservacija: HT_t, MH_t, MO_t, SH_t, SO_t, DH_t, DO_t, TT_t). Klasteri dobijeni primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa (interval 0-272). Izdvojene su 3 grupe ulja: **C1 (95)**: L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L11, L12, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L19, L20, L22, L23, L24, L25, L26, L27, L28, L29, A1, L32, U1, U18, U21, U22, U23, U24, U25, U26, U28, U30, U36, U37, U46, C1, C3, A2, A6, A7, A8, A10, A11, A13, A14, A15, A17, A19, A20, A21, A24, A30, A31, A34, A36, A38, L35, L38, L39, L40, L42, L44, L50, L52, L58, L59, L61, L63, L64, L66, L67, L68, L70, L72, L74, L75, L76, L77, L78, L79, L80, L81, L82, L83, L85, L88, L89; **C2 (80)**: L21, L30, L31, U2, U3, U4, U5, U6, U7, U8, U9, U10, U11, U12, U13, U14, U15, U16, U17, U19, U20, U27, U29, U31, U32, U33, U34, U35, U38, U39, U40, U41, U42, U43, U44, U45, C2, A3, A5, A9, A12, A16, A18, A22, A23, A25, A26, A27, A28, A29, A32, A33, A35, A37, A39, A40, A41, A42, L33, L34, L36, L37, L41, L43, L45, L46, L47, L48, L49, L51, L53, L54, L55, L56, L57, L69, L71, L73, L84, L86; **C3 (5)**: A4, L60, L62, L65, L87.

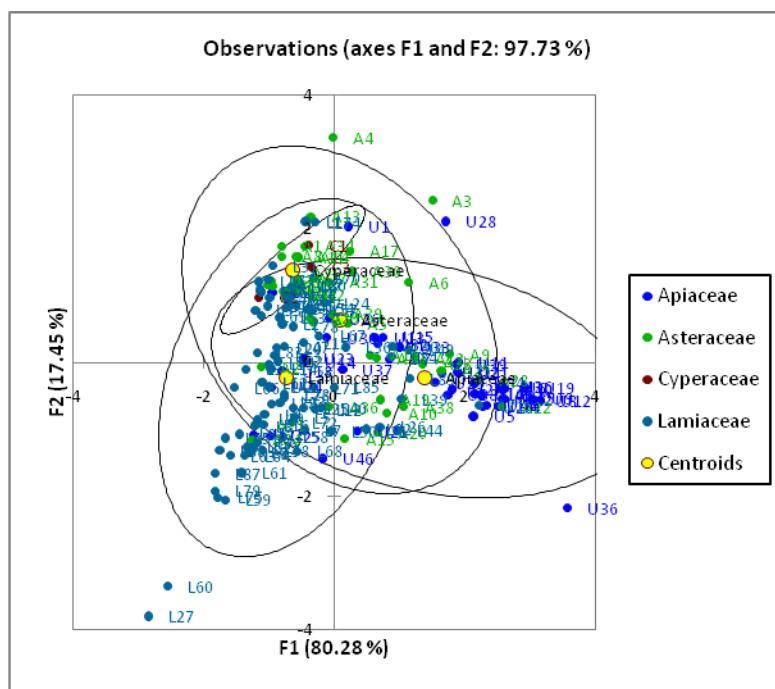


Slika 82. Pojedinačni prikaz PCA distribucije opservacija (180 taksona) i transformisanih varijabli (relativna zastupljenost odabranih terpenoidnih klasa naspram ukupne relativne zastupljenosti svih jedinjenja terpenoidnog metabolizma u svakoj od analiziranih opservacija). Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenju 23,96%, a osa F2 16,55% ukupne varijanse.

veliki stepen srodnosti (Euklidova udaljenost 191, a između grupa C2 i C1-C3 272). Klasa C3 je što se predstavnika familije Lamiaceae tiče, uglavnom sastavljena iz subfamilije LAMIOIDEAE.

PCA analiza za slučaj transformisanih varijabli (predstavljaju metabolički fluks klasa terpenoida) prikazana je na Slici 82. PCA faktorska ravan objašnjava 40,51% od ukupne varijabilnosti. Osa F1 objašnjava 23,96 %, dok osa F2 objašnjava 16,55% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje najviše doprinose objašnjenuj faktora F1 su SH_t i SO_t (\cos^2 0,471 i 0,314), dok transformisane varijable koja doprinose objašnjenuj faktora F2 su MO_t i MH_t (0,541 i 0,405). Na 2D prikazu (Slika 82) dat je prikaz varijabli i varijabli i opservacija skoncentrisanih oko faktora F1 i F2. Rezultati PCA prate rezultate AHC analize. Uočava se podela na tri grupe ulja. C2 grupa ulja u AHC analizi objašnjena je faktorom F2, izražen MH_t i/ili MO_t fluks terpenoidnog metabolizma. Na 2D dijagramu je moguće razlikovati C2 opservacije koje su se podelile u dva dominantna klastera: A35-L47(dominacija MO_t) i U7-U40 (dominacija MH_t). Grupa C1 u AHC analizi objašnjena je faktorom F1, izražen SH_t i/ili SO_t fluks terpenoidnog metabolizma.

Slika 83 daje prikaz zavisnosti opservacija od faktora F1 i F2 (faktori na osama F1 i F2 ekstrahovani su iz transformisanih varijabli). Uspešnost predikcije postavljenog modela u diskriminantnoj analizi bila je 66,67%, (120 od 180 opservacija ispravno dodeljeno u pretpostavljenom modelu) tj. klasifikacija u okviru zadatih kvalitativnih varijabli u do sada postavljenim modelima najviše odgovara taksonomskoj. Ipak, iako dobijeni procenat predikcije modela nije u velikoj meri zadovoljavajući, pokazao se kao najbolji kada treba vršiti poređenje u između odabralih familija. Predviđanja modela i reklasifikacija priloženi su u Tabeli 7.



Slika 83. Grafički prikaz DA distribucije opservacija dobijen primenom kvantitativnih varijabli (transformisanih: relativna zastupljenost odabralih terpenoidnih klasa naspram ukupne relativne zastupljenosti svih jedinjenja terpenoidnog metabolizma u svakoj od analiziranih opservacija) i kvalitativnih varijabli (dobijenih klasifikacijom svake od primenjenih opservacija u adekvatnu taksonomsku kategoriju tipa familije). Osa F1 doprinosi objašnjenu 80,28%, a osa F2 17,45% ukupne varijanse (faktori F1 i F2 ekstrahovani su iz transformisanih varijabli).

Tabela 7. Klasifikacija opservacija (180 nasumično odabranih taksona predstavnika četiri familije klase Magnoliopsida) prema modelu koji predviđa diskriminantna analiza. Pogrešno reklasifikovane opservacije (izvršene od strane programa) naglašene su boldiranim oznakama.

Obs	Prior	Posterior	Pr(API)	Pr(AST)	Pr(CYP)	Pr(LAM)	F1	F2	F3	D ² (API)	D ² (AST)	D ² (CYP)	D ² (LAM)
L1	LAM	CYP	0.019	0.268	0.540	0.173	-0.443	2.112	-2.535	19.656	14.396	12.993	15.269
L2	LAM	LAM	0.034	0.227	0.077	0.662	-0.795	0.580	-1.756	16.269	12.478	14.639	10.339
L3	LAM	LAM	0.013	0.107	0.023	0.856	-1.360	-0.099	-1.461	25.153	20.972	24.007	16.810
L4	LAM	LAM	0.024	0.090	0.003	0.883	-1.070	-0.780	-0.375	10.174	7.537	14.489	2.978
L5	LAM	LAM	0.059	0.117	0.003	0.821	-0.613	-0.813	-0.469	7.535	6.173	13.621	2.283
L6	LAM	LAM	0.016	0.049	0.001	0.934	-1.290	-1.345	-0.347	11.914	9.676	17.219	3.785
L7	LAM	LAM	0.080	0.115	0.001	0.804	-0.456	-1.015	-0.141	8.069	7.345	16.071	3.456
L8	LAM	LAM	0.019	0.072	0.002	0.907	-1.209	-0.945	-0.371	12.451	9.740	16.748	4.668
L9	LAM	LAM	0.057	0.133	0.003	0.808	-0.621	-0.677	-0.283	7.843	6.157	13.815	2.543
L10	LAM	LAM	0.020	0.081	0.002	0.897	-1.170	-0.844	-0.328	10.115	7.315	14.327	2.494
L11	LAM	LAM	0.021	0.137	0.003	0.839	-1.109	-0.296	0.171	9.563	5.791	13.203	2.159
L12	LAM	LAM	0.104	0.160	0.002	0.734	-0.286	-0.702	-0.081	5.944	5.096	13.734	2.045
L13	LAM	LAM	0.031	0.172	0.025	0.773	-0.912	0.107	-1.243	9.826	6.368	10.240	3.361
L14	LAM	LAM	0.028	0.147	0.017	0.809	-0.971	-0.091	-1.133	10.009	6.703	11.036	3.286
L15	LAM	LAM	0.065	0.252	0.026	0.657	-0.476	0.297	-1.107	8.129	5.422	9.949	3.501
L16	LAM	LAM	0.023	0.080	0.002	0.895	-1.089	-0.934	-0.274	9.990	7.534	14.919	2.707
L17	LAM	LAM	0.039	0.313	0.180	0.469	-0.573	1.172	-1.970	13.187	9.019	10.127	8.210
L18	LAM	LAM	0.035	0.287	0.146	0.531	-0.679	1.017	-1.899	13.033	8.833	10.181	7.602
L19	LAM	LAM	0.026	0.159	0.013	0.802	-0.999	-0.021	-0.761	10.158	6.526	11.561	3.289
L20	LAM	LAM	0.032	0.190	0.028	0.750	-0.880	0.219	-1.216	10.509	6.930	10.740	4.179
L21	LAM	API	0.909	0.058	0.000	0.032	2.210	-0.636	-0.081	4.519	10.021	22.174	11.195
L22	LAM	LAM	0.018	0.055	0.001	0.926	-1.238	-1.284	-0.188	13.533	11.267	19.157	5.612
L23	LAM	LAM	0.038	0.118	0.005	0.839	-0.834	-0.599	-0.637	9.470	7.224	13.649	3.294
L24	LAM	LAM	0.088	0.428	0.023	0.461	-0.153	0.888	-0.330	6.622	3.449	9.330	3.301
L25	LAM	LAM	0.075	0.142	0.003	0.780	-0.477	-0.676	-0.412	8.036	6.768	14.337	3.354
L26	LAM	API	0.451	0.155	0.001	0.393	0.699	-0.961	-0.030	4.469	6.604	17.175	4.741
L27	LAM	LAM	0.001	0.002	0.000	0.997	-2.850	-3.794	0.615	114.312	111.942	123.095	99.512
L28	LAM	LAM	0.042	0.135	0.005	0.817	-0.772	-0.475	-0.587	9.499	7.182	13.625	3.582
L29	LAM	LAM	0.030	0.109	0.004	0.858	-0.963	-0.616	-0.491	10.577	7.976	14.573	3.844
L30	LAM	API	0.405	0.351	0.002	0.242	0.892	0.236	0.745	4.383	4.665	15.486	5.410
A1	AST	AST	0.020	0.480	0.078	0.422	-0.803	1.742	-0.342	11.838	5.505	9.136	5.760
L31	LAM	LAM	0.018	0.444	0.028	0.510	-0.941	1.451	0.372	11.827	5.385	10.881	5.110
L32	LAM	LAM	0.032	0.191	0.008	0.769	-0.865	0.024	-0.200	8.539	4.976	11.417	2.196
U1	API	AST	0.070	0.403	0.370	0.157	0.214	2.034	-2.314	14.997	11.494	11.663	13.376
U2	API	API	0.816	0.126	0.000	0.058	1.889	-0.145	0.156	3.412	7.147	18.639	8.708
U3	API	API	0.932	0.051	0.000	0.017	2.540	-0.368	0.126	4.725	10.542	23.241	12.782
U4	API	API	0.942	0.040	0.000	0.018	2.511	-0.663	-0.007	4.482	10.781	23.578	12.425
U5	API	API	0.904	0.058	0.000	0.038	2.128	-0.801	0.100	3.953	9.462	22.156	10.268
U6	API	API	0.939	0.047	0.000	0.014	2.614	-0.384	0.212	5.015	11.018	24.043	13.376
U7	API	API	0.430	0.291	0.003	0.276	0.842	0.054	-0.133	3.161	3.942	12.960	4.044
U8	API	API	0.972	0.022	0.000	0.006	3.073	-0.572	0.069	6.554	14.124	27.770	16.872

Nastavak Tabele 6

U9	API	API	0.969	0.024	0.000	0.006	3.015	-0.540	0.092	6.328	13.684	27.250	16.398
U10	API	API	0.891	0.072	0.000	0.036	2.149	-0.470	0.012	3.728	8.748	20.775	10.136
U11	API	API	0.810	0.133	0.001	0.055	1.900	0.009	-0.164	3.458	7.066	17.614	8.824
U12	API	API	0.975	0.020	0.000	0.005	3.154	-0.562	0.083	6.849	14.608	28.388	17.511
U13	API	AST	0.285	0.406	0.002	0.307	0.618	0.375	0.844	5.174	4.469	14.911	5.031
U14	API	LAM	0.065	0.266	0.002	0.667	-0.452	0.008	0.833	7.571	4.736	14.156	2.900
U15	API	AST	0.329	0.399	0.002	0.270	0.745	0.381	0.844	4.952	4.566	15.183	5.347
U16	API	API	0.934	0.050	0.000	0.016	2.567	-0.361	0.236	4.893	10.727	23.707	13.054
U17	API	LAM	0.019	0.403	0.006	0.572	-0.951	1.054	1.363	13.483	7.351	15.688	6.651
U18	API	LAM	0.038	0.176	0.007	0.779	-0.794	-0.131	-0.354	10.889	7.833	14.259	4.859
U19	API	API	0.961	0.031	0.000	0.008	2.911	-0.370	-0.145	5.920	12.797	25.418	15.567
U20	API	API	0.918	0.054	0.000	0.028	2.279	-0.658	0.056	4.092	9.760	22.359	11.048
U21	API	LAM	0.301	0.152	0.001	0.546	0.353	-1.024	-0.083	5.195	6.561	16.603	4.004
U22	API	LAM	0.018	0.064	0.002	0.917	-1.239	-1.077	-0.268	13.660	11.063	18.458	5.742
U23	API	LAM	0.069	0.222	0.017	0.692	-0.469	0.068	-0.978	7.807	5.470	10.645	3.200
U24	API	LAM	0.029	0.127	0.008	0.836	-0.957	-0.365	-0.750	10.470	7.539	13.177	3.778
U25	API	LAM	0.028	0.086	0.001	0.885	-0.978	-1.103	0.728	17.128	14.896	24.978	10.240
U26	API	LAM	0.112	0.374	0.026	0.488	-0.072	0.663	-0.784	6.241	3.831	9.130	3.298
U27	API	API	0.820	0.111	0.000	0.069	1.807	-0.398	0.053	3.201	7.197	18.714	8.157
U28	API	AST	0.377	0.577	0.006	0.040	1.709	2.113	0.709	52.958	52.110	61.216	57.441
U29	API	API	0.742	0.149	0.001	0.108	1.542	-0.298	-0.152	2.970	6.180	16.697	6.819
U30	API	LAM	0.120	0.278	0.049	0.553	-0.117	0.375	-1.744	9.479	7.795	11.274	6.421
U31	API	API	0.754	0.156	0.001	0.089	1.646	-0.154	0.079	3.061	6.209	17.187	7.334
U32	API	AST	0.312	0.381	0.002	0.305	0.661	0.282	0.753	4.712	4.312	14.748	4.759
U33	API	API	0.447	0.337	0.001	0.214	0.996	0.233	0.706	4.087	4.656	15.544	5.557
U34	API	API	0.878	0.086	0.000	0.036	2.148	-0.306	0.271	3.883	8.525	20.896	10.266
U35	API	API	0.945	0.040	0.000	0.015	2.604	-0.541	-0.004	4.861	11.192	23.947	13.201
U36	API	API	0.996	0.002	0.000	0.002	3.575	-2.177	-2.312	170.317	182.821	194.171	182.949
U37	API	LAM	0.187	0.267	0.006	0.540	0.128	-0.102	-0.363	4.741	4.026	11.723	2.616
U38	API	API	0.811	0.110	0.000	0.079	1.737	-0.484	-0.037	3.155	7.151	18.492	7.823
U39	API	API	0.814	0.127	0.001	0.058	1.872	-0.032	-0.486	3.565	7.287	17.122	8.836
U40	API	API	0.938	0.047	0.000	0.015	2.577	-0.402	0.050	4.791	10.790	23.421	13.010
U41	API	API	0.826	0.117	0.001	0.056	1.901	-0.166	-0.149	3.350	7.258	18.104	8.717
U42	API	API	0.942	0.042	0.000	0.016	2.566	-0.550	0.130	4.845	11.043	24.062	13.012
U43	API	API	0.905	0.065	0.000	0.029	2.256	-0.478	0.151	3.999	9.261	21.772	10.850
U44	API	API	0.921	0.054	0.000	0.026	2.334	-0.633	0.271	4.381	10.071	23.200	11.552
U45	API	API	0.906	0.064	0.000	0.029	2.260	-0.499	0.202	3.991	9.281	21.945	10.854
U46	API	LAM	0.136	0.098	0.001	0.765	-0.179	-1.435	0.054	7.017	7.670	17.871	3.566
C1	CYP	CYP	0.033	0.336	0.359	0.271	-0.391	1.758	-2.245	15.028	10.413	10.280	10.842
C2	CYP	LAM	0.014	0.346	0.007	0.634	-1.156	0.974	1.245	13.758	7.277	15.168	6.069
C3	CYP	LAM	0.048	0.360	0.227	0.365	-0.359	1.428	-2.019	12.801	8.759	9.681	8.731
A2	AST	LAM	0.020	0.153	0.006	0.820	-1.123	-0.070	-0.149	10.090	6.004	12.330	2.651
A3	AST	AST	0.159	0.810	0.000	0.030	1.505	2.426	4.441	111.372	108.120	124.969	114.702

Nastavak Tabele 6

A4	AST	AST	0.019	0.860	0.044	0.078	-0.017	3.364	1.243	90.618	82.940	88.890	87.744
A5	AST	AST	0.152	0.453	0.003	0.392	0.206	0.582	0.999	6.780	4.595	14.483	4.880
A6	AST	API	0.419	0.402	0.044	0.136	1.140	1.198	-1.582	7.773	7.856	12.288	10.023
A7	AST	LAM	0.077	0.314	0.046	0.563	-0.323	0.617	-1.285	8.242	5.440	9.304	4.274
A8	AST	LAM	0.022	0.426	0.099	0.453	-0.801	1.589	-0.758	12.012	6.098	9.014	5.977
A9	AST	API	0.762	0.167	0.001	0.070	1.763	0.121	-0.116	3.382	6.424	16.712	8.162
A10	AST	API	0.490	0.171	0.001	0.338	0.808	-0.755	-0.161	3.919	6.026	16.146	4.663
A11	AST	LAM	0.031	0.388	0.193	0.389	-0.590	1.585	-1.561	12.289	7.215	8.612	7.209
A12	AST	API	0.568	0.268	0.001	0.163	1.237	0.069	0.620	3.760	5.266	16.552	6.256
A13	AST	CYP	0.023	0.312	0.493	0.172	-0.362	2.185	-2.324	17.982	12.730	11.816	13.924
A14	AST	AST	0.034	0.473	0.084	0.408	-0.542	1.573	-0.699	10.227	4.990	8.439	5.284
A15	AST	LAM	0.234	0.133	0.001	0.631	0.163	-1.138	-0.249	5.979	7.111	16.670	3.997
A16	AST	LAM	0.295	0.341	0.003	0.361	0.548	0.115	0.438	4.028	3.739	13.545	3.622
A17	AST	AST	0.109	0.554	0.092	0.245	0.237	1.668	-1.073	9.040	5.788	9.369	7.423
A18	AST	LAM	0.020	0.405	0.011	0.564	-0.934	1.139	0.886	11.957	5.894	13.041	5.234
A19	AST	API	0.428	0.203	0.002	0.367	0.706	-0.553	-0.162	3.692	5.183	14.849	4.001
A20	AST	API	0.433	0.153	0.001	0.414	0.660	-1.046	0.239	5.224	7.310	18.565	5.311
A21	AST	LAM	0.019	0.073	0.002	0.906	-1.207	-0.929	-0.335	12.893	10.145	17.212	5.115
A22	AST	API	0.946	0.038	0.000	0.016	2.564	-0.657	0.027	4.798	11.212	24.153	12.962
A23	AST	API	0.629	0.229	0.001	0.141	1.349	-0.018	0.415	3.396	5.419	16.530	6.385
A24	AST	LAM	0.017	0.060	0.001	0.922	-1.256	-1.153	-0.185	13.884	11.344	19.019	5.886
A25	AST	API	0.746	0.164	0.001	0.090	1.640	-0.119	0.184	3.161	6.194	17.350	7.398
A26	AST	LAM	0.030	0.468	0.024	0.477	-0.658	1.329	0.309	9.994	4.522	10.467	4.484
A27	AST	AST	0.031	0.534	0.004	0.432	-0.571	1.246	1.955	14.898	9.206	19.153	9.630
A28	AST	API	0.885	0.083	0.000	0.031	2.218	-0.260	0.296	4.082	8.816	21.275	10.759
A29	AST	LAM	0.060	0.411	0.004	0.525	-0.372	0.671	1.068	8.852	4.990	14.065	4.497
A30	AST	AST	0.137	0.513	0.065	0.284	0.275	1.366	-1.060	7.705	5.072	9.189	6.252
A31	AST	AST	0.088	0.439	0.083	0.389	-0.087	1.205	-1.285	9.435	6.222	9.544	6.462
A32	AST	API	0.337	0.328	0.002	0.334	0.648	0.064	0.450	3.850	3.904	13.958	3.867
A33	AST	LAM	0.018	0.421	0.011	0.550	-0.969	1.216	1.061	12.972	6.622	14.002	6.088
A34	AST	AST	0.032	0.352	0.321	0.295	-0.452	1.742	-2.078	14.431	9.627	9.807	9.975
A35	AST	LAM	0.016	0.400	0.010	0.573	-1.019	1.158	1.048	12.419	6.043	13.405	5.322
A36	AST	LAM	0.142	0.188	0.001	0.668	-0.090	-0.658	0.332	5.994	5.431	15.229	2.897
A37	AST	LAM	0.030	0.415	0.010	0.545	-0.711	1.011	0.771	9.715	4.492	11.892	3.946
A38	AST	API	0.591	0.169	0.001	0.239	1.065	-0.658	0.105	3.319	5.826	16.778	5.130
A39	AST	AST	0.103	0.456	0.005	0.435	-0.029	0.728	0.800	7.122	4.146	13.022	4.242
A40	AST	LAM	0.026	0.426	0.008	0.539	-0.772	1.063	1.077	11.601	6.019	13.949	5.548
A41	AST	LAM	0.028	0.421	0.006	0.545	-0.739	0.976	1.257	11.855	6.445	14.964	5.930
A42	AST	LAM	0.036	0.446	0.008	0.510	-0.598	1.026	1.009	10.546	5.505	13.589	5.238
L33	LAM	LAM	0.013	0.295	0.007	0.685	-1.207	0.784	1.021	12.691	6.489	14.082	4.805
L34	LAM	LAM	0.029	0.420	0.006	0.545	-0.722	0.949	1.294	11.869	6.538	15.206	6.014
L35	LAM	LAM	0.046	0.178	0.006	0.770	-0.704	-0.192	-0.331	8.093	5.366	12.065	2.440
L36	LAM	LAM	0.170	0.363	0.003	0.463	0.174	0.231	0.604	5.191	3.673	13.141	3.187

Nastavak Tabele 6

L37	LAM	LAM	0.038	0.424	0.005	0.533	-0.583	0.865	1.237	10.808	6.004	14.868	5.548
L38	LAM	LAM	0.023	0.063	0.001	0.913	-1.092	-1.312	0.213	13.212	11.232	20.291	5.881
L39	LAM	API	0.575	0.176	0.001	0.247	1.028	-0.545	-0.302	3.360	5.723	15.525	5.047
L40	LAM	LAM	0.115	0.184	0.001	0.699	-0.204	-0.684	0.692	9.067	8.125	18.619	5.458
L41	LAM	LAM	0.012	0.405	0.007	0.576	-1.150	1.212	1.557	15.268	8.278	16.533	7.577
L42	LAM	LAM	0.027	0.131	0.005	0.837	-0.993	-0.362	-0.396	10.014	6.858	13.246	3.144
L43	LAM	LAM	0.032	0.436	0.016	0.516	-0.662	1.131	0.481	9.695	4.493	11.122	4.156
L44	LAM	API	0.574	0.137	0.000	0.289	0.960	-1.015	0.076	4.143	7.008	18.277	5.513
L45	LAM	LAM	0.032	0.401	0.005	0.562	-0.696	0.843	1.246	11.210	6.147	14.900	5.469
L46	LAM	LAM	0.018	0.344	0.006	0.632	-1.013	0.844	1.174	12.385	6.523	14.653	5.304
L47	LAM	LAM	0.035	0.264	0.004	0.698	-0.762	0.242	0.817	9.021	4.983	13.564	3.035
L48	LAM	LAM	0.018	0.374	0.006	0.601	-0.991	0.965	1.269	13.000	6.953	15.152	6.006
L49	LAM	API	0.510	0.308	0.001	0.180	1.140	0.195	0.701	4.052	5.061	16.202	6.132
L50	LAM	LAM	0.163	0.144	0.001	0.693	-0.046	-1.024	0.158	6.724	6.970	16.985	3.825
L51	LAM	LAM	0.030	0.382	0.006	0.583	-0.748	0.817	1.106	10.829	5.728	14.127	4.880
L52	LAM	LAM	0.015	0.052	0.001	0.932	-1.332	-1.263	-0.189	13.757	11.214	18.936	5.440
L53	LAM	LAM	0.027	0.342	0.005	0.627	-0.834	0.676	1.172	10.991	5.886	14.523	4.670
L54	LAM	LAM	0.054	0.433	0.005	0.508	-0.405	0.802	1.076	9.347	5.168	14.018	4.850
L55	LAM	LAM	0.013	0.379	0.007	0.601	-1.134	1.094	1.405	14.720	8.030	16.137	7.108
L56	LAM	LAM	0.014	0.376	0.006	0.604	-1.112	1.057	1.399	14.472	7.907	16.088	6.957
L57	LAM	LAM	0.060	0.445	0.004	0.491	-0.334	0.785	1.209	9.172	5.160	14.441	4.965
L58	LAM	LAM	0.043	0.087	0.001	0.869	-0.788	-1.110	-0.161	10.353	8.945	17.288	4.339
L59	LAM	LAM	0.007	0.021	0.000	0.971	-1.665	-2.054	-0.054	17.841	15.759	24.491	8.105
L60	LAM	LAM	0.001	0.003	0.000	0.996	-2.554	-3.345	-0.836	109.059	107.194	114.792	95.623
L61	LAM	LAM	0.012	0.037	0.000	0.951	-1.422	-1.647	0.110	16.798	14.580	23.428	8.077
L62	LAM	LAM	0.020	0.151	0.001	0.827	-1.103	-0.296	0.971	25.569	21.526	30.774	18.129
L63	LAM	LAM	0.009	0.036	0.001	0.954	-1.588	-1.392	-0.602	22.648	19.814	26.417	13.279
L64	LAM	LAM	0.013	0.045	0.001	0.940	-1.379	-1.386	-0.171	13.463	11.006	18.885	4.946
L65	LAM	LAM	0.006	0.070	0.000	0.923	-1.661	-1.129	3.126	79.724	74.912	89.512	69.759
L66	LAM	LAM	0.009	0.103	0.002	0.886	-1.531	-0.376	0.750	22.565	17.632	25.875	13.330
L67	LAM	LAM	0.097	0.292	0.032	0.579	-0.228	0.402	-1.251	7.358	5.164	9.566	3.792
L68	LAM	LAM	0.067	0.086	0.001	0.846	-0.565	-1.324	0.008	10.280	9.760	19.133	5.199
L69	LAM	LAM	0.016	0.301	0.005	0.678	-1.124	0.704	1.243	12.851	6.922	15.260	5.298
L70	LAM	LAM	0.060	0.422	0.095	0.423	-0.307	1.270	-1.253	9.330	5.426	8.406	5.425
L71	LAM	LAM	0.092	0.205	0.003	0.700	-0.320	-0.370	0.179	9.629	8.026	16.713	5.568
L72	LAM	LAM	0.055	0.112	0.002	0.831	-0.649	-0.896	-0.147	9.204	7.778	16.034	3.777
L73	LAM	LAM	0.017	0.410	0.014	0.560	-1.009	1.238	0.835	12.491	6.079	12.851	5.454
L74	LAM	CYP	0.026	0.297	0.507	0.171	-0.299	2.103	-2.487	17.603	12.715	11.645	13.823
L75	LAM	LAM	0.006	0.019	0.000	0.975	-1.782	-2.018	-0.467	28.068	25.769	33.338	17.870
L76	LAM	LAM	0.042	0.137	0.004	0.817	-0.765	-0.521	-0.235	8.876	6.529	13.851	2.960
L77	LAM	LAM	0.020	0.061	0.001	0.918	-1.177	-1.202	-0.270	12.219	10.000	17.670	4.564
L78	LAM	LAM	0.047	0.260	0.048	0.645	-0.626	0.541	-1.354	9.690	6.260	9.640	4.443
L79	LAM	LAM	0.005	0.023	0.000	0.972	-1.822	-1.918	0.501	47.041	44.119	53.686	36.597

Nastavak Tabele 6

L80	LAM	LAM	0.044	0.321	0.171	0.464	-0.510	1.152	-1.953	12.328	8.351	9.617	7.616
L81	LAM	LAM	0.012	0.052	0.002	0.934	-1.447	-1.072	-0.633	13.299	10.285	16.542	4.528
L82	LAM	LAM	0.349	0.163	0.001	0.487	0.484	-0.993	0.281	5.781	7.303	18.319	5.118
L83	LAM	LAM	0.018	0.161	0.016	0.805	-1.180	0.153	-0.716	15.268	10.850	15.467	7.629
L84	LAM	API	0.429	0.306	0.002	0.263	0.872	0.088	0.205	3.359	4.037	13.821	4.342
L85	LAM	LAM	0.154	0.238	0.002	0.606	-0.003	-0.369	0.400	5.339	4.474	14.119	2.602
L86	LAM	LAM	0.014	0.369	0.007	0.611	-1.131	1.061	1.277	14.093	7.514	15.384	6.505
L87	LAM	LAM	0.005	0.032	0.000	0.963	-1.823	-1.656	1.516	43.584	39.843	51.330	33.059
L88	LAM	LAM	0.006	0.036	0.001	0.956	-1.752	-1.309	-0.154	25.025	21.461	28.723	14.925
L89	LAM	API	0.565	0.238	0.001	0.196	1.151	-0.241	0.888	9.317	11.044	23.281	11.431

Obs – opservacija; Prior - klasifikacija u okviru date grupe opservacija; Posterior - predviđanje modela; Pr(FAM) – verovatnoća pripadnosti grupi po modelu; F1, F2, F3 - faktori vrednosti kvadrata rastojanja (D^2); API – Apiaceae; AST – Asteraceae; CYP – Cyperaceae; LAM – Lamiaceae.

4.3. Statistička analiza sastava etarskih ulja biljnih vrsta predstavnika jedne familije

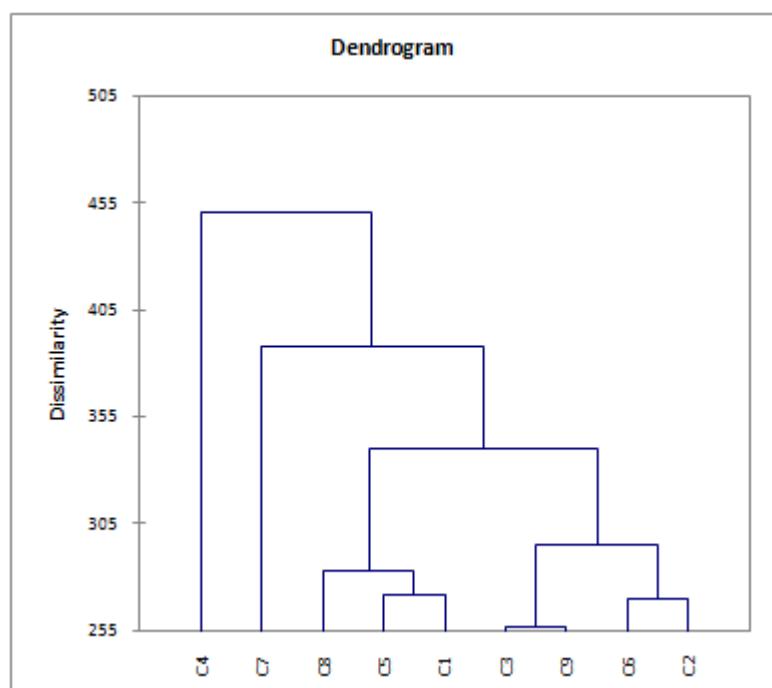
Statistička analiza primenjena je i na slučaj svake od upoređivanih familija (osim Cyperaceae), dok su sistemi klasifikacije varijabli ograničeni na originalne varijable (identifikovane komponente) sa relativnom procentualnom zastupljeniču u opservacijama $\geq 1\%$, i na više transformisanih varijabli: relativna zastupljenost klase isparljivih metabolita identifikovanih u opservacijama, relativna zastupljenost klase monoterpenoidnih strukturnih tipova i relativna zastupljenost klase seskviterpenoidnih strukturnih tipova.

4.3.1. Familija Apiaceae

4.3.1.1. Originalne varijable sa relativnom procentualnom zastupljeniču $\geq 1\%$

AHC analiza daje podelu na devet grupa ulja, a dendogram nastao po presecanju prilikom grupisanja dat je na Slici 84a. Najveći stepen homogenosti opservacija unutar grupa (ne uzimajući u obzir monotipske) je za grupu C6 (332,1015; opservacije U34, U31, U39, U40, U27 i U38, Tabela 5), dok je najmanji stepen homogenosti u grupi C2 (31 opservacija, Prilog 6, Slika 84b, Tabela 5). Grupu C4 (monotipski klaster) karakteriše najveća Euklidova udaljenost (450), tj. najveći stepen različitosti u odnosu na ostale grupe (opservacija). U hemijskom smislu komponente ne velike relativne zastupljenosti, poput 1-dekanola (1,6%), benzil-benzoata (1,2%), seskviterpenoida aromadendranskog tipa: aromadendren, izo-spatulenol, viridiflorol, globulol (2,1; 1,9; 1,0 i 4,1, respektivno), odgovorne su za odvajanje opservacije U23 u posebnu grupu. Treba napomenuti da navedena identifikovana jedinjenja nisu od taksonomskog značaja, jer ni njihovi relativni procenti, niti učestalost javljanja nisu izuzetak za familiju Apiaceae, odnosno za subfamiliju Apieae kojoj U23 pripada (Marongiu et al., 2006; Ayoub et. al., 2006; Mojab i Nickavar, 2003; Vinokurova et al., 1999). Grupu ulja C7 (monotipska, opservacija U28) karakterišu karotenoidni derivati: heksahidrofarnezilacetona, trans-β-damascenon, geranilacetona (5,1; 2,9 i 2,7%, respektivno) i seskviterpeni kedranskog i kuparanskog tipa: funebren i kuparen (4,7 i 1%). Iako je opservacija U28 izdvojena u posebnu kladu na dendogramu, ni jedna od pomenutih komponenata nema hemotaksonomski značaj (Kapetanos et al., 2008; Saad et al., 1995). Grupe ulja C8 (U30), C5 (U24) i C1 (U36, U1, U26) bliske su po sadržaju β-kariofilena (2,1-3,2%), a karakteristike svake od njih su C8: germakren D-4-ol, veći procenat τ-murolola i τ-kadinola (12,3; 6,1; 3,1%, respektivno); C5: β-selinan, kariofilen-oksid, α-selinan, trans-kalamenen i ciklokoloren (44,2; 19,2; 4 i 2%, respektivno); C1: uporediv sadržaj humulen-epoksida (3,5-5,2%), odnosno oksigenovanih seskviterpena

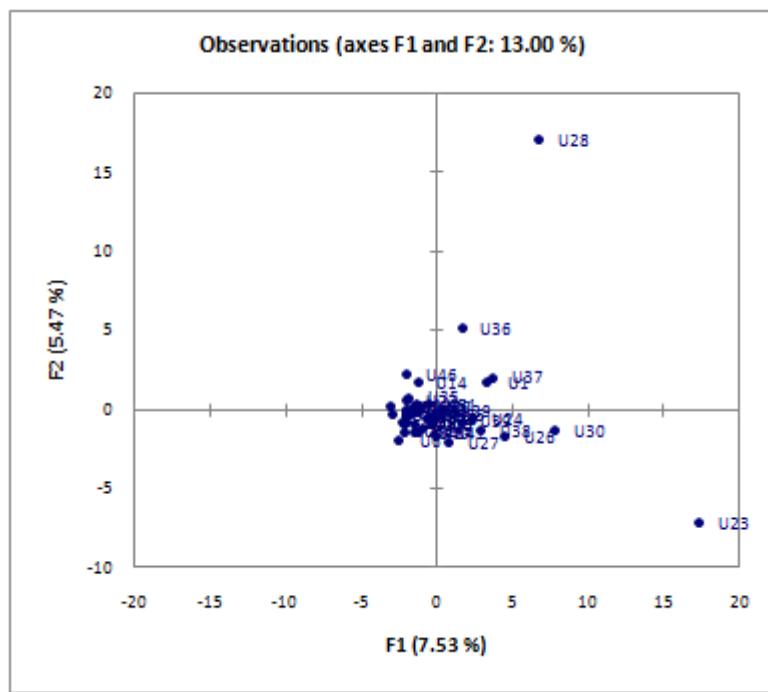
humulanskog tipa, a opservacija U36 unutar grupe se razlikuje od U1 i U26 po prisustvu oktil-2-metilbutanoata i oktil-2-metilpropanoata (25,0 i 16,1%). Sve pomenute komponente gotovo da su uobičajene u familiji Apiaceae, osim oktil-2-metilbutanoata i oktil-2-metilpropanoata, pa bi ova jedinjenja možda mogli da uzmemo u obzir kao taksonomske markere za razlikovanje roda *Eryngium*? (donošenju zaključka treba da prethodi detaljna analiza roda) od ostalih vrsta familije Apiaceae. Za klasifikaciju svih do sada pomenutih Apiaceae ulja u grupe izgleda da je dominantan uticaj geografskog i sredinskog faktora (opservacije uglavnom potiču iz planinskih oblasti Srbije). Najhomogeniju grupu, monotipske klade C3 i C9, karakteriše komponenta (3E,6E)- α -farnezen, koja nije identifikovana u ostalim opservacijama. C6 grupu (Prilog 6, Tabela 84b) odlikuje uporediv sadržaj β -kariofilena, α -humulena i δ -kadinena (relativno nizak procenat pomenutih komponenata u ulju, ne premašuju 5%). U grupi C2 (najveći stepen varijabilnosti unutar klase, 2582.02), bliskost opservacija U14, U13, U17, i opservacija U7, U19, U9 i U16 (Prilog 6, Tabela 84b) se povezuje sa biljnim organom iz koga je vršeno izolovanje ulja: seme biljke, odnosno list. Deluje da je u familiji Apiaceae za klasifikaciju u grupe ulja bitniji deo biljnog organa iz koga je vršeno izolovanje nego što je pripadnost taksonomskoj kategoriji tipa sekcije. Primećena specijalizacija u produkciji (ili akumulaciji) isparljivih metabolita može biti uslovljena razlikom u sekretornim elementima u pojedinim strukturama tkiva, ili razlikom u funkciji organa biljke.



Slika 84a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 46 taksona (opservacija) familije Apiaceae. Za varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ (identifikovanih u makar jednom od 46 uzorka- opservacija). Vardov metod korišćen kao kriterijum za grupisanje, Euklidova udaljenost korišćena kao kriterijum procene stepena različitosti grupa (interval 0-450). Izdvojeno je 9 grupa ulja: **C1 (3)**: U1, U26, U36; **C2 (31)**: U2, U3, U4, U5, U6, U7, U8, U9, U10, U11, U12, U13, U14, U15, U16, U17, U18, U19, U20, U22, U25, U29, U32, U33, U35, U37, U41, U42, U43, U44, U45; **C3 (1)**: U21; **C4 (1)**: U23; **C5 (1)**: U24; **C6 (6)**: U27, U31, U34, U38, U39, U40; **C7 (1)**: U28; **C8 (1)**: U30; **C9 (1)**: U46.

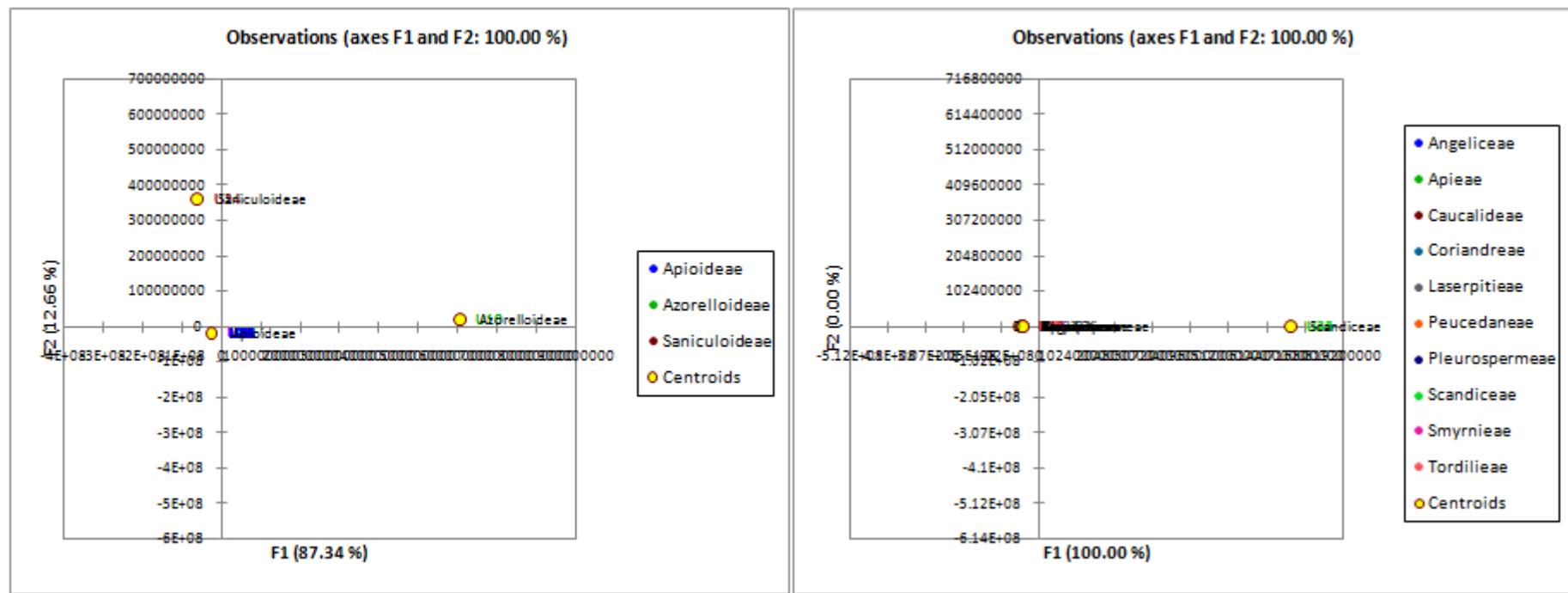
PCA analiza opservacija (familija Apiaceae, varijable komponente ulja $\geq 1\%$) prikazana je na Slici 85. PCA faktorska ravan objašnjava 13,00% od ukupne varijabilnosti. Osa F1 objašnjava 7,53%, dok osa F2 objašnjava 5,47% ukupne varijabilnosti. Varijable koje najviše doprinose objašnjenu faktora F1 su β -elemen, spatulenol, γ -kadinen, aromadendren, izospatulenol, (E,Z)-2,4-dekadienal, viridiflorol, globulol, benzil-benzoat, δ -kadinen, α -

muurolen, α -kadinol, (*E,E*)-2,4-nonadienal, 1-dekanol i biciklogermakren (0,690; 0,609; 0,598; 0,559; 0,535; 0,533; 0,530; 0,527; 0,501; 0,463; 0,453; 0,434 i 0,416, respektivno), dok su kuparen, *trans*- β -damascenon, heksahidrofarnezilacetон, β -funebren, *trans*- β -jonon, geranilacetон, dekanal i 2-pentifuran varijable koje doprinose objašnjenju faktora F2 (0,784; 0,715; 0,714; 0,714; 0,701; 0,690; 0,657 i 0,494, respektivno). Na 2D prikazu (Slika 85) dat je prikaz opservacija skoncentrisanih oko faktora F1 i F2, ali diferencijacija na grupe primećuje se samo za opservacije U23 i U28 (jedine sadrže varijable koje najviše doprinose objašnjenju F1 i F2). Kako je diferencijacija izostala, smatra se da odabrane varijable (isparljivi sekundarni metaboliti) ne mogu biti od koristi pri uspostavljanju sistema koji bi pomogao kao pomoći metoda u klasifikaciji i razrešenju komplikovanih ili problematičnih odnosa u familiji Apiaceae (problem koji postoji kako u taksonomiji, tako i u molekularnoj sistematici), jer ne postoji izražena razlika u njihovoj produkciji.



Slika 85. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za originalne varijable primeni procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ identifikovanih u makar jednom od 46 Apiaceae taksona - opservacija. Ose (F1 i F2 faktori-prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove opservacija. Osa F1 doprinosi objašnjenju 7,53%, a osa F2 5,47% ukupne varijanse.

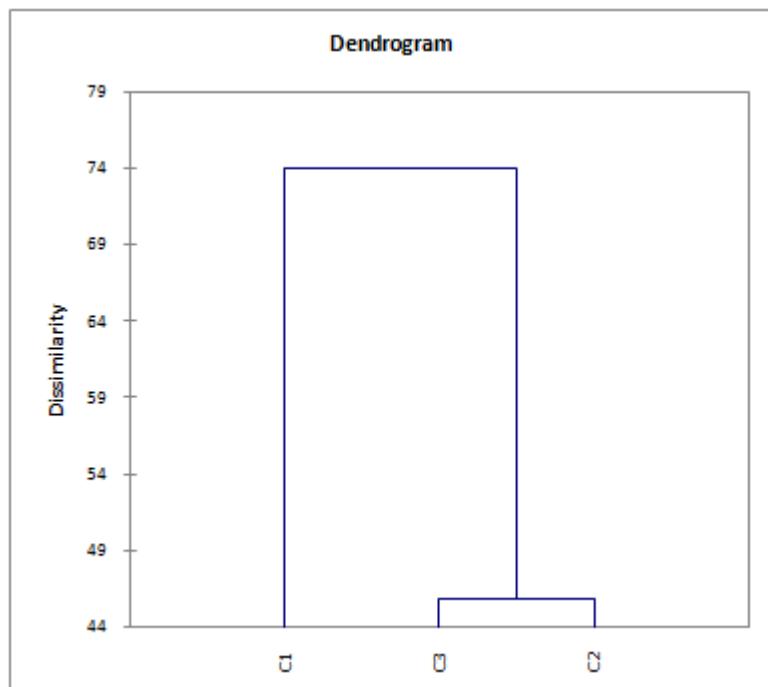
DA analiza na izdvojenom uzorku opservacija familije Apiaceae, kada se za kvalitativne varijable zada pripadnost subfamiliji (Apioideae, Azorelloideae i Saniculoideae), odnosno tribusima u okviru subfam Apioideae (Angeliceae, Apieae, Caucalideae, Coriandreae, Laserpitieae, Peucedaneae, Pleurospermeae, Scandiceae, Smyrnieae i Tordilieae), prikazuje (Slika 86a,b) da primena originalnih varijabli: komponente etarskih ulja $\geq 1\%$ ne prati taksonomsku klasifikaciju, i od ograničene je upotrebe vrednosti. Predikcija postavljenog modela, i za slučaj pripadnosti opservacija u sklopu subfamilije (procenat predikcije 2,13%), ali i za slučaj pripadnosti tribusima u okviru subfamilije Apioideae (procenat predikcije 4,35%) je veoma mala.



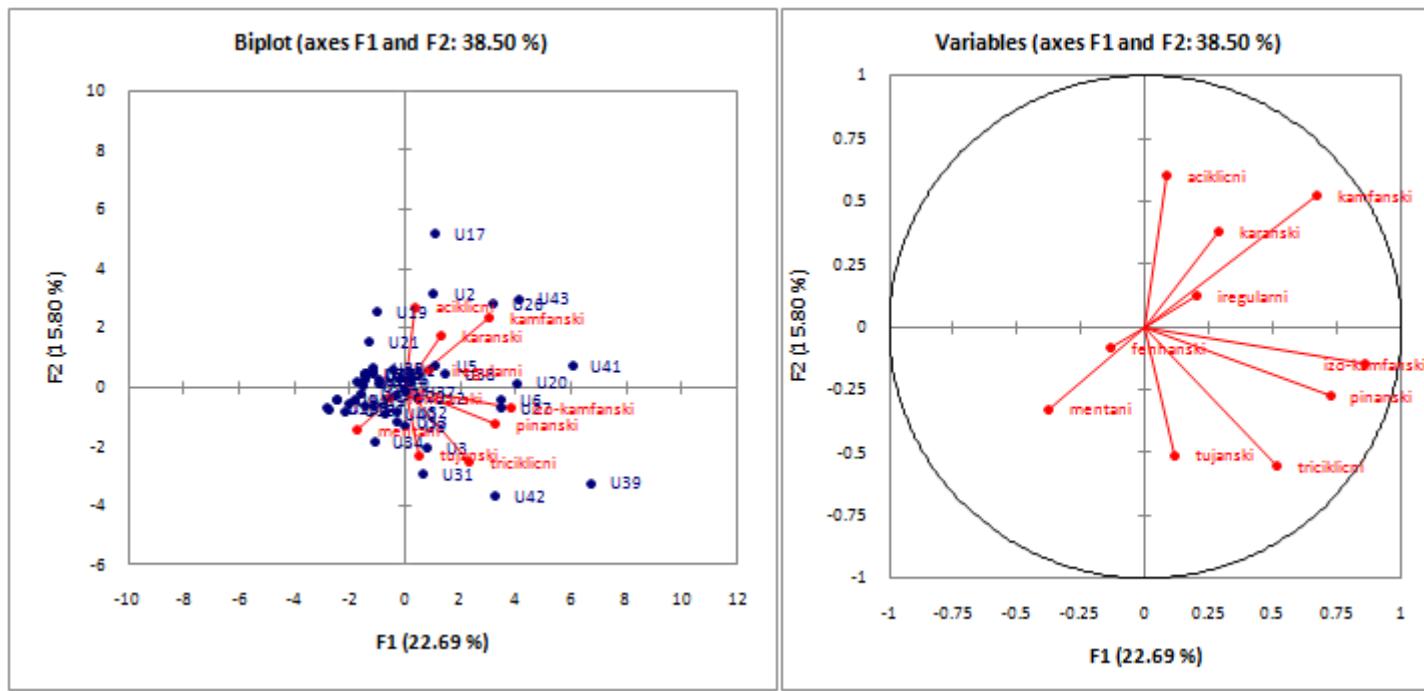
Slika 86. Grafički prikaz DA distribucije opservacija (uzoraka ulja 46 taksona familije Apiaceae) dobijen primenom kvantitativnih (relativna zastupljenost komponenata u makar jednom od analiziranih uzoraka $\geq 1\%$) i kvalitativnih varijabli: a) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost subfamiliji Apiaceae b) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost tribusima subfamilije Apioideae.

4.2.1.2. Transformisane varijable- monoterpenski strukturalni tipovi

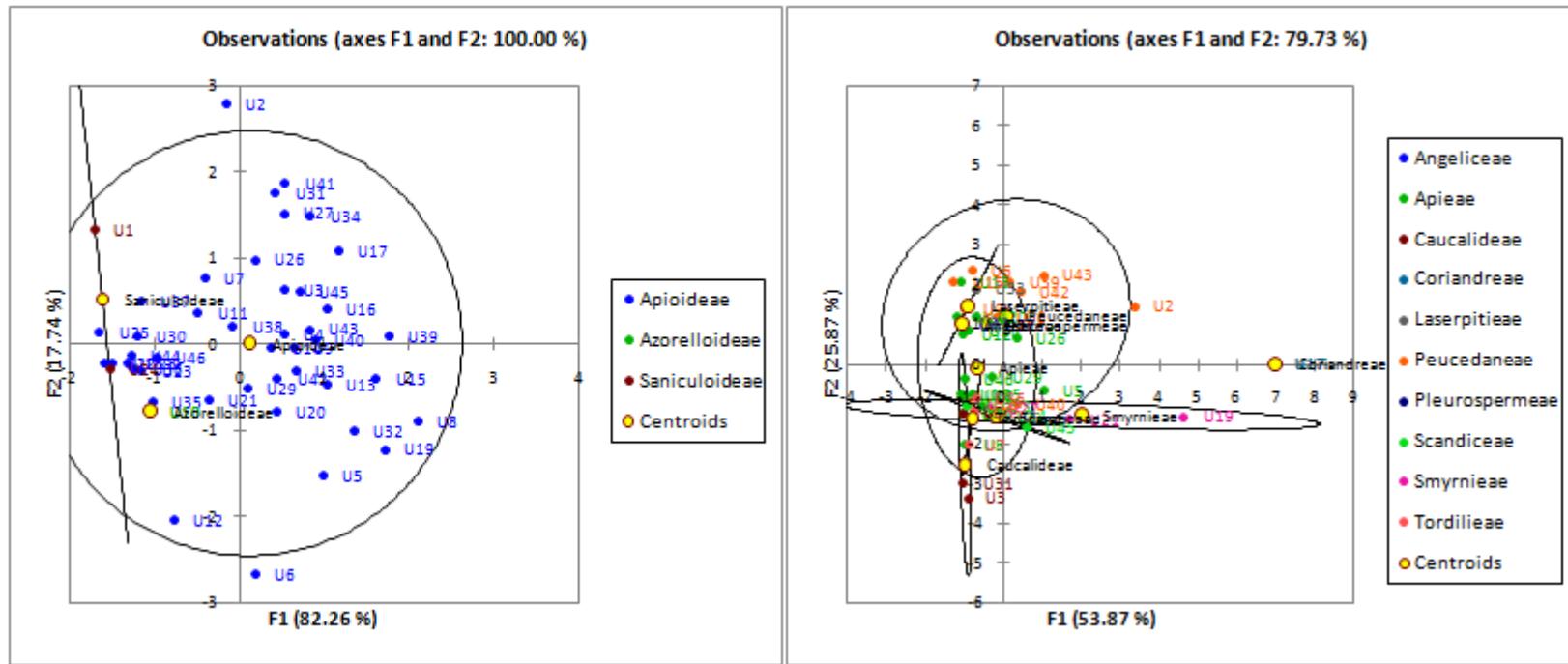
Kada se kao transformisane varijable nad izdvojenim opservacijama familije Apiaceae primene komponente ulja sumirane prema pripadnosti monoterpenskim strukturalnim tipovima, AHC analiza daje podelu na tri grupe ulja (Slika 87a). Opervacije koje pripadaju grupi ulja C1 su jako heterogene, tako da se na osnovu odabranih varijabli teško može sagledati razlike između taksonomske kategorije tipa tribusa, odnosno subfamilija. Na prikazu na dendogramu (Prilog 5, Slika 87b) grupu karakteriše pet izdvojenih klastera, a razlike između opervacija unutar klastera su uslovljene relativnim sadržajem mentana, pinana i monoterpenskih struktura acikličnog skeleta. U okviru ove grupe najmanja razlika (Euklidovo rastojanje blisko 0) među opervacijama bazira se na minimalnom sadržaju monoterpenoida (U35, U23, U44, U25, U28, U36, U18, U22, U24, U10, U30, U46; nešto veći za opervacije U1 i U37), tako da one čine zaseban klaster. I na osnovu klasa monoterpenoida kao varijabli ponovo se izdvojila klasa na kojoj se grupisu opervacije koje za zajedničku karakteristiku imaju pripadnost biljnog organu iz koga je izolovano ulje, pa su biljke koje se nalaze u fazi ploda (U15, U13, U4, U9 i U14) dovedene u neposrednu vezu. Sa dendograma možemo izdvojiti još nekoliko primera koji dovode u blisku vezu opervacije koje pripadaju različitim taksonima (i taksonomskim kategorijama), a potiču iz iste vegetativne faze, odnosno biljnog organa: U19, U5, U21 (ulje izolovano iz lista). Najveća homogenost (vrednost varijanse 452.258) je unutar grupe ulja C2. Ona je predstavljena opervacijama koje uglavnom čine vrste roda *Peucedanum* (U38, U39, U41-U43), odnosno *Leutea* (U6), koje pripadaju istom tribusu Peucedaneae, a zajednička odlika ovih opervacija je dominantno prisustvo monoterpenoida pinanskog skeletnog tipa (25,9-82,2%).



Slika 87a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 46 taksona familije Apiaceae (opervacija). Strukturalni tipovi monoterpenoida identifikovanih u uzorcima etarskih ulja korišćeni kao transformisane varijable (aciklicni, fenhanski, iregularni, iridoidi, izo-kamfanski, kamfanski, karanski, pinanski, triciklicni, tujanski i mentanski). Grupisanje u klastera vršeno primenom Vardov metod, kriterijum procene stepena različitosti grupa vršen primenom Euklidove udaljenosti (interval 0-74). Izdvojene tri grupe ulja. **C1 (35)**: U1, U2, U3, U4, U5, U7, U9, U10, U11, U13, U14, U15, U16, U17, U18, U19, U21, U22, U23, U24, U25, U28, U29, U30, U31, U32, U33, U34, U35, U36, U37, U40, U44, U45, U46; **C2 (8)**: U6, U12, U20, U38, U39, U41, U42, U43; **C3 (3)**: U8, U26, U27.



Slika 88. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za transformisane varijable primeni relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti monoterpenškim strukturnim tipovima identifikovanih u makar jednom od 46 Apiaceae taksona - opservacija. Ose (F1 i F2 faktori-prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenuju 22,69%, a osa F2 15,80% ukupne varijanse.



Slika 89. Grafički prikaz DA distribucije opservacija (uzoraka ulja 46 taksona familije Apiaceae) dobijen primenom kvantitativnih (transformisanih varijabli; relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti monoterpenškim strukturnim tipovima) i kvalitativnih varijabli: a) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost subfamiliji Apiaceae b) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost tribusima subfamilije Apioideae.

U grupi C1 postoji veliki stepen sličnosti i između dve opservacije koje pripadaju tribusu Laserpitieae (U32 i U33, isti zaključak se izvodi i kada se primene originalne varijable- komponente ulja).³⁵ U istoj grupi ulja, veliki stepen sličnosti postoji i između opservacija koje pripadaju tribusu Caucalideae (U3, U31, Tabela 5). Opservacije predstavljene grupom ulja C3 na dendogramu odlikuju se povećanom produkcijom monoterpenoida tujanskog skeletnog tipa.

PCA korelaciona matrica za opservacije koje pripadaju familiji Apiaceae, klase monoterpenoida primenjene kao transformisane varijable, ne daje visok stepen korelacije između monoterpenih skeletnih tipova, što navodi na zaključak da su različite sintaze odgovorne za produkciju različitih tipova. Moguće deluje i to da je do izostanka korelacija došlo i prilikom „neuniformnog“ odabira opservacija. Izgleda da je na nivou familije Apiaceae produkcija isparljivih metabolita pre u vezi sa fenološkom fazom, nego što je u vezi sa genetskim faktorom. 2D dijagram PCA analize prikazan je na Slici 88. PCA faktorska ravan objašnjava 38,5% od ukupne varijabilnosti. Osa F1 objašnjava 22,69%, dok osa F2 objašnjava 15,80% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje doprinose objašnjenju faktora F1 su monoterpeni tipovi izo-kamfanski (sa bornanskim), pinanski, kamfanski (0,734; 0,522 i 0,449, respektivno), dok su triciklici i tujanski tipovi odgovorni za najveći doprinos objašnjenju faktora F2 (0,31 i 0,259). Veliki broj opservacija je grupisan oko samog koordinatnog početka (ne postoji razdvajanje u grupe), što znači da izabrane varijable ne mogu biti primenljene za objašnjenje potencijalnih biogenetskih veza. Najudaljenije opservacije objašnjene su dominantnim prisustvom skeletnih tipova u pravcu čijih osa se i nalaze. Ni ova analiza primenjena na datom setu varijabli ne daje rešenja koja omogućavaju logično povezivanje sa raspolaživim činjenicama.

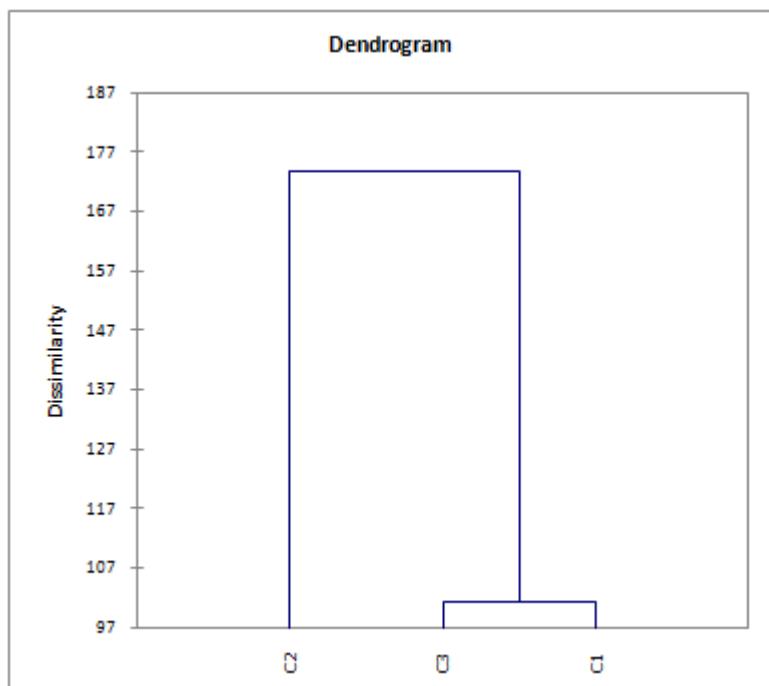
DA analiza na izdvojenom setu opservacija (slučaj familije Apiaceae) kada se za kvalitativne varijable zada pripadnost subfamiliji (Apioideae, Azorelloideae i Saniculoideae), odnosno tribusima u okviru subfam Apioideae (Angeliceae, Apieae, Caucalideae, Coriandreae, Laserpitieae, Peucedaneae, Pleurospermeae, Scandiceae, Smyrniaeae i Tordilieae), prikazana je na Slici 89. Predikcija postavljenog modela, i za slučaj pripadnosti opservacija u sklopu subfamilije (procenat predikcije 4,26%), ali za slučaj pripadnosti tribusima u okviru subfam Apioideae (procenat predikcije 4,35%) je veoma mala.

4.2.1.3. Transformisane varijable- seskviterpenski strukturni tipovi

Kada se kao transformisane varijable primene komponente ulja sumirane prema pripadnosti seskviterpenoidnim strukturnim tipovima (podela na 33 tipa: akoranski, bergamotanski, hamigranski, kedranski, kuparanski, tujopsanski, aristolanski, eremofilanski, aciklicni, daukanski, kubebanski, salviolanski, himahalanski, longipinanski, iregularni, bisabolanski, burbonanski, humulanski, amorfanski, gvajanski, germakrankski, kalamenenski i kolokaranski, longifolanski, muurolanski, aromadendrantski, valeranski, kadinanski, kariofilanski, eudezmanski, elemanski, kopaanski, oplopanski i sativanski), AHC analiza daje podelu na tri grupe ulja. Za sve grupe karakteristično je da dominiraju (ili su prisutni u najvećoj relativnoj količini) skeletni tipovi koji nastaju direktnom ciklizacijom osnovnih biosintetskih prekursora: germakrankski, kariofilanski, bisabolanski, aromadendrantski ili aciklični tip strukture. Podela na grupe uslovljena je razlikama njihovih relativnih procenata. Tako se unutar grupe C2 (pripada najveći broj opservacija, sa varijabilnošću u okviru grupe 480,106) mogu razlikovati opservacije klasifikovane u zavisnosti od relativnih količina germakranskog i/ili bisabolanskog i/ili acikličnog i/ili aromadendrantskog i/ili kariofilanskog skeleta. Takođe, u okviru ove grupe postoji klaster koji obuhvata opservacije koje se ne odlikuju značajnim procentom seskviterpenoida (karakteriše ih velika raznovrsnost tribusa). Na osnovu sadašnjih unosa, izgleda da je grana metabolizma koja reguliše biosintezu seskviterpenoida u Apiaceae, tribus Peucedaneae neaktivna, a primenjene opservacije imaju dominantnu monoterpensku frakciju. U familiji Lamiaceae primećena je povezanost prinosa ulja i produkcije naročite klase terpenoida (visok prinos ulja znači da je u ulju prisutna izražena

³⁵ Mada, nije izvesno da je sličnost uslovljena pripadnošću istom tribusu, koliko bliskim geografskim poreklom (Tabela 5) i uticajem sredinskih faktora.

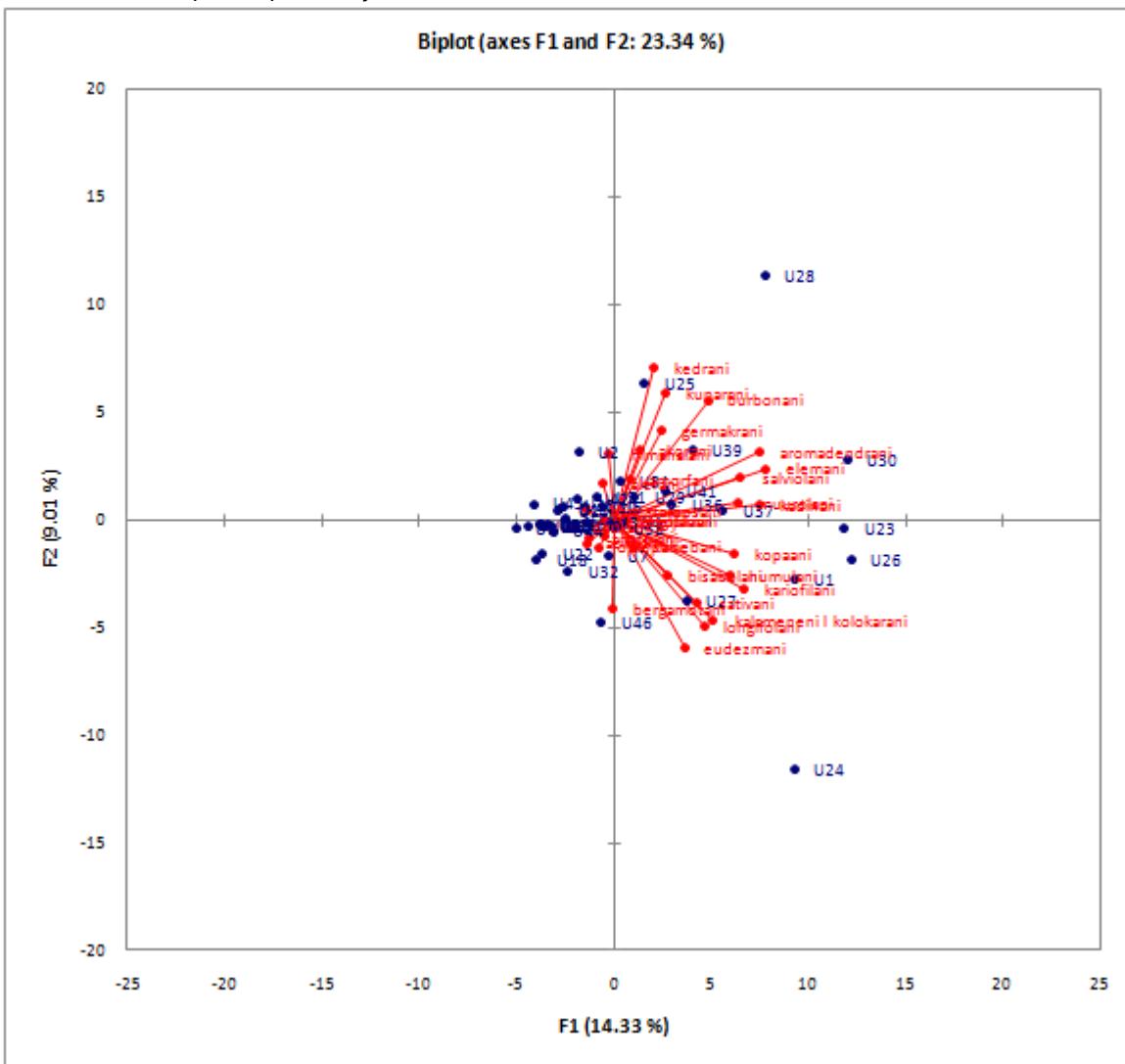
monoterpenska frakcija). Međutim, opservacije tribusa Peucedaneae (Tabela 5, U2, U6, U9, U15, U18, U39-U43, prinos ulja jako varijabilan 0,01-5,24) ne mogu da se podvedu pod istu generalizaciju. Grupa C3 je monotipska, U28 koji se razlikuje od ostalih opservacija (kada su za varijable uzimaju seskviterpensi skeletni tipovi) po izvesnoj količini kedranskog tipa prisutnog u uzorku. Grupu ulja C1, sa malim brojem opservacija, izdvaja prisustvo salviolana, eudezmana, elemana, kopaana i sativana. U okviru grupe C1 izdvaja se posebna subfamilija Saniculoideae (U1 i U24; najveći procenat kariofilana, 18,5 i 22,0%). Grafički prikaz AHC analize dat je na Slici 90a.

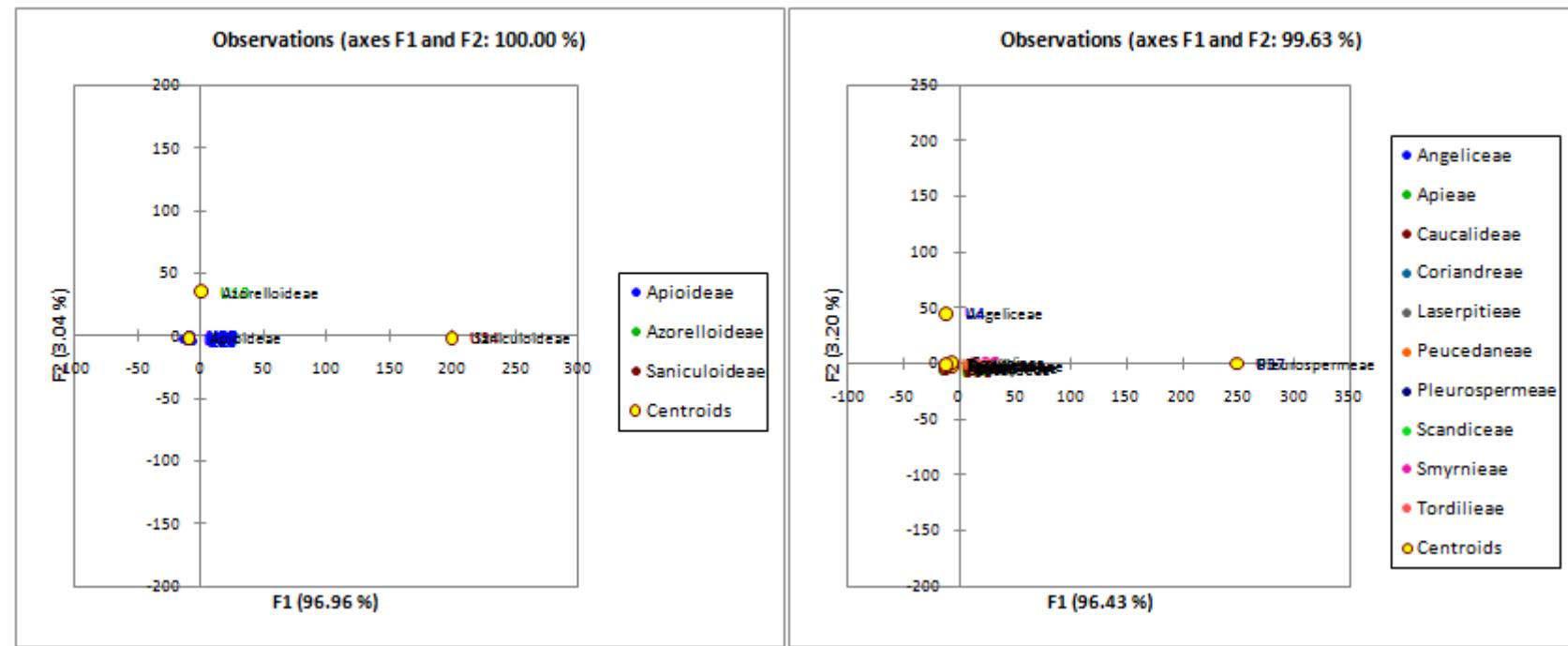


Slika 90a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 46 taksona familije Apiaceae (opservacija). Strukturni tipovi seskviterpenoida identifikovanih u uzorcima etarskih ulja su korišćeni za transformisane varijable (akoranski, bergamotanski, hamigranski, kedranski, kuparanski, lauranski, santalanski, tujopsanski, aristolanski, eremofilanski, aciklicni, drimanski, daukanskii, kubebanskii, pačulanski, salviolanski, himahalanski, longipinanski, iregularni, bisabolanski, spirovetivanski, burbonanski, humulanski, amorfanski, gvajanski, germakrankski, kalamenenски i kolokaranski, longifolanski, muurolanski, aromadendranksi, valeranski, kadinanski, kariofilanski, eudezmanski, elemanski, kopaanski, oplopanski, sativanski). Kao kriterijum za grupisanje primjenjen Vardov metod, a Euklidova udaljenost kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa (interval 0-174). Izdvojene su tri grupe ulja. **C1** (7): U1, U23, U24, U26, U27, U30, U37; **C2** (38): U2, U3, U4, U5, U6, U7, U8, U9, U10, U11, U12, U13, U14, U15, U16, U17, U18, U19, U20, U21, U22, U25, U29, U31, U32, U33, U34, U35, U36, U38, U39, U40, U41, U42, U43, U44, U45, U46; **C3** (1): U28.

PCA korelaciona matrica za opservacije koje pripadaju familije Apiaceae, tipovi skeleta seskviterpenoida primjenjeni za transformisane varijable, daje korelacije između skeletnih tipova: oplopanskog i gvajanskog (0,924), eudezmanskog i longifolanskog (0,831), kadinanskog i muurolanskog (0,780), kedranskog i kuparanskog (0,766), germakranskog i himahalanskog (0,708) i humulanskog i tujopsanskog (0,703). Iako su korelacije brojne, jedina veza koja se može okarakterisati kao biosintetska je za kadinanski i muurolanski tip (postojanje zajedničkog prekursora, Šema 11). Ostale se možda mogu objasniti uslovljenošću biosintetskih puteva, odnosno postojanje jednog tipa skeleta odgovorno je za mehanizme (ili indukuje) biosinteze drugog. 2D dijagram PCA analize prikazan je na Slici 91. PCA faktorska ravan objašnjava 23,34% od ukupne varijabilnosti. Osa F1 objašnjava 14,33%, dok osa F2 objašnjava 9,01% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje doprinose objašnjenuj faktora F1 su seskviterpensi tipovi elemanski, kadinanski, aromadendranksi, kariofilanski, salviolanski, muurolanski, kopaanski i humulanski (0,558;

0,517; 0,514; 0,402; 0,388; 0,369; 0,351 i 0,321, respektivno), dok su kedranski, kuparanski i burbonanski tipovi odgovorni za najveći doprinos objašnjenja faktora F2 (0,457; 0,313 i 0,282). Veliki broj opservacija je grupisan oko samog koordinatnog početka (ne postoji razdvajanje u grupe), što znači da izabrane varijable nisu od koristi za proučavanje ili potvrdu taksonomskih veza. Najudaljenije opservacije (Slika 91) objašnjene su dominantnim prisustvom skeletnih tipova u pravcu čijih osa se i nalaze.

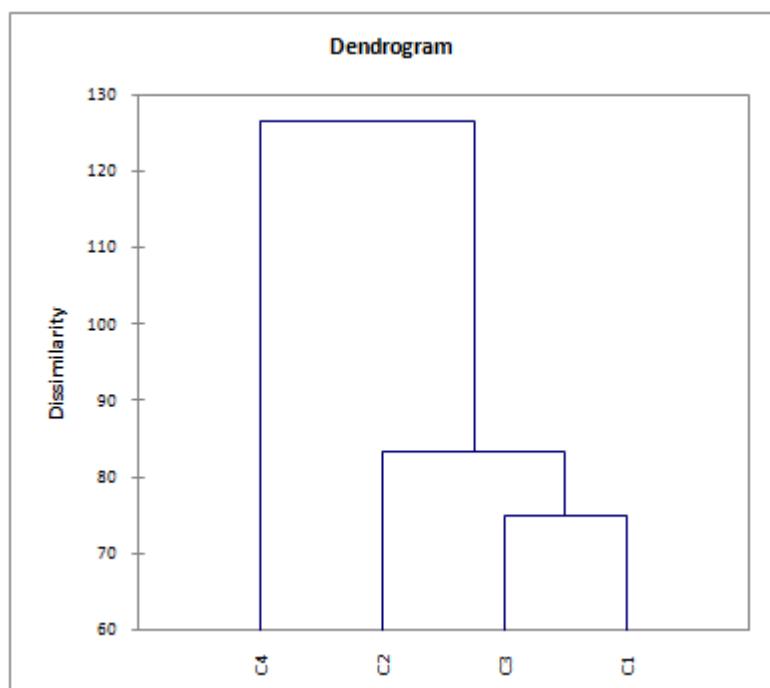




Slika 92. Grafički prikaz DA distribucije opservacija (uzoraka ulja 46 taksona familije Apiaceae) dobijen primjenom kvantitativnih (transformisanih varijabli; relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti seskviterpenskim strukturalnim tipovima) i kvalitativnih varijabli: a) za kvalitativne varijable primjenjena pripadnost subfamiliji Apiaceae b) za kvalitativne varijable primjenjena pripadnost tribusima subfamiliji Apioideae.

4.3.1.4. Transformisane varijable- isparljivi metaboliti svedeni na klase

AHC analiza kada se za transformisane varijable koriste isparljivi metaboliti svedeni na klase jedinjenja (klasa terpena predstavljena je hemiterpenoidima- HT, monoterpenskim ugljovodonicima- MH, oksigenovanim monoterpenima- MO, seskviterpenskim ugljovodonicima- SH, oksigenovanim seskviterpenima- SO, diterpenskim ugljovodonicima- DH, oksigenovanim diterpenima- DO, klasa metabolita nastala iz karotenoida (transformacijom), CR, klasa metabolita koji vode poreklo iz šikimatnog biosintetskog puta- ArC_n, masne kiseline i derivati masnih kiselina- FAD, - GL i identifikovana jedinjenja koja strukturom nisu mogla da se povežu sa ma kojim od prethodno ponuđenih kriterijuma klasifikacije – O) i njihova relativna zastupljenost daje podelu na četiri grupe ulja, a grafički prikaz analize predstavljen je na Slici 93a. Grupa ulja C4, monotipski klaster (U46) izdvaja se od ostalih opservacija po sadržaju poliacetilena-falkarinola (21,5%, Tabela 6a), i po sadržaju DH / DO. Moguće je da je ovako visok sadržaj



Slika 93a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 46 taksona familije Apiaceae (opservacija). Klase jedinjenja identifikovanih u uzorcima etarskih ulja korišćene za transformisane varijable (HT- hemiterpenoidi, MH- monoterpenski ugljovodonici, MO- oksigenovani monoterpeni, SH- seskviterpenski ugljovodonici, SO- oksigenovani seskviterpeni, DH- diterpenski ugljovodonici, DO- oksigenovani diterpeni, CR- karotenoidi, ArC_n- metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta, FAD- masne kiseline i derivati masnih kiselina, GL- „green leaf“ metaboliti, O- ostali nekласifikovani metaboliti). Vardov metod primenjen kao kriterijum za grupisanje, Euklidova udaljenosti kao kriterijum procene stepena različitosti grupa (interval 0-126). Izdvojene su 4 grupe ulja. C1 (10): U1, U18, U21, U22, U23, U24, U25, U28, U30, U35; C2 (34): U2, U3, U4, U5, U6, U7, U8, U9, U10, U11, U12, U13, U14, U15, U16, U17, U19, U20, U26, U27, U29, U31, U32, U33, U34, U37, U38, U39, U40, U41, U42, U43, U44, U45; C3 (1): U36; C4 (1): U46.

poliacetilena vezan za fenološku fazu biljke (Tabela 5), ali ono što je izvesno je da uglavnom većina biljaka familije Apiaceae produkuje poliacetilene (zbog termalne nestabilnosti jedinjenja ovog tipa se lako i brzo raspadaju), ali je poznat mali broj biljaka koji može da akumulira relativno velike količine jedinjenja ovog tipa (Asuming et al., 2005). Ipak, prisustvo ovakvog metabolita koji ne spada ni u retke, niti u specifične, ne može da bude dovoljan razlog da bi ga uvrstili u taksonomske markere. Grupu ulja C2, iako sadrži veliki broj opservacija (38) ne karakteriše najveća varijabilnost unutar grupe. Opervacije su podeljene u klastere prema dominantnom odnosu ArC_n i ili MH i ili MO i ili

SH i ili SO. Grupu ulja C3 (monotipska, opservacija U36) izdvaja prisustvo HT-a i FAD-a kao dominantne frakcije ulja. Između ove grupe i grupe C1 najveći je stepen sličnosti (Euklidovo rastojanje 75). Karakteristika opservacija je seskviterpenska frakcija (SH/SO) koja premašuje 50% od ukupne količine identifikovanih (52,2-97,2%), a faktor koji neposredno utiče na produkciju seskviterpenoida je najverovatnije u vezi sa geografskim lokalitetom (klimatskim faktorima), jer se uglavnom radi o opservacijama koje vode poreklo sa Pl. Ozren.

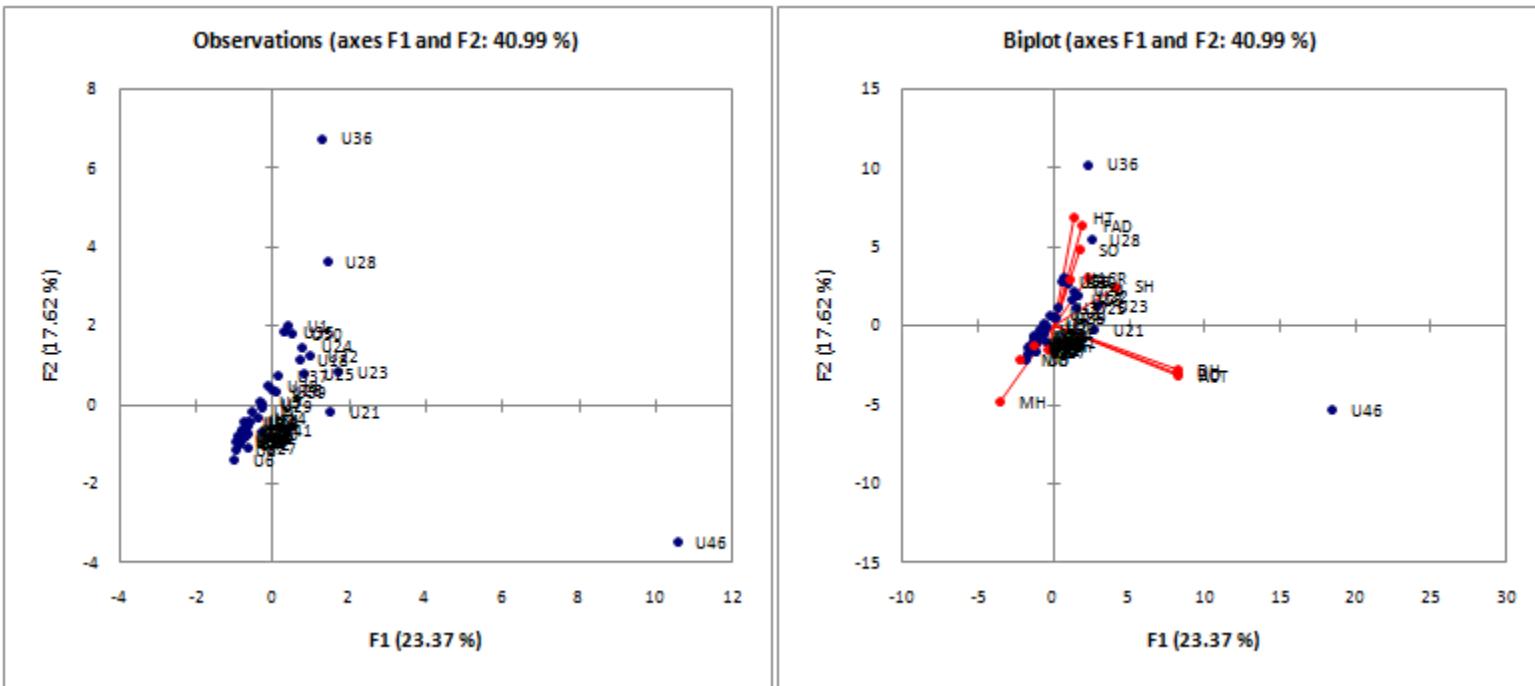
PCA statistička analiza prikazana je na Slici 94. PCA faktorska ravan objašnjava 40,99% od ukupne varijabilnosti komponenata prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 23,37%, dok osa F2 objašnjava 17,62% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje za ovaj slučaj najviše doprinose objašnjenju faktora F1 su ACT, DT, DO (sa vrednostima za \cos^2 0,816, 0,814 i 0,80, respektivno), a varijable koje doprinose objašnjenju faktora F2 su HT, FAD i MH (0,561; 0,484 i 0,271, respektivno). Na 2D prikazu (Slika 94) dat je prikaz transformisanih varijabli i opservacija skoncentrisanih oko faktora F1 i F2.

DA analiza na izdvojenom setu opservacija (slučaj familije Apiaceae), kada se za kvalitativne varijable zada pripadnost subfamiliji (Apioideae, Azorelloideae i Saniculoideae), odnosno tribusima u okviru subfamilije Apioideae (Angeliceae, Apieae, Caucalideae, Coriandreae, Laserpitieae, Peucedaneae, Pleurospermeae, Scandiceae, Smyrniaeae i Tordilieae), a za kvantitativne primene transformisane-klase jedinjenja identifikovanih u uzorcima etarskih ulja prikazana je na Slici 95. Predikcija postavljenog modela, i za slučaj pripadnosti opservacija u sklopu subfamilija (procenat predikcije 4,26%), ali za slučaj pripadnosti tribusima u okviru subfamilije Apioideae (procenat predikcije 4,35%) je veoma mala.

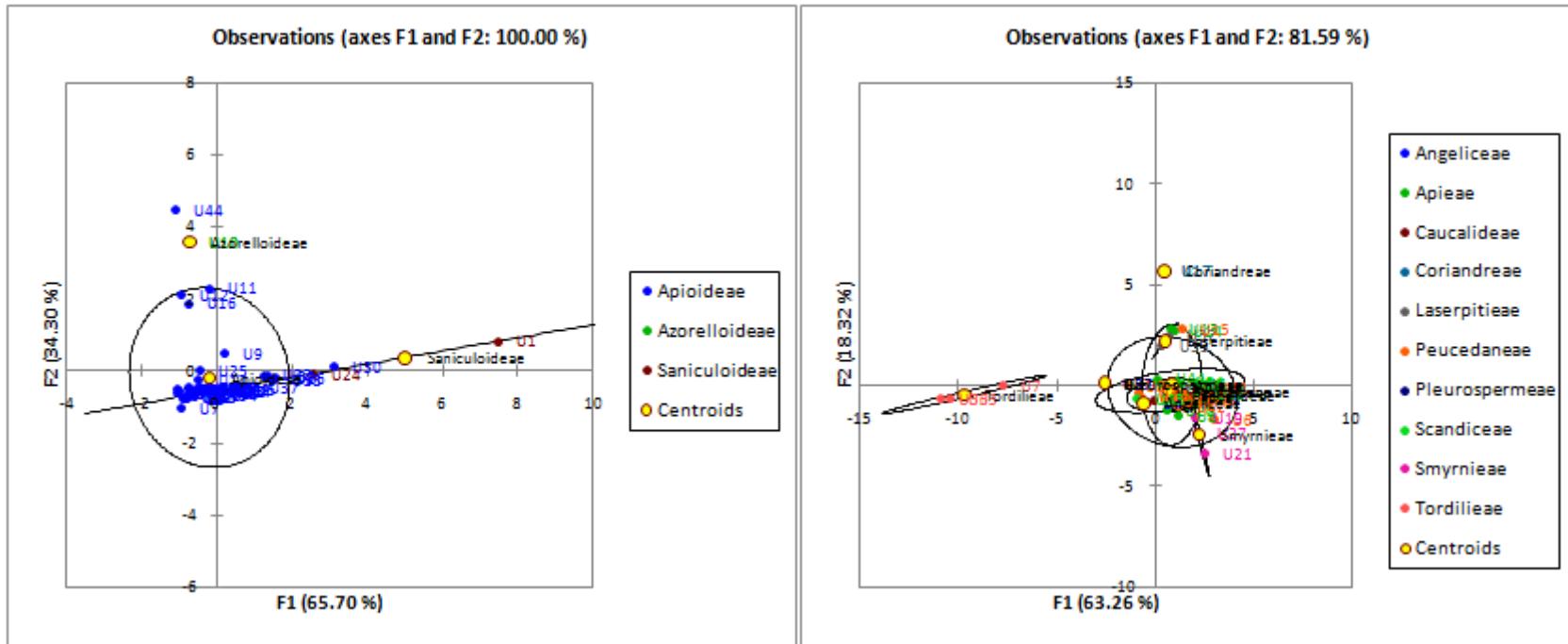
4.3.2. Familija Asteraceae

4.3.2.1. Originalne varijable sa relativnom procentualnom zastupljeničću $\geq 1\%$

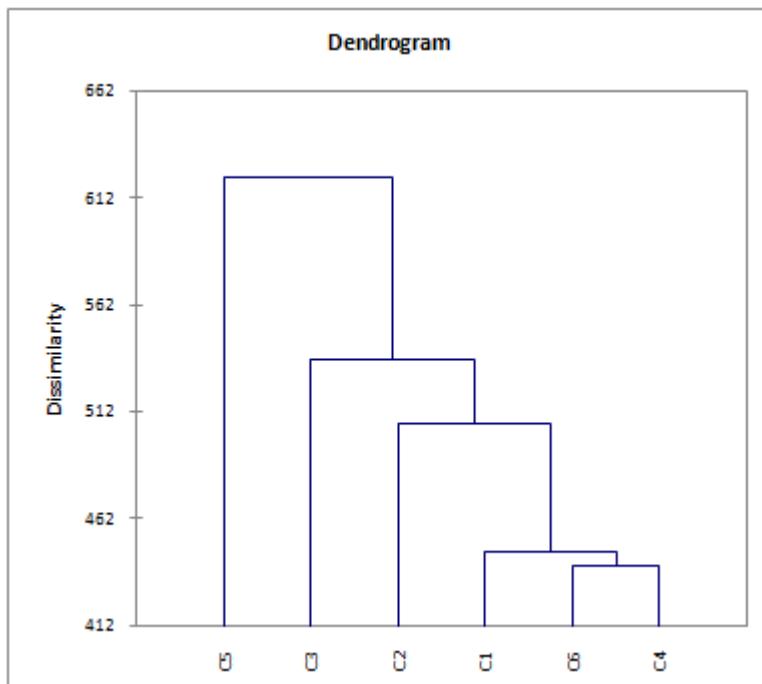
AHC analiza daje podelu na šest grupa ulja, a dendrogram nastao po presecanju prilikom n -tog grupisanja dat je na Slici 96a. Grupa C5 predstavljena je sa jednom opservacijom A31 i razlikuje se od ostalih po identifikovanim seskviterpenima 14-hidroksi- α -humulenu, α -sinensalu i kariofil7(8)-en-6-ol (4,6; 4,2 i 1%, respektivno). Opervaciju A31 karakterišu i mentanski monoterpenoidi koji nisu identifikovani u ostalim opservacijama (uzorcima): *p*-menta-2,4(8)-dien, mentofuran, α -terpinen-7-al i *m*-menta-1(7),8-dien (1,9; 1,5; 1,1 i 1,0%, respektivno). Interesantno bi bilo napomenuti da se neka od navedenih jedinjenja mogu vrednovati i kao hemotaksonomski markeri (uz pretpostavku da je izvršena dobra identifikacija). Jedinjenja 14-hidroksi- α -humulen (Uçüncü et al. 2010), kariofil7(8)-en-6-ol, α -terpinen-7-al, *m*-menta-1(7),8-dien i *p*-menta-2,4(8)-dien (Suleimenov et al., 2003; Suleimenov et al., 2006; Tabanca et al., 2007;) su već prijavljivana kao isparljive komponente ulja biljaka familije Asteraceae, ali su naročito interesantni (iako prisutni u relativno malim količinama) α -sinensal i mentofuran. Jedinjenje α -sinensal se u do sada (analiziranim isparljivim uzorcima familije Asteraceae) pominje u svega dva rada, i to kao komponenta identifikovana u pet različitih vrsta roda *Argyranthemum* (Couladis et al., 2001; Palá-Paúl et al., 2001). Na osnovu podataka kojima raspoložemo možemo da pomenuto jedinjenje uvrstimo u hemomarker za rod *Argyranthemum*. Identifikacija mentofurana u ulju *Argyranthemum* je ujedno i jedini literturni podatak za ovo jedinjenje u familiji Asteraceae. Zna se da je pojava mentofurana vezana gotovo isključivo za familiju Lamiaceae (nije isključeno da jedine imaju aktivnu mentofuran sintazu), pa se do daljeg primena mentofurna kao hemotaksonomskog markera za vrstu *Argyranthemum adactum* odbacuje kao malo verovatna (u najmanju ruku zbumujuća). Grupa ulja C3 je takođe monotipska,



Slika 94. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za transformisane varijable primeni relativna zastupljenost komponenata ulja identifikovanih u makar jednom od 46 Apiaceae taksona – opservacija, sumiranih prema pripadnosti odgovarajućoj klasi jedinjenja. Transformisane varijable: HT- hemiterpenoidi, MH- monoterpenski ugljovodonici, MO- oksigenovani monoterpeni, SH- seskviterpenski ugljovodonici, SO- oksigenovani seskviterpeni, DH- diterpenski ugljovodonici, DO- oksigenovani diterpeni, TT- triterpenoi, CR- karotenoidi, ArC_n- metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta, FAD- masne kiseline i derivati masnih kiselina, GL- »green leaf« metaboliti, O- ostali neklasifikovani metaboliti. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenuju 23,37%, a osa F17,62% ukupne varijanse.



Slika 95. Grafički prikaz DA distribucije opservacija (uzorka ulja 46 taksona familije Apiaceae) dobijen primenom kvantitativnih (transformisanih varijabli; relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti odgovarajućoj klasi jedinjenja) i kvalitativnih varijabli: a) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost subfamiliji Apiaceae b) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost tribusima subfamilije Apioideae



Slika 96a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 42 taksona familije Asteraceae (opsvravljena). Za varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ (identifikovanih u makar jednom od 42 uzorka- opsvravljacija). Korišćen je Vardovog metod kao kriterijum za grupisanje i Euklidova udaljenost kao kriterijum procene stepena različitosti grupa (interval 0-622). Izdvojeno 6 grupa ulja: **C1 (7)**: A1, A3, A4, A8, A11, A13, A30; **C2 (1)**: A2; **C3 (1)**: A5; **C4 (31)**: A6, A7, A9, A10, A12, A14, A15, A16, A17, A18, A19, A20, A21, A22, A23, A24, A25, A26, A27, A28, A29, A32, A33, A35, A36, A37, A38, A39, A40, A41, A42; **C5 (1)**: A31; **C6 (1)**: A34.

predstavljena opservacijom A5 (Tabela 5), a od klase jedinjenja/komponenata koje karakterišu ovu opservaciju možemo da primetimo relativno veliku količinu estarskih derivata masnih kiselina i oksilipina (metaboliti tipa "GL", (*E*)-2-heksenal (21,4%)). Sledеća grupa ulja je takođe monotipska, predstavljena A2 opservacijom (Tabela 5), a zbog velike količine seskviterpena δ-kadinena (25,3%), valerianola i β-hamigrena (3,2 i 2,5%) izdvojena od ostalih u zasebnu klasu. Opservacije koje pripadaju klasi C1 čine heterogenu grupu, u okviru koje se uočava podela na dva klastera. Najveća sličnost u grupi je između opservacija A11³⁶ i A30 (predstavljene zasebnim klasterom, karakteriše ih prisustvo metabolita neril-2-metilporpanoata (3,6 i 2,4%), i između opservacija A3, A13, A4, A1 i A8, pri čem poslednje dve navedene dele najveći stepen sličnosti (npr. uporedive količine timola i karvakrola). Grupa C6 je monotipska, predstavljena uzorkom ulja ekstrahovanog iz korena *A. distans* (A34, alismol, 2,3-dihidrofarnezol, siliperfol-6-en (14,1; 1,2 i 1,1%, respektivno)). Opservacije koje pripadaju C4 (31) odlikuju se najvećom varijabilnošću unutar same grupe; karakteriše ih dominacija dve ili više mono, ređe seskviterpenoidne strukture. Najveća razlika (unutar grupe) uočava se za opservacije A27 (jomogi alkohol, kamfor, artemizil alkohol, 24,5; 15,6 i 14,7%, respektivno) i A35 (kamfor i askaridol, 15,6 i 15,5%), i za A33 (*cis*-hrizantenol i kamfor, 23,4 i 23,2%) i A28 (mircen i santolinatrien, 34,6 i 13,5%), dok najveću sličnost dele opservacije koje pripadaju bliskim klasterima A39³⁷, A42³⁸, A40³⁹ i A41⁴⁰, odnosno A36⁴¹, A38⁴², A16⁴³, A22⁴⁴, A25⁴⁵ i A12⁴⁶ (jedna od glavnih komponenata koje karakterišu ulja je zajednička; 1,8-cineol i/ili β-pinjen). Primećuje se da i kod vrsta Asteraceae dolazi do razlike u biosinteti/akumulaciji isparljivih metabolita. Za koren biljke (A34) je možda karakteristična ekspresija gena koji regulišu biosintezu seskviterpenoida i specifičnih metabolita (trikvinana, alkamida), dok nadzemni delovi produkuju/akumuliraju(?) monoterpenoide.

PCA analiza za opservacije koje pripadaju familiji Asteraceae, komponente ulja $\geq 1\%$ uzete za originalne varijable, prikazana je na Slici 97. PCA faktorska ravan objašnjava 13,02% od ukupne varijabilnosti. Osa F1 objašnjava 7,06%, dok osa F2 objašnjava 5,96% ukupne varijabilnosti. Varijable koje najviše doprinose objašnjenju faktora F1 su: *p*-metilacetofenon, α-terpinen-7-al, α-bisabolol-oksid B, *m*-menta-1(7),8-dien, *p*-menta-2,4(8)-dien, mentofuran, kariofil-7(8)-en-6-ol, α-sinensal, 14-hidroksi-α-humulen, *epi*-α-bisabolol, valerenon, kumin-aldehid, *trans*-pinokarveol, humulen-epoksid II, *p*-cimen-7-ol, lavandulil-2-metilpropanoat i mirtenol (0,902; 0,894; 0,884; 0,875; 0,875; 0,875; 0,874; 0,871; 0,868; 0,843; 0,834; 0,699; 0,675; 0,552; 0,420 i 0,411), dok varijable koja doprinose objašnjenju faktora F2 su oktanal, metil-palmitat, (*E*)-2-heksenal, menton, tridekanal, metil-linolenat, (*E*)-2-nonenal, (*E*, *E*)-2,4-dekadienal, nonanal, metil-linoleat, linalool, dekanal, 2-pentilfuran i *p*-cimen (0,866; 0,864; 0,857; 0,857; 0,857; 0,851; 0,850; 0,846; 0,832; 0,827; 0,758; 0,675 i 0,392). Na 2D dijagramu (Slika 97) jako su se izdvojile opservacije A5 i A31 (doprinos opservacije faktoru: A31 doprinosi F1 sa 0,921, dok A5 doprinosi F2 sa 0,882) i njihovo izdvojeno mesto je gotovo u potpunosti objašnjeno prethodno navedenim varijablama. Što se ostalih uzoraka tiče, sa odabranim varijablama pre možemo konstatovati sličnosti u pogledu produkcije isparljivih metabolita,

³⁶ Sadrži eudezmanolide alantolakton/izlalantolakton koji se mogu smatrati hemotaksonomskim markerima za tribus Inuleae; problem može biti i sledeće prirode: da li sadržaj alantolaktona/izlalantolaktona izdvaja Inuleae od ostalih tribusa, ili je primećeno odstupanje pre u vezi sa nepostojanjem oksigenaza koje bi ove molekule prevele u neisparljiva jedinjenja, jer eudezmanolidi zajedno sa gvajanolidima i germakranolidima čine najčešće biogenetske tipove jedinjenja familije Asteraceae.

³⁷ β-tujon, pinokarvon i 1,8-cineol (16,8; 15,6 i 11,3%, respektivno)

³⁸ kamfor, borneol i 1,8-cineol (23,7; 17,3 i 14,1%, respektivno)

³⁹ 1,8-cineol i kamfor (38,6 i 19,9%)

⁴⁰ kamfor i 1,8-cineol (38,7 i 24,1%)

⁴¹ β-pinjen, β-kariofilen i sabinen (32,6; 16,5; 11,5%)

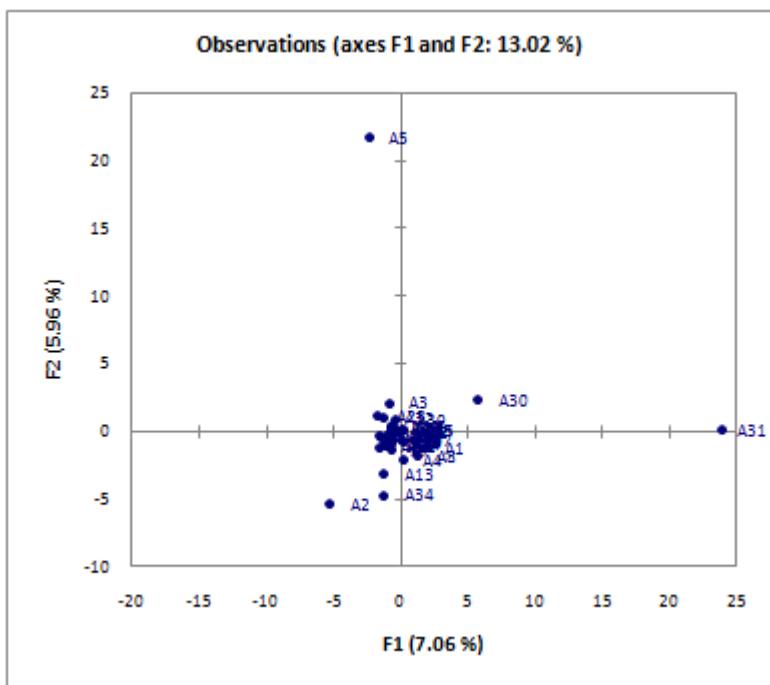
⁴² β-pinjen, kamazulen, β-kariofilen, 1,8-cineol i germakren D (22,5; 19,4; 14,9; 11,4 i 11,1%)

⁴³ 1,8-cineol i limonen (24,0 i 20,9%)

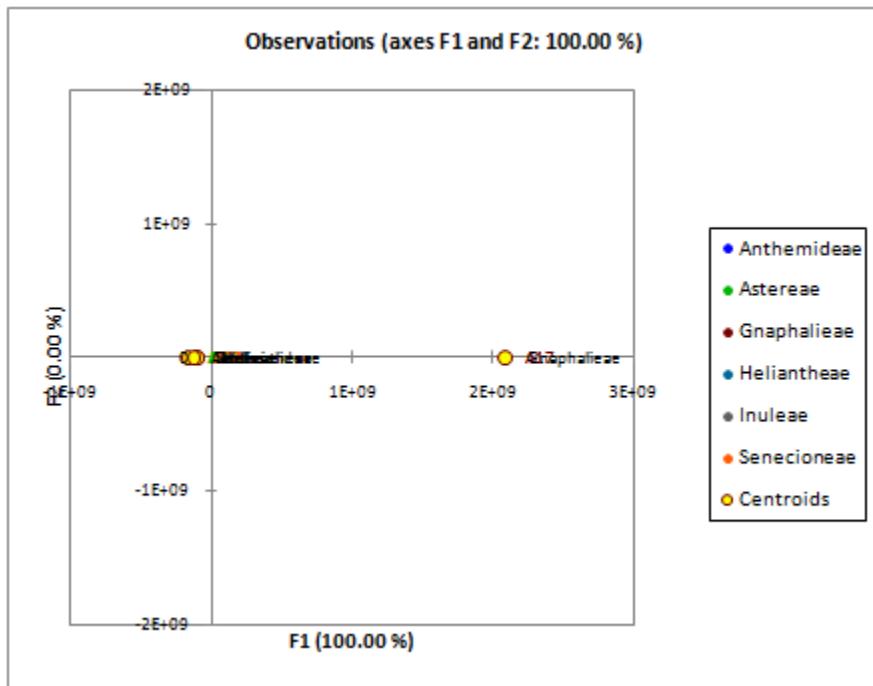
⁴⁴ β-pinjen, *trans*-β-ocimen i mircen (48,0; 13,9 i 13,7%)

⁴⁵ α-pinjen i 1,8-cineol (45,7 i 27,1%)

⁴⁶ α-pinjen i 1,8-cineol (48,3 i 10,3%)



Slika 97. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za originalne varijable primeni procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ identifikovanih u makar jednom od 42 Asteraceae taksona – opservacija. Ose (F1 i F2 faktori-prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzorka. Osa F1 doprinosi objašnjenuj 7,06%, a osa F2 5,96% ukupne varijanse.



Slika 98. Grafički prikaz DA distribucije opservacija (uzoraka ulja 42 taksona familije Asteraceae) dobijen primenom kvantitativnih (relativna zastupljenost komponenata u makar jednom od analiziranih uzorka $\geq 1\%$) i kvalitativnih varijabli; kao kvalitativne varijable primjenjeni tribusi subfamilije Asteroideae.

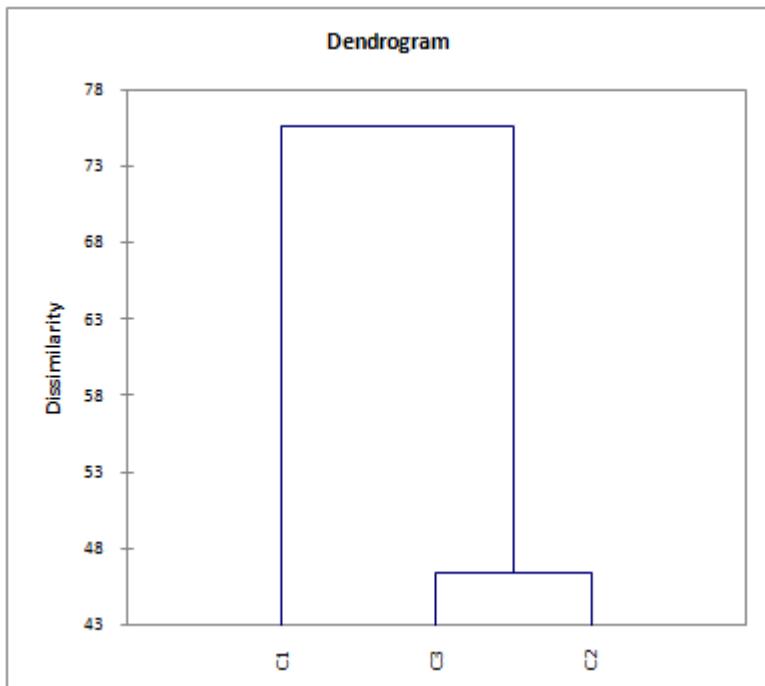
jer kao što se iz priloženog (Slika 97) može videti razlike su nedovoljno izražene da bi dovele do podele na jasno izdvojene grupe.

Mala dimenzija opservacija- vrsta koje pripadaju subfamilijama Carduoideae i Chichorioideae onemogućila je da se DA analiza izvrši nad skupom opservacija koje bi kao kvalitativne varijable imale pripadnost subfamilijama familije Asteraceae. Diskriminaciona analiza na izdvojenom uzorku opservacija kada se za kvalitativne varijable zada pripadnost tribusima u okviru subfamilije Asteroideae (Anthemideae, Astereae, Gnaphalieae, Heliantheae, Inuleae i Senecioneae) je sprovedena i prikazuje (Slika 98) da primena originalnih varijabli, komponenata ulja sa procentualnom zastupljeničću $\geq 1\%$, ne može biti primenjivana za povezivanje hemijskih profila etarskih ulja sa taksonomskim kategorijama tipa tribusa pomenute subfamilije. Predikcija postavljenog modela za slučaj pripadnosti tribusima u okviru subfamilije Asteroideae (procenat predikcije 42,50%) je mala.

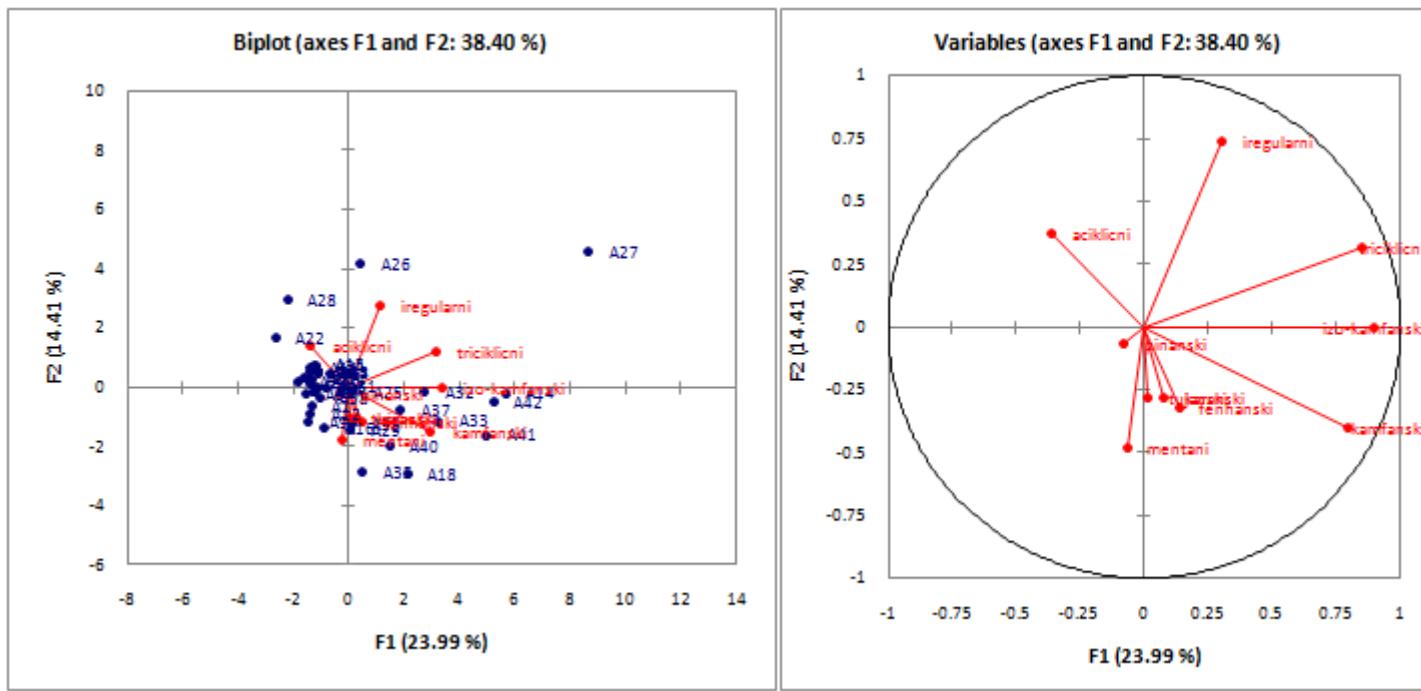
4.3.2.2. Transformisane varijable- monoterpenski strukturalni tipovi

Kada se za transformisane varijable za slučaj familije Asteraceae primene komponente ulja sumirane prema pripadnosti monoterpenoidnim strukturalnim tipovima, AHC analiza daje podelu na tri grupe ulja (Slika 99a). Grupa ulja C1 je najheterogenija (33 opservacije); u okviru grupe najveći stepen sličnosti dele opservacije A4, A13, A21, A3, A24, A7, A11, A15 i A34 okarakterisane relativno niskim sadržajem monoterpenoida 0,6-15,4%, i prisustvom klase mentanskog (0,05-6,5%) i acikličnog (0,05-7,5%) strukturalnog tipa. Ovom klasteru ne pripadaju vrste familije Asteraceae, tribus Anthemideae (osim opservacije A34- koren biljke; u vezi ove opservacije zapažanja su već izneta). Opervacije A10, A2, A8, kao i A1, A5 i A30 pripadaju istoj podgrupi; karakteriše ih nešto veći sadržaj monoterpenoida (17,9-50,75%) mentanskog (19,1-40,1%), acikličnog (0,1-9,8%) i pinanskog (0,05-5,5%) skeletnog tipa. Opervacije A40-A20 (Prilog 6, Slika 98b) imaju jako izražen sadržaj mentanskog i pinanskog skeletnog tipa, ali produkcija ovih tipova izgleda da nije uslovljena pripadnošću jednom tribusu, jer makar po jedan predstavnik svih tribusa subfamilije Asteroideae nalazi mesto u ovoj podgrupi. Opervacija A18 (grupa C3) izdvojila se u monotipski klaster zbog značajnog procenata (21,1%) relativno retkog skeletnog tipa- fenhanskog, a bliska je grupi C2 po sadržaju monoterpena kamfanskog tipa (42,9%). U grupi C2 izdvajaju se dva klastera koji predstavljaju subfamiliju Asteroideae (uglavnom tribus Anthemideae: opervacije A32, A33, A37, A14, A41 i A42; A26 i A27), a njihova zajednička karakteristika je supresija biosinteze acikličnih (minimalna produkcija 0,05-0,8%) i favorizovana produkcija pinanskog, kamfanskog i mentanskog (iregularnog tipa za opervacije A26 i A27) skeletnog tipa.

PCA korelaciona matrica za opervacije koje pripadaju familiji Asteraceae (skeletni tipovi monoterpenoida identifikovani u uzorcima ulja primenjeni za transformisane varijable) daje umereni stepen korelacije između kamfanskog (sa bornanskim) i izo-kamfanskog (0,657), izo-kamfanskog i tricikličnog (0,741) i kamfanskog (sa bornanskim) i tricikličnog (0,439) skeletnog tipa, što sugerije na njihovo zajedničko biosintetsko poreklo. Naime, navedeni monoterpenski strukturalni tipovi mogu nastati preko zajedničkog karbokatjona kao intermedijera (Šema 11), a moguće je i da iste sintaze učestvuju u transformaciji do krajnjeg molekula/tipa. Koeficijenti korelacija koji bi doveli u neposrednu vezu ostale strukturalne tipove su veoma mali, pa bez obzira na veliku zastupljenost i tendenciju da se javljaju u istom uzorku mentani, tujani i pinani (usled nepostojanja korelacije u Pearson-ovoj matrici) izgleda da se biosintetišu pod uticajem različitih sintaza. 2D dijagram PCA analize prikazan je na Slici 100. PCA faktorska ravan objašnjava 38,40% od ukupne varijabilnosti. Osa F1 objašnjava 23,99%, dok osa F2 objašnjava 14,41% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje doprinose objašnjenju faktora F1 su monoterpeni izo-kamfanskog (sa bornanskim), kamfanski skeletni tip i triciklični ($\cos^2 0.797, 0.626$ i 0.716 , respektivno), dok su iregularni monoterpenoidi odgovorni za najveći doprinos objašnjenju faktora F2 (0,541). Izdvojene opervacije na 2D dijagramu (Slika 100) korespondiraju rezultatima AHC analize (grupe ulja C2 i C3).

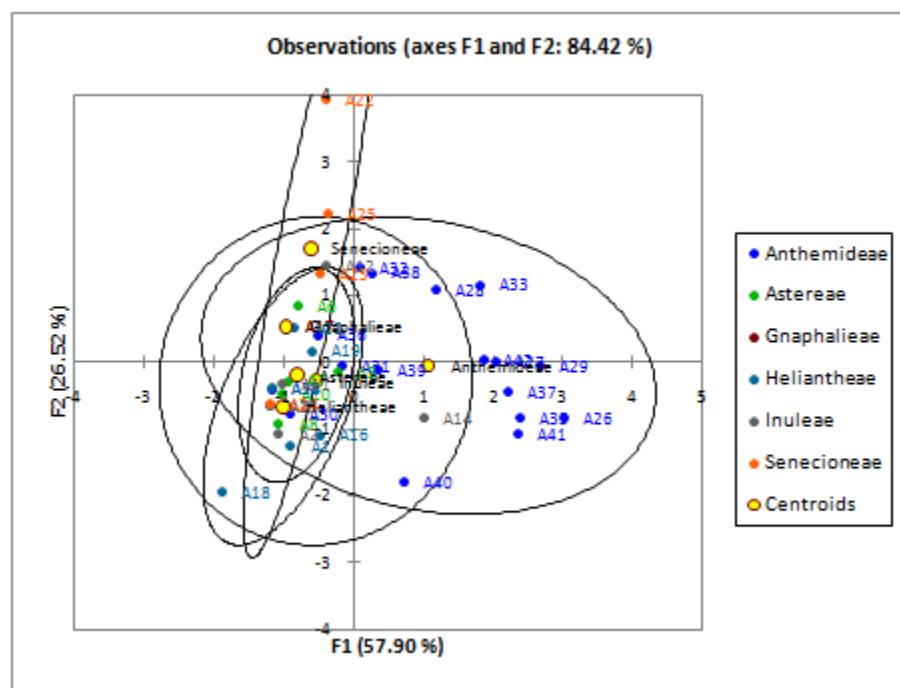


Slika 99a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 42 taksona familije Asteraceae (opservacija). Strukturni tipovi monoterpenoida identifikovanih u uzorcima etarskih ulja- opservacija korišćeni kao transformisane varijable (aciklicni, iregularni, iridoidi, izo-kamfanski, kamfanski, karanski, pinanski, triciklicni, tujanski i mentanski). Vardov metod je primenjen kao kriterijum za grupisanje, a Euklidova udaljenost kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa (interval 0-76). Izdvojene su tri grupe ulja. **C1 (33)**: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A15, A16, A17, A19, A20, A21, A22, A23, A24, A25, A28, A29, A30, A31, A34, A35, A36, A38, A39, A40; **C2 (8)**: A14, A26, A27, A32, A33, A37, A41, A42; **C3 (1)**: A18.



Slika 100. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za transformisane varijable primeni relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti monoterpenškim strukturnim tipovima identifikovanih u makar jednom od 42 Asteraceae taksona - opservacija. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenuju 23,99%, a osa F14,41% ukupne varijanse.

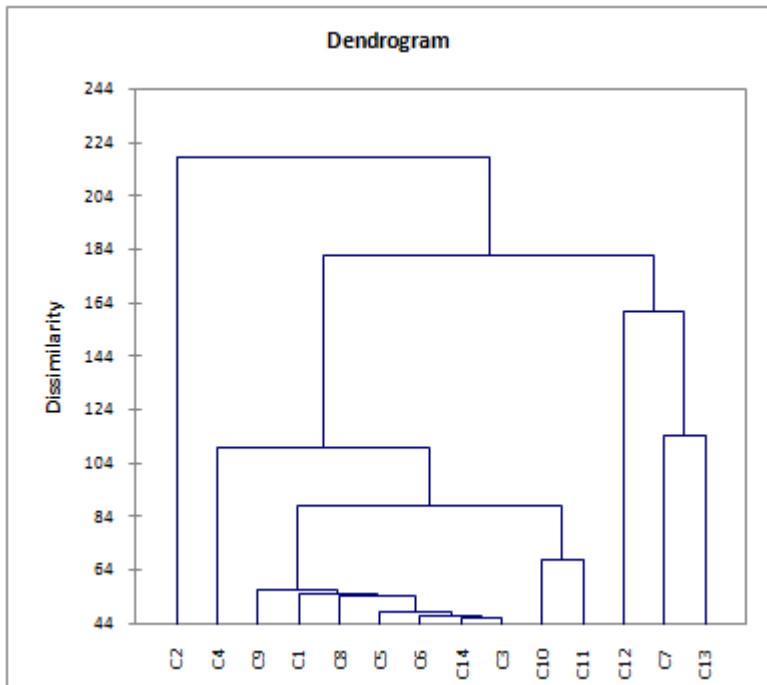
Diskriminaciona analiza na izdvojenom uzorku opservacija- slučaj familije Asteraceae, kada se za kvalitativne varijable zada pripadnost tribusima u okviru subfamilije Asteroideae (Anthemideae, Astereae, Gnaphalieae, Heliantheae, Inuleae i Senecioneae), prikazuje (Slika 101) da primena transformisanih varijabli (skeletnih tipova monoterpenoida) nije primenljiva za povezivanje sa taksonomskim kategorijama, i ne prati ni jednu do sada poznatu klasifikaciju. Predikcija postavljenog modela za slučaj pripadnosti tribusima u okviru subfamilije (procenat predikcije 12,50%) je mala.



Slika 101. Grafički prikaz DA distribucije opservacija (uzoraka ulja 42 taksona familije Asteraceae) dobijen primenom kvantitativnih (transformisanih varijabli; relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti monoterenskim struktturnim tipovima) i kvalitativnih varijabli (tribusa subfamilije Asteroideae).

4.3.2.3. Transformisane varijable- seskviterpenski struktturni tipovi

Kada se kao transformisane varijable primene komponente ulja sumirane prema pripadnosti struktturnim tipovima seskviterpena (41), AHC analiza daje podelu na četrnaest grupa ulja. Grupa koja se najviše razlikuje je predstavljena opservacijom A2 (Tabela 5). Za nju je karakteristično prisustvo kopaanskog skeleta (7,5%) i retkih seskviterpenskih tipova: zizana, hamigrana i sativana (2,7; 2,5 i 2,1%, respektivno). Grupe C12, C7 i C13, takođe odstupaju od ostalih na dendogramu (sa dendograma se uočava i veća sličnost između C7 i C13), i sve su monotipske (A31, A11 i A34, respektivno). Grupu C12 (A31) karakterišu valeranski i akoranski skeletni tip (3,0 i 0,6%), a grupe C7 (A11) i C13 (A34) trikvini (2,2 i 5,1%) sa jako izraženom produkcijom acikličnog (A11, 26,6%), odnosno kadinanskog (A34, 34,2%) skeleta. Grupe ulja C9-C3 (Slika 102a) odlikuju se prisustvom uobičajenih seskviterpenskih skeleta: kariofilana i/ili germakrana i/ili kadinana i/ili eudezmana i/ili aromadendrana, a razlika koja se kod njih može uočiti zasniva se na različitim relativnim procentima. Za po taksonomskoj pripadnosti heterogenu grupu (C3), karakteristična je mala procentualna zastupljenost seskviterpenoida (0,35-6,4%, aromadendransi i/ili kadinansi i/ili germakransi skelet). Ne deluje moguće sagledati vezu između produkcije naročitog seskviterpenskog tipa i taksonomskih kategorija bilo kog ranga, vezu između tipa skeleta i prinosa ulja, niti utvrditi postojanje zavisnosti produkcije naročite klase i faktora sredine. Grafički prikaz AHC analize dat je na Slici 102a (Prilog 6, Slika 102b).

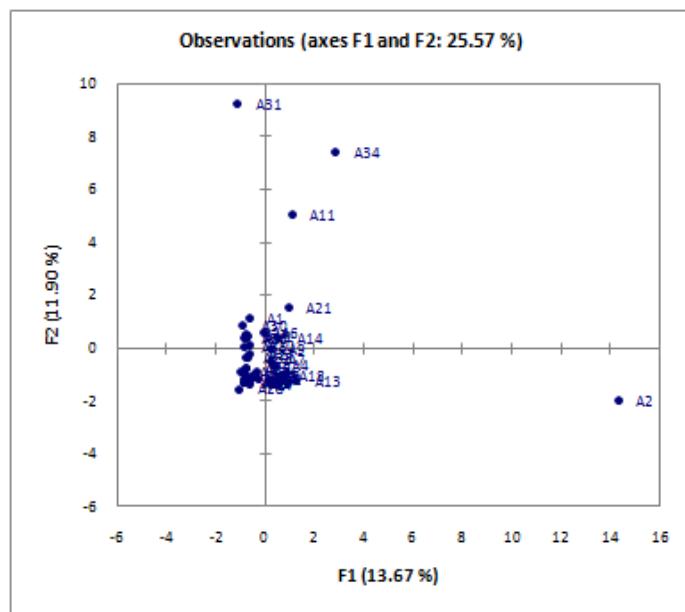


Slika 102a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 42 taksona familije Asteraceae (opservacija). Klase tipova seskviterpenoida identifikovanih u uzorcima etarskih ulja korišćene za transformisane varijable (akoranski, bergamotanski, hamigranski, kedranski, zizanski, humbertanski, santalanski, tujopsanski, aristolanski, eremofilanski, aciklicni, drimansi, daukanskii, kubebanskii, pačulanski, salviolanski, himahalanski, longipinanski, iregularni, bisabolanski, kopakamfanski, burbonanski, humulanski, amorfanski, gvajanski, germakranski, kalamenenski i kolokaranski, longifolanski, longibornanski, murolanski, aromadendranski, valeranski, kadinanski, kariofilanski, eudezmanski, elemanski, kopaanski, oplopanski, petazitanski, trikvinanski). Vardov metod je primenjen kao kriterijum za grupisanje, a Euklidova udaljenosti kao kriterijum procene stepena različitosti grupa (interval 0-218). Izdvojeno je 14 grupa ulja: **C1 (3)**: A1, A8, A18; **C2 (1)**: A2; **C3 (17)**: A3, A5, A9, A12, A14, A15, A22, A23, A26, A27, A28, A29, A33, A39, A40, A41, A42; **C4 (1)**: A4; **C5 (3)**: A6, A7, A17; **C6 (6)**: A10, A16, A19, A25, A32, A37; **C7 (1)**: A11; **C8 (1)**: A13; **C9 (4)**: A20, A30, A36, A38; **C10 (1)**: A21; **C11 (1)**: A24; **C12 (1)**: A31; **C13 (1)**: A34; **C14 (1)**: A35.

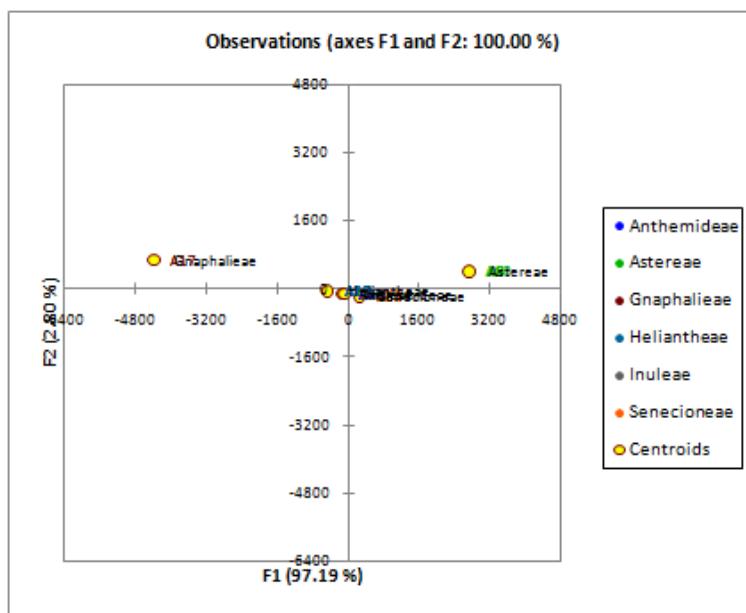
PCA korelaciona matrica za opservacije koje pripadaju familiji Asteraceae, (transformisane varijable seskviterpenski skeletni tipovi), daje mali broj relativno jakih korelacija koje se tumače ili posredovanjem zajedničkog biosintetskog intermedijera: strukture kedranskog i tujopsanskog tipa (0,975)⁴⁷ nastaju posredovanjem (*Z,E*)-farnezil katjona ili bisabolil katjona, strukture sativanskog i kopaanskog skeleta (0,883) nastaju na istoj grani biosintetskog puta (verovatno delovanjem istog enzimskog seta), odnosno nastaju Wagner-Meerwajn-ovim premeštanjem: longifolanski nastaje iz longibornanskog skeleta 1,2-C migracijom (0,912). Rezultat PCA analize prikazan je na Slici 103. PCA faktorska ravan objašnjava 25,57% od ukupne varijabilnosti komponenata prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 13,67 %, dok osa F2 objašnjava 11,90% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje najviše doprinose objašnjenju faktora F1 su seskviterpenski tipovi: hamigranski, zizanski, sativanski, kopaanski, kalamenenski i kolokaranski, eremofilanski i kadinanski (0,903; 0,893; 0,855; 0,812; 0,787; 0,658 i 0,349, respektivno), dok varijable koja doprinose objašnjenju faktora F2 su akoranski, valeranski, longibornanski, longifolanski, bisabolanski i gvajanski (0,561; 0,538; 0,427; 0,378; 0,288 i 0,188, respektivno). Na 2D prikazu (Slika 103) dat je prikaz opservacija skoncentrisanih oko faktora F1 i F2. Nedostatak diferencijacije, i neobjašnjiva povezanost pojedinih (ako ne i većine) primenjenih opservacija doprinose da varijable ovog tipa budu od male upotrebljivosti, ili u potpunosti neupotrebljive pri hemotaksonomskim analizama.

⁴⁷ ne opisuje relacije između akoranskih, odnosno kuparanskih derivata, čijim preuređenjem nastaju dve navedene strukture

DA analiza na izdvojenom uzorku opservacija- slučaj familije Asteraceae, kada se za kvalitativne varijable zada pripadnost tribusima u okviru subfamilije Asteroideae (Anthemideae, Astereae, Gnaphalieae, Heliantheae, Inuleae i Senecioneae), prikazuje (Slika 104) da primena transformisanih varijabli tipova skeleta seskviterpenoida ne prati taksonomsku klasifikaciju. Predikcija postavljenog modela za slučaj pripadnosti tribusima u okviru subfamilije Asteroideae (procenat predikcije 42,50%) je mala.



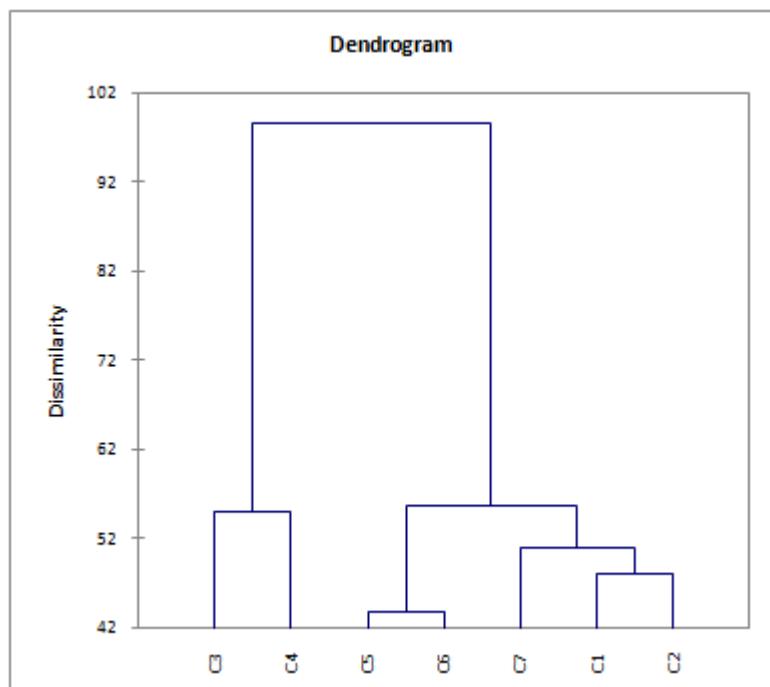
Slika 103. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za transformisane varijable primeni relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti seskviterpenskim strukturnim tipovima identifikovanih u makar jednom od 42 Asteraceae taksona - opservacija. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenju 13,67%, a osa F2 11,90% ukupne varijanse.



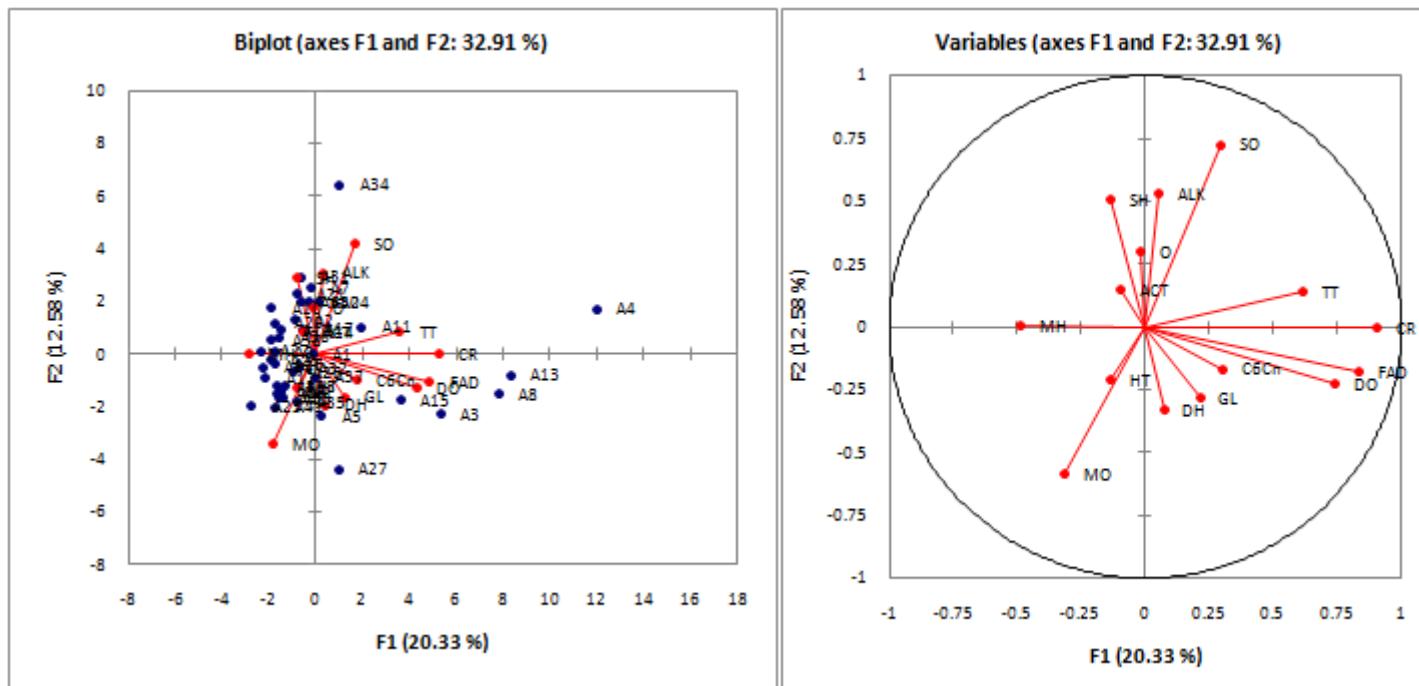
Slika 104. Grafički prikaz DA distribucije opservacija (uzorka ulja 42 taksona familije Asteraceae) dobijen primenom kvantitativnih (transformisanih varijabli; relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti seskviterpenskim strukturnim tipovima) i kvalitativnih varijabli (tribusa subfamilije Asteroideae).

4.3.2.4. Transformisane varijable- isparljivi metaboliti svedeni na klase

AHC analiza kada se za transformisane varijable koriste isparljivi metaboliti svedeni na klase jedinjenja (klasa terpena predstavljena je hemiterpenoidima- HT, monoterpenskim ugljovodonicima- MH, oksigenovanim monoterpenima- MO, seskviterpenskim ugljovodonicima- SH, oksigenovanim seskviterpenima- SO, diterpenskim ugljovodonicima- DH, oksigenovanim diterpenima- DO, klasa metabolita nastala iz karotenoida (transformacijom)- CR, klasa metabolita koji vode poreklo iz šikimatnog biosintetskog puta- ArC_n, masne kiseline i derivati masnih kiselina- FAD, - GL i identifikovana jedinjenja koja strukturom nisu mogla da se povežu sa ma kojim od prethodno ponuđenih kriterijuma klasifikacije – O) i njihova relativna zastupljenost daje podelu na sedam grupa ulja, a grafički prikaz analize predstavljen je na Slici 105a. Opservacije A3 i A5 čine grupu C3 koju odlikuje prisustvo „GL“ metabolita (38,3 i 37,6%). Opservacije A4, A8 i A13 predstavljaju sledeću grupu ulja, C4, koju karakterišu klase FAD (29,8; 42,7 i 41,6%, respektivno) i SO (43,0; 17,1 i 17,3%, respektivno). I jedna i druga grupa sadrže predstavnike subfamilije Cichorioideae, pa upotreba ovakvih transformisanih varijabli može biti od koristi za upoređivanje Asteraceae vrsta na nivou subfamilija. Najveća razlika na dendogramu uočava se za monotipske klastere- grupe C5 i C6 kojima pripadaju opservacije A15 (ArC_n, 86,7%) i A27 (MO, 74,3%). Monotipski klaster C7 (A34) karakteriše SO/SO kao dominantna klasa (64,4 i 21,8%). Grupom ulja C1 dominaniraju oksigenovane frakcije MO i SO (uglavnom su u pitanju vrste koje nastanjuju planinske predele). Grupa ulja C2 ima izraženo prisustvo ugljovodoničnih frakcija MH i SH.



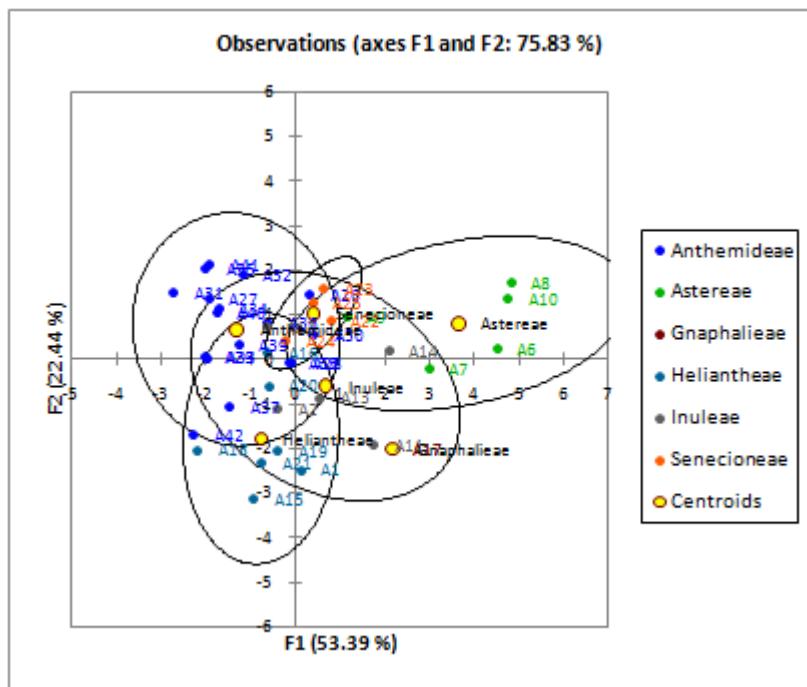
Slika 105a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 42 taksona familije Asteraceae (opservacija). Klase jedinjenja identifikovanih u uzorcima etarskih ulja korišćene za transformisane varijable (HT- hemiterpenoidi, MH- monoterpenski ugljovodonici, MO- oksigenovani monoterpeni, SH- seskviterpenski ugljovodonici, SO- oksigenovani seskviterpeni, DH- diterpenski ugljovodonici, DO- oksigenovani diterpeni, CR- karotenoidi, ArC_n- metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta, FAD- masne kiseline i derivati masnih kiselina, GL- „green leaf“ metaboliti, O- ostali neklasifikovani metaboliti). Vardov metod je primenjivan kao kriterijum za grupisanje, a Euklidova udaljenosti kao kriterijum procene stepena različitosti grupa (interval 0-99). Izdvojeno je 7 grupa ulja. **C1 (17)**: A1, A6, A11, A14, A17, A18, A26, A29, A30, A31, A33, A35, A37, A39, A40, A41, A42; **C2 (17)**: A2, A7, A9, A10, A12, A16, A19, A20, A21, A22, A23, A24, A25, A28, A32, A36, A38; **C3 (2)**: A3, A5; **C4 (3)**: A4, A8, A13; **C5 (1)**: A15; **C6 (1)**: A27; **C7 (1)**: A34.



Slika 106. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za transformisane varijable primeni relativna zastupljenost komponenata ulja identifikovanih u makar jednom od 42 Asteraceae taksona – opservacija, sumiranih prema pripadnosti odgovarajućoj klasi jedinjenja. Transformisane varijable: HT- hemiterpenoidi, MH- monoterpenski ugljovodonici, MO- oksigenovani monoterpeni, SH- seskviterpenski ugljovodonici, SO- oksigenovani seskviterpeni, DH- diterpenski ugljovodonici, DO- oksigenovani diterpeni, TT- triterpenoi, CR- karotenoidi, ArC_n- metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta, FAD- masne kiseline i derivati masnih kiselina, GL- »green leaf« metaboliti, O- ostali neklasifikovani metaboliti. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenju 20,33%, a osa F12,58% ukupne varijanse.)

PCA statistička analiza kada su kao varijable korišćene transformisane, prikazana je na Slici 106. PCA faktorska ravan objašnjava 32,91% od ukupne varijabilnosti komponenata prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 20,33%, dok osa F2 objašnjava 12,58% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje za ovaj slučaj najvišedoprinose objašnjenju faktora F1 su CR, FAD, DO i TT (sa vrednostima za \cos^2 0,814, 0,692, 0,552 i 0,378, respektivno), a varijable koje doprinose objašnjenju faktora F2 su SO, ALK i SH (0,527, 0,285 i 0,254, respektivno). Na 2D prikazu (Slika 106) dat je prikaz transformisanih varijabli i opservacija skoncentrisanih oko faktora F1 i F2.

DA analiza na izdvojenom uzorku opservacija- slučaj familije Asteraceae kada se za kvalitativne varijable zada pripadnost tribusima u okviru subfamilije Asteroideae (Anthemideae, Astereae, Gnaphalieae, Heliantheae, Inuleae i Senecioneae), prikazuje da primena transformisanih varijabli nije pokazala vezu između isparljivih metabolita svedenih na klase i taksonomske klasifikacije na nivou tribusa u okviru subfamilije Asteroideae (Slika 107). Predikcija postavljenog modela za slučaj pripadnosti tribusima u okviru subfamilije (procenat predikcije 42,50%) je mala.



Slika 107. Grafički prikaz DA distribucije opservacija (uzoraka ulja 42 taksona familije Asteraceae) dobijen primenom kvantitativnih (transformisanih varijabli; relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti odgovarajućoj klasi jedinjenja) i kvalitativnih varijabli (tribusi subfamilije Asteroideae).

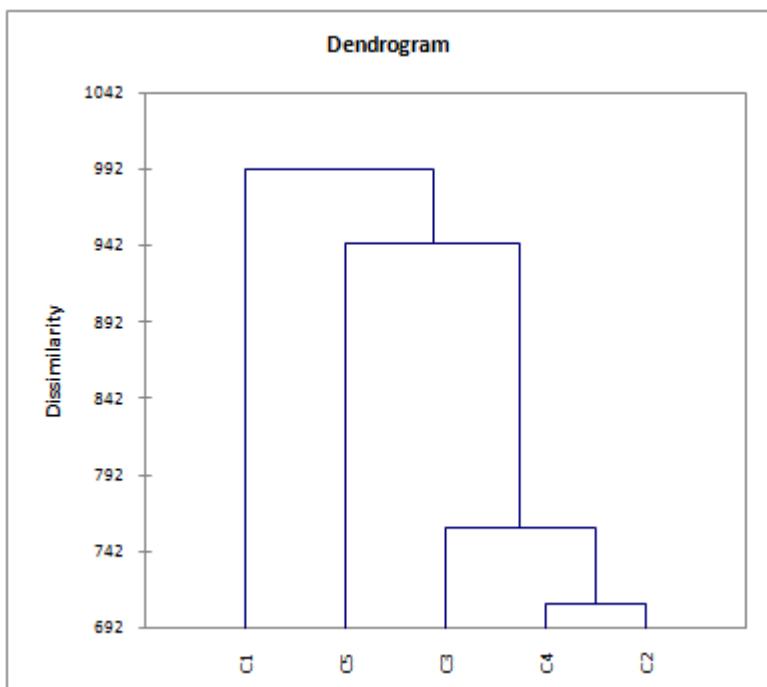
4.3.3. Familija Lamiaceae

4.3.3.1. Originalne varijable sa relativnom procentualnom zastupljeničću $\geq 1\%$

AHC analiza daje podelu na pet grupa ulja, a dendrogram nastao po presecanju prilikom grupisanja dat je na Slici 108a. Najveći stepen homogenosti opservacija unutar grupa je za grupe C4 (100,303; opservacije L17, L18, L74 predstavljaju vrstu *S. ionica*, Tabela 5) i C1 (204,143; opservacije L1-L3 predstavljaju vrstu *S. menthifolia* sa Pl. Biokovo, opisane kao *locus clasicus*, Tabela 5), dok je najmanji stepen homogenosti u grupi C3. Grupu C1 karakteriše najveća Euklidova udaljenost, tj. najveći stepen različitosti od ostalih grupa (opservacija). Grupa ulja C4

je bliska grupi C2, a zajednička karakteristika koju dele ove dve grupe ulja je pripadnosti rodu *Stachys*. Predstavnici grupe C4, kao i većina predstavnika grupe C2 (osim opservacija L25 (sekcija *Stachys*), L80, L81 (sekcija *Candida*) i L84 (sekcija *Aucheriana*)) većinom pripadaju sekciji *Swainsonianeae*. Međutim, opservacije grupe C2 mahom predstavljaju podvrste *S. swainsonii*, a tipičan predstavnik vrste *S. swainsonii* subsp. *swainsonii* (opservacije L13, L14, L67), odvojen od ostalih u zaseban klaster i bliži je opservacijama L80, L81 (Tabela 5) iz sekcije *Candida*, nego opisanim i razmatranim podvrstama *S. swainsonii* (uporediv sadržaj abietatriena (1,4-3,1%), benzil-benzoata (0,7-3%) i α-kurkumena (0,7-5,6%)). Za podvrste *S. swainsonii* nije uočena konstantnost hemijskog sastava, već naprotiv, kako je izražena hemovarijabilnost; u okviru grupe ne postoje klasteri koji u najблиžu vezu dovode predstavnike iste vrste sa različitim lokalitetima, tj. do izražaja dolazi intrapopulaciona i/ili interspecijska diferencijacija (hemotipifikacija). Verovatno je pretpostaviti da je za ovako stanje odgovorna intezivna izmena gena, tj. da je moguće da navedene podvrste zapravo predstavljaju (infra i/ili intraspecijske) hibride, što je tokom vremena za posledicu proizvelo diferencijaciju na podvrste (i one sve zapravo potiču od istih roditeljskih vrsta). U prilog ovoj tvrdnji ide i to da su sve podvrste prostorno blisko povezane- skoncentrisane oko Korintskog moreuza (prefekture Korint, Viotia, Attiki, Fokida pripadaju centralnom delu Grčke). Intenzivan tok gena, potpomognut efektom adaptacije na specifične klimatske i/ili sredinske uticaje (Persson, 1981) verovatno da je doprineo da isparljivi sekundarni metaboliti koji su (eventualno) mogli da ukažu na povezanost, ili na specifičan roditeljski takson potpuno isčešnu, ili da budu manje izraženi. Pripadnici iste sekcije (*Swainsonianeae*) koji nastanjuju Balkansko poluostrvo (grupa C3: L79, L27, L75, L29, L21 i čitava grupa C1 (L1-L3)), odnosno predstavnik iste podvrste (grupa C3, L11) koji nastanjuje zapadnu Grčku, nalaze se grupisane na drugačiji način, što samo potvrđuje delovanje klimatskog faktora. Razlikovanje taksona na osnovu pripadnosti subfamiliji primenom originalnih varijabli (komponente ulja $\geq 1\%$) ne deluje da je moguće. Najheterogenija grupa C3 sastoji se od predstavnika subfamilije *Lamioideae* i *Nepetoideae*, a u grupi C5 se može primetiti da postoji veći stepen sličnosti između uzoraka subfamilije *Lamioideae* koji potiču sa područja istočne i jugoistočne Srbije (L88, L66, L87, L59, L61, L65, L62, L60, L63, Tabela 5), nego sa uzorcima poreklom iz Mediterana (L73, L83, Tabela 5). Treba napomenuti i to da navedena grupa podataka potiče iz iste istraživačke laboratorije.

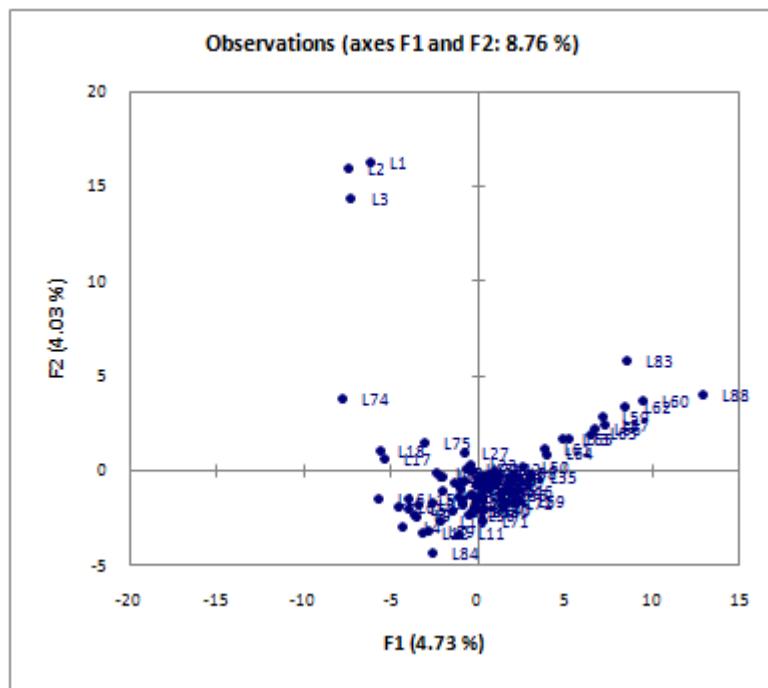
PCA analiza za opservacije koje pripadaju familiji *Lamiaceae*, komponente ulja $\geq 1\%$ uzete za originalne varijable, prikazana je na Slici 109. PCA faktorska ravan objašnjava 8,76% od ukupne varijabilnosti. Osa F1 objašnjava 4,73%, dok osa F2 objašnjava 4,03% ukupne varijabilnosti. Varijable koje najviše doprinose objašnjenju faktora F1 su heneikozan, *trans*-fitol, heptakozan, 2-feniletanol, *cis*-3-heksen-1-ol, dokozan, benzil alkohol, hentriakontan, (Z)-2-penten-1-ol, (Z)-2-heksen-1-ol, palmitinska kiselna, heksahidrofarnezil aceton, pentadekanal, fenilacetaldhid, pentakozan, γ-kadinen, (E,E)-2,4-heksadienal, trikozan, germakren B, δ-kadinen, α-zingiberen, miristicin, metil tetrakozanoat, τ-muurolol i šiobunol (0,367; 0,360; 0,326; 0,325; 0,324; 0,301; 0,281; 0,260; 0,255; 0,249; 0,241; 0,240; 0,238; 0,223; 0,204; 0,185; 0,183; 0,178; 0,171; 0,144; 0,142; 0,141; 0,130; 0,119; 0,099, respektivno), dok varijable koja doprinose objašnjenju faktora F2 su *trans*-izolongifolanon, 2-keto-manoil oksid, p-metoksiacetofenon, larksol, 8α-acetoksielemol, kriptomeridiol, oplopanon, globulol, β-eudezmol, γ-eudezmol, izopimara-9(11),15-dien, 8α,11-elemodiol, valeranon, *trans*-labda-7,12,14-trien, elemol i α-eudezmol (0,719; 0,685; 0,632; 0,628; 0,622; 0,536; 0,532; 0,506; 0,506; 0,499; 0,497; 0,464; 0,307; 0,287; 0,236 i 0,21). Na 2D prikazu (Slika 109) dat je prikaz opservacija skoncentrisanih oko faktora F1 i F2. Rezultati PCA prate rezultate AHC analize. Uočava se "gruba" podela na tri grupe. Izdvojene opservacije L1-L3 (predstavljene C1 grupom u AHC) čine uzorci *S. menthifolia* iz Hrvatske. Karakteriše ih specifičan sastav ulja, sa jedinjenjima koja mogu da posluže kao hemotaksonomski marker za razlikovanje vrsta koje potiču sa lokaliteta Velebit, od Evropskih i/ili sub-Mediteranskih *S. menthifolia* vrsta (ali i od ostalih opservacija uzetih u obzir). Komponenta *trans*-izolongifolanon identifikovana je po prvi put u uzorku *S. menthifolia*, odnosno u uzorku vrste *Stachys*, ali identifikacija takvog jedinjenja nije jedinstven slučaj u familiji *Lamiaceae* (Silva et al., *in press*; Viturro et al., 2000), jedinjenja *trans*-labda-7,12,14-trien (Lazarević



Slika 108a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 89 taksona familije Lamiaceae (opservacija). Za varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ (identifikovanih u makar jednom od 89 uzorka- opservacija). Vardov metod korišćen kao kriterijum za grupisanje, Euklidova udaljenost kao kriterijum procene stepena različitosti grupa (interval 0-992). Izdvojeno je 5 grupa ulja: C1 (3): L1, L2, L3; C2 (19): L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L12, L13, L14, L15, L16, L25, L67, L76, L80, L81, L84, L89; C3 (53): L11, L19, L20, L21, L22, L23, L24, L26, L27, L28, L29, L30, L31, L32, L33, L34, L35, L36, L37, L38, L39, L40, L41, L42, L43, L44, L45, L46, L47, L48, L49, L50, L51, L52, L53, L54, L55, L56, L57, L58, L64, L68, L69, L70, L71, L72, L75, L77, L78, L79, L82, L85, L86; C4 (3): L17, L18, L74; C5 (11): L59, L60, L61, L62, L63, L65, L66, L73, L83, L87, L88.

et al., 2010d) i oplopanon (Awadh Ali et al., 2010) identifikovana su u uzorcima nekoliko vrsta *Stachys*, dok se hemotaksonomskim markerima (za vrste koje potiču sa lokaliteta Velebit, i čine poseban hemotip) mogu smatrati jedinjenja 8 α -acetoksielemol (identifikovano u ulju L1-L3 6,9-21,3%; do sada identifikovano u *Sideritis bilgeriana* (Isçan et al., 2005)), 8 α ,11-elemodiol (0,3-1,9%; *Juniperus*, Utsumi et al., 2009), kriptomeridiol (0,5-6,7%; *Artemisia campestris* (Akrout et al., 2005), *Valeriana wallichii* (Sati et al., 2005)), 2-keto-manoil-oksid (0,7-1,2%; Morón et al., 2005) i lariksol (0,4-1,1%, *J. oxycedrus* (Marongiu et al., 2003)). Neka od pomenutih jedinjenja su sastojci smolnih materija četinara, pa je u vezi sa tim i izvesna sumnja u njihovo pravo poreklo (kontaminanti analiziranog materijala), mada je u poslednje vreme sve veći broj radova koji prijavljaju diterpenoide kao česte konstituente etarskih ulja vrsta *Stachys*. *p*-Metoksiacetofenon (4,5-17%) je prema biološkoj funkciji feromon (<http://www.chemicaland21.com>), i predstavlja zajedničku karakteristiku opservacija L1-L3 i L59, L60, L61, L62, L63, L65, L66, L73, L83, L87, L88. Nije isključeno da rodovi *Stachys*, *Lamium* i *Ajuga* imaju iste mehanizme specijalizovane za privlačenje polinatora. Komponente koje izdvajaju opservacije L59, L60, L61, L62, L63, L65, L66, L73, L83, L87, L88 u posebnu grupu na 2D dijagramu nisu tako neuobičajene, pa se ne mogu smatrati jedinjenjima koja bi mogla da budu od hemotaksonomskog značaja, osim za opservaciju L66- kumarin (22,7%). Izdvojenu grupu karakteriše prisustvo alkana heneikozana (0,05-1%) i dokozana (0,1-1%) i heptakozana (0,05-8,5%) koji može biti prisutan i u velikom procentu, signalnih molekula atraktanata i/ili feromona: 2-feniletanol (0,05-1,5, nije prisutan u uzorcima L59 i L61) i benzil alkohol (0,05-1,2), kao i odsustvo γ -kadinena. Ovu grupu karakteriše prisustvo "GL" metabolita: (Z)-3-heksen-1-ol (2,5-14,1%), i metabolita ređe detektovanih u uzorcima ulja (Z)-2-heksen-1-ol i (Z)-2-penten-1-ol. Izvesna

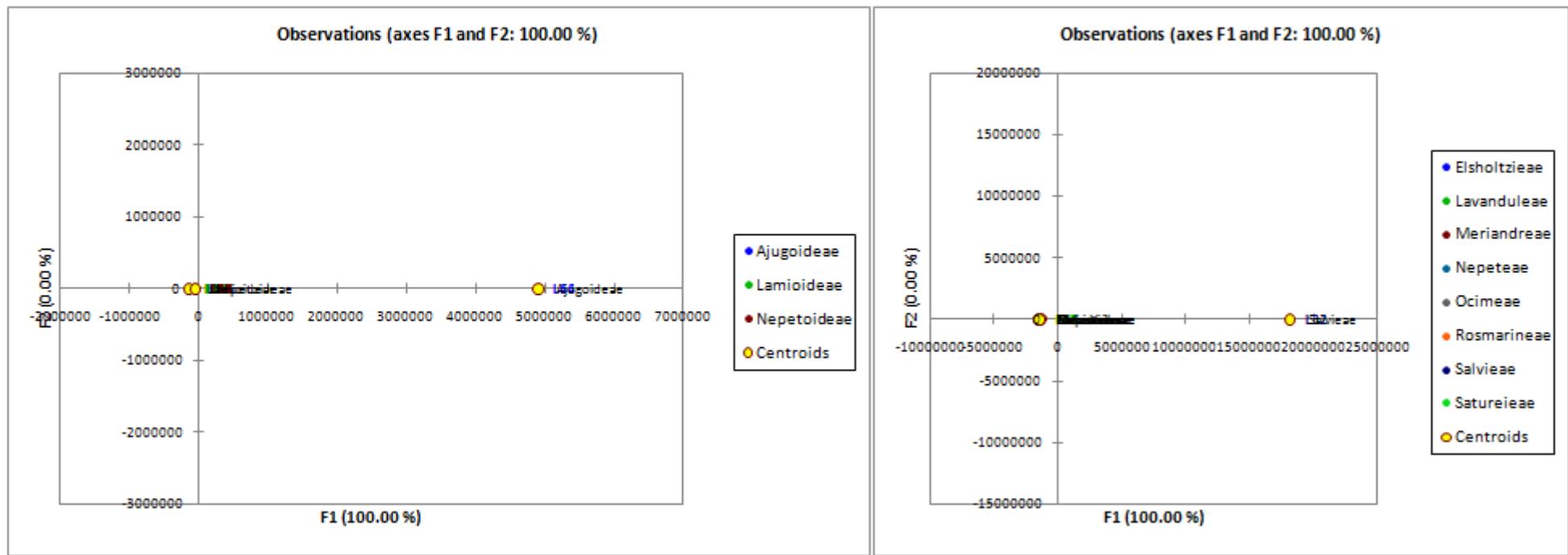
jedinjenja poput palmitinske kiselne (0,1-10,7%), heksahidrofarnezilacetona (0,5-7,4%) i fenilacetaldehida⁴⁸ (0,1-8,2%, u uzorcima *Lamium* prisutan u manjim, a u ostalim uzorcima iz ove grupe (*Stachys*, *Ajuga*) u relativno većim količinama (1,4-8,2%) povezuju ovu grupu sa grupama bliskih opservacija iz AHC analize C1, odnosno C3. Na dijagramu takođe možemo primetiti da postoji grupa od tri opservacije- grupa ulja C4, bliže osi koja opisuje F1 faktor (L17, L18 i L74), koja je kao što je i AHC analiza predviđela, bliska grupama C2 i C3. Opervacije pod klasterom koji pripada grupi ulja C4 (*S. ionica*, Tabela 5) odlikuju se relativno visokim sadržajem oksigenovanih acikličnih: (*E*)-nerolidol (14,3-14,9%) i α -sinesal (2,1-10,5%), kadinanskih: α -kadinol (8,8-13,1%), α -muurolol (0,9-7,9%) i aromadendranskih: *epi*-globulol (1,8-3,6%) derivata.



Slika 109. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za originalne varijable primeni procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ identifikovanih u makar jednom od 89 uzoraka etarskih ulja Lamiaceae taksona - opservacija. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenju 4,73%, a osa F2 4,03% ukupne varijanse.

Za vrste roda *Stachys*, osim za uzorake *S. ionica* i *S. swainsonii* subsp. *swainsonii* primećena je razlika u hemijskom sastavu isparljivih metabolita, koja je u nekim slučajevima u tolikoj meri izražena da dolazi do preraspodele, ne samo u okviru vrsta, nego i podvrsta u zasebne klastere. Ova razlika (najverovatnije) u velikoj meri koreliše sa uslovima koji su vezani za stanište sa koga ispitivani taksoni potiču. Tako npr. za vrstu *S. plumosa* (L21, L27, L79), sekcija Swainsonianae uzorak sa teritorije južne Srbije (L21), se razlikuje od uzorka koji potiču iz jugoistočne Srbije (L27, L79) po znatno većem sadržaju α - (35,8; 0,8; 2,1%, respektivno) i β -pinena (31,7; 2,4; 4,2, respektivno), i znatno manjem sadržaju abietatriena (3,5; 61,2; 45,5%, respektivno), što uslovljava njihovu podelu na udaljene opservacije/klastere (doduše u okviru iste grupe ulja, C3), gde se i na osnovu AHC može konstatovati veća sličnost L21 sa uzorcima koji pripadaju sekciji *Olisia* i *Stachys* (*S. recta* i *S. sylvatica*: L28, L19, L26, L70, L78). Opervacije za vrstu *S. sylvatica* (L22, L23, L26, L28, L77) pokazuju manji stepen razlike (grupišući sa na prostoru bliskom koordinatnom početku na grafiku 2D prostora, ili pripadaju srodnoj grupi klastera), pri čemu je najveće odstupanje za

⁴⁸ Ove komponente se sreću i u ostalim Lamiaceae biljkama, ali su njihove količine reda veličine tr-1,3%.



Slika 110. Grafički prikaz distribucije opservacija – (uzoraka ulja 89 taksona familije Lamiaceae) u DA analizi dobijen primenom kvantitativnih (originalnih) varijabli (procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ identifikovanih u makar jednom od 89 uzoraka etarskih ulja) i kvalitativnih varijabli: a) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost subfamiliji Lamiaceae b) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost tribusima subfamilije Nepetoideae.

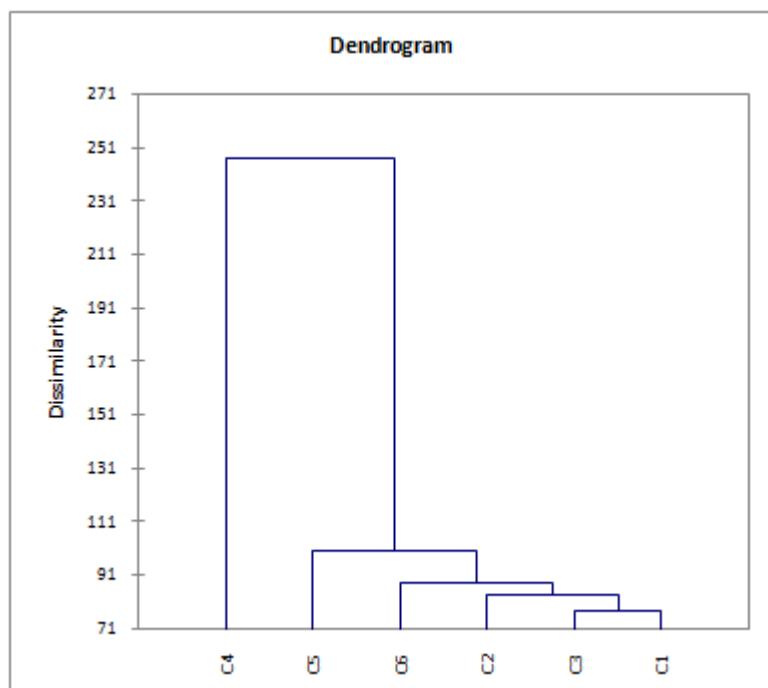
vrste L77 i L26 (Tabela 5). Obe vrste se odlikuju prisustvom diterpena: L77 abietanskog i labdanskog tipa (abietatrien, 1,7%, sklareol, 1%), dok se L26 odlikuje diterpenima labdanskog i kauranskog (prisutni u tragovima). *Stachys recta* vrste se takođe razlikuju, a najveća razlika se uočava kod opservacija L87 i L88, a varijabilnost u odnosu na ostale opisana je F1 faktorom na 2D prikazu (grupa ulja C5 u AHC analizi). Ove opservacije, dobijene su analizom izvedenom u istoj laboratoriji (broj identifikovanih komponenata u odnosu na ostale taksone iste taksonomske grupe (sadašnje ispitivanje) je znatno veći i premašuje 90 komponenata po uzorku), potiču iz iste sezone, i imaju za razliku od ostalih opservacija (iste taksonomske grupe) izraženu *n*-alkansku i kiselinsku frakciju. Na dijagramu (Slika 109) za ostale opservacije iste taksonomske grupe (L19, L69, L70, L71, L72) ne postoje oštro izražene razlike, mada se mogu uočiti pojedinosti na koje treba obratiti pažnju u nekim budućim istraživanjima, jer bi možda bili od pomoći pri klasifikaciji taksonomski komplikovane grupe *S. recta* na podvrste. Navešću neke od njih: opservacije sa teritorije Srbije i Hrvatske (L19, L68, L70, L72, L87) karakteriše relativno bliska količina (*E*)-nerolidola (0,6-3,6%), opservacije L19, L68 i L187 relativno visoka količina germakrena D (10,3-27,1%), uzorce L70, L71 i L88 relativno visoka količina 1-okten-3-ola (12,4-33,8%). Opervacije L69 i L71 karakteriše izražena monoterpenska frakcija sa linaloolom (33,9 i 13%) kao dominantnom komponentom, dok je prisustvo linaloola u ostalim znatno niže. Dalja ispitivanja u sklopu statističkih analiza nije bilo moguće izvršiti iz razloga što je za svega tri od osam unetih opservacija izvršena botanička determinacija do nivoa podvrste.

Diskriminaciona analiza na izdvojenom setu opservacija- slučaj familije Lamiaceae, kada se za kvalitativne varijable zada pripadnost subfamiliji (Ajugoideae, Lamioideae i Nepetodieae), odnosno tribusima u okviru subfamilije Nepetoideae (Elsholtzieae, Lavanduleae, Meriandreae, Nepetae, Ocimeae, Rosmarineae, Salvieae i Satureieae), prikazuje (Slika 110) da primena originalnih varijabli (komponente etarskih ulja $\geq 1\%$) ne podržava aktuelnu taksonomsku klasifikaciju, i je kao dopunski metod u taksonomiji ili od ograničene upotrebe vrednosti ili neprimenljiva. Predikcija postavljenog modela, i za slučaj pripadnosti subfamilijama familije Lamiaceae (procenat predikcije 2,25%), ali i za slučaj pripadnosti tribusima u okviru subfamilije Nepetoideae (procenat predikcije 7,14%) je veoma mala.

4.3.3.2. Transformisane varijable- monoterpenski strukturni tipovi

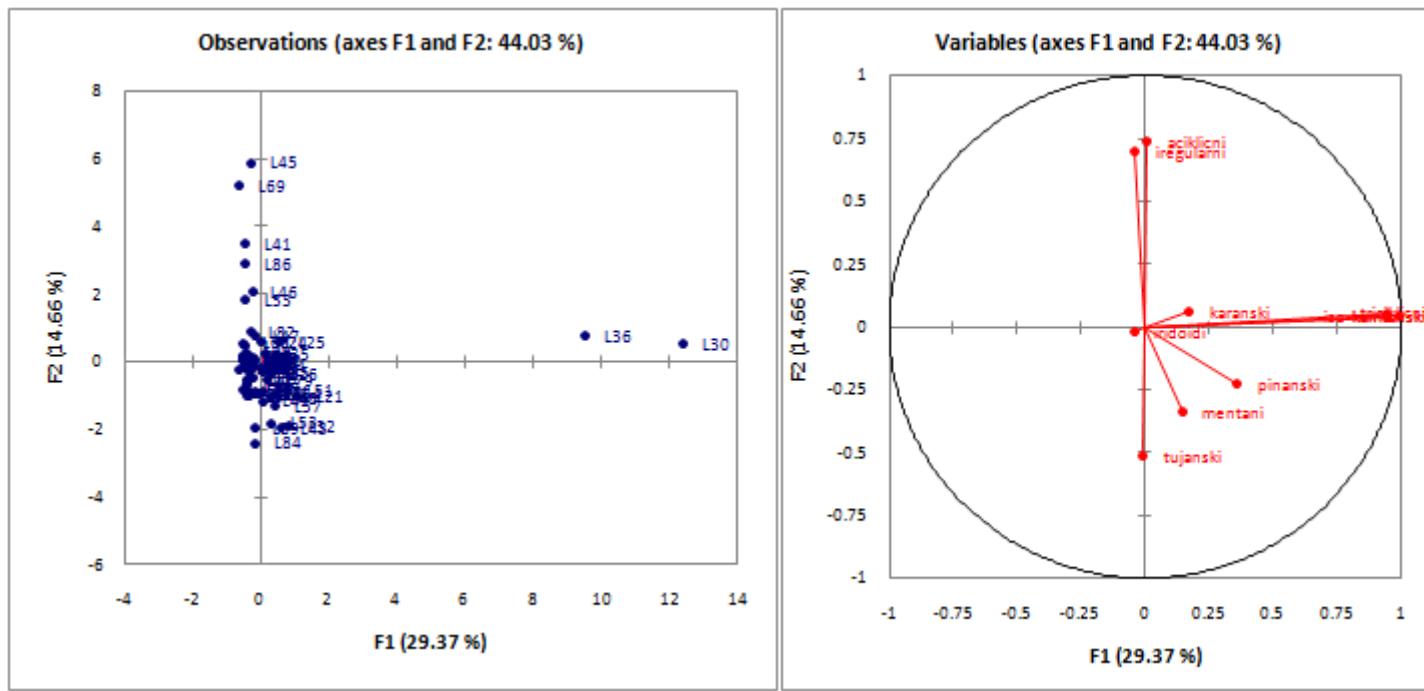
Kada se kao transformisane varijable za slučaj familije Lamiaceae primene komponente ulja sumirane prema pripadnosti monoterpenoidnim strukturnim tipovima, AHC analiza daje podelu na šest grupa ulja (Slika 111a). Grupa ulja C4 (L30 i L36) čini zaseban klaster, i u ovoj grupi do izražaja dolazi najveća razlika u isparljivim profilima kada se za varijable primene monoterpenoidi klasifikovani prema pripadnosti određenom skeletnom tipu. Ova grupa se izdvaja (od ostalih) po prisustvu tricikličnih monoterpena (triciklen, 0,3; 0,4%). Triciklični terpeni nisu usamljena pojava za familiju Lamiaceae, čak se kao primedba može navesti njihova česta pojava i ne baš mala relativna procentualna zastupljenost (ponekad predstavljaju dominantne isparljive komponente (Ben Taarit et al., 2010)). Do sada su identifikovani u brojnim rodovima subfamilije Nepetoideae (*Salvia* (Ben Taarit et al., 2010), *Thymus* (Salgueiro et al., 1997), *Origanum* (De Martino et al., 2009), *Hyptis* (Tonzibo et al. 2009), *Calamintha* (L53), *Micromeria* (L54), etc.), pa možda mogu biti uzimani u obzir kao potencijalni hemotaksonomski markeri za razlikovanje vrsta subfamilije Nepetoideae od Lamioideae. Grupu ulja C5 (L45, L69) karakteriše aciklični strukturni tip (61,0 i 35%), prisustvo mentanskog tipa (14,3 i 5,8%), i male količine terpenoida iregularnog skeleta (2,0 i 2,1%). Grupu/klaster C6 (L56) isparljivi iridoidi (nepetalaktoni, 83,6%), poznati isparljivi hemotaksonomski markeri roda *Nepetae*. Grupu ulja C2 sačinjava kompleks klastera, odlikuje dominantno prisustvo *p*-mentanskog skeletnog tipa. U ovoj grupi se pojedini predstavnici subfamilije Nepetoideae izdvajaju u zaseban klaster koji grupiše opservacije L53, L54, L34, L37, L55, L51, L49, L48 i L57, i predstavnici subfamilije Lamioideae, opervacije L84, L89, L12, L4, L16, L7, L9, L15, L28, L71 i L85 (bez obzira na geografsku pripadnost opservacija). Monotipski C3 klaster (L25),

odlikuje najveći procenat monoterpena karanskog tipa (7,4%). Poslednja grupa ulja C1 obuhvata najveći broj opservacija (60) združenih u pet klastera. Opservacije L41, L86, L33 i L46 izdvojene su u zaseban klaster u okviru grupe. Odlikuje ih visok sadržaj acikličnih (52,4-96,6%) i *p*-mentanskih monoterpenoida. Opservacije L26, L44, L79, L40, L68, L24 i L82 karakteriše dominacija skeleta pinanskog tipa, dok opservacije L31, L39 i L73 karakteriše struktura *p*-mentanskog tipa (procenat zastupljenosti niži nego kod C2 grupe 37,8-48,4%), i mali sadržaj skeleta acikličnog tipa (1,3-5,6%). Opservacije koje pripadaju ostatku grupe C1 nisu okarakterisane izraženom dominacijom ni jednog od tipova izabranih da predstavljaju klase monoterpenoida, i među njima se ne može uočiti bitna razlika (Euklidovo rastojanje blisko 0 ili 0). Razlog takve podele (grupisanja) je jako mala količina monoterpenoida u ovim uzorcima. Za više vrsta roda *Stachys* primećuje se izostanak svih prethodno uočenih veza (hemotipifikacija) zbog male količine monoterpenoida prisutnih u uzorcima (opservacijama) ovog tipa. Deluje da pripadnost određenom tipu monoterpenskog skeleta ima smisla primeniti pre na više taksonomske kategorije od nivoa vrste, nego kod samih vrsta (primenom originalnih procenata kao varijabli se možda bolje može sagledati relacija među hemotipovima), a u kojoj meri je utica drugih faktora (osim genetskog za nivoe subfamilije) izražen nemoguće je utvrditi.

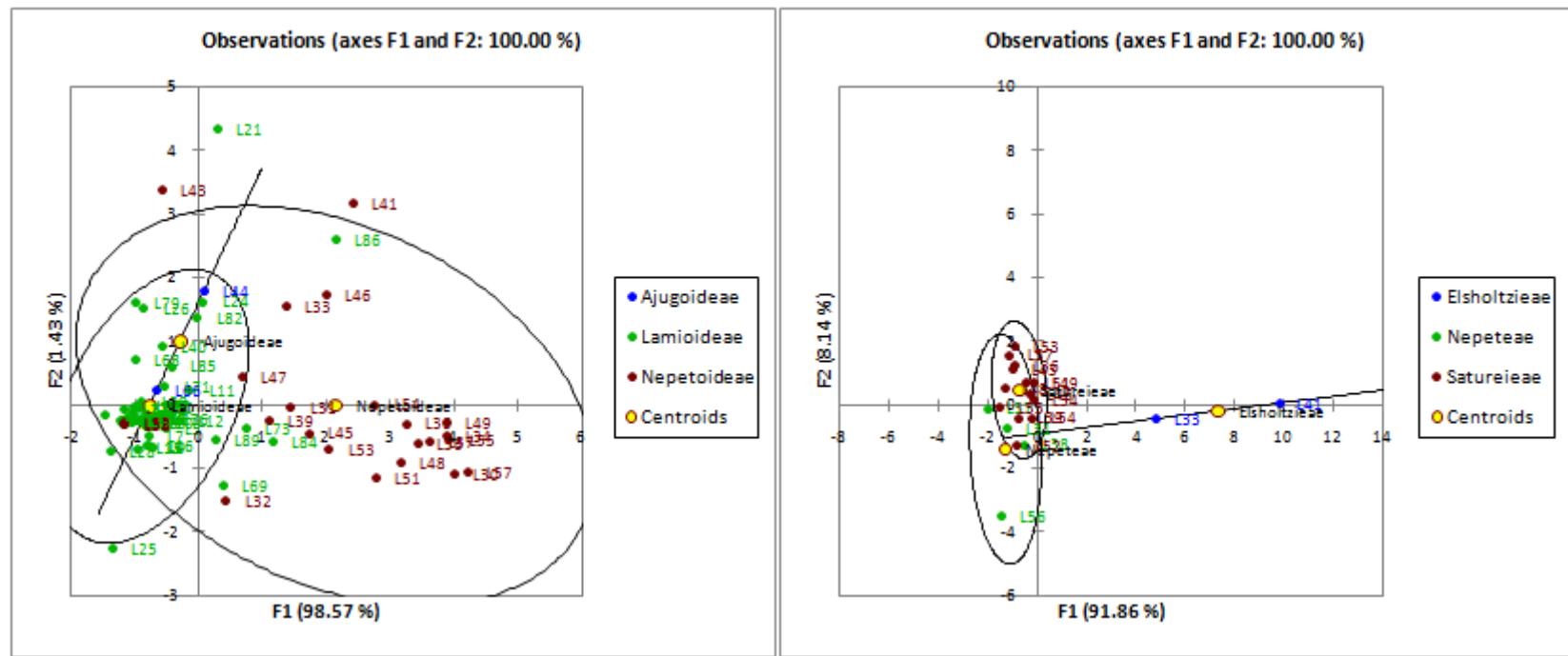


Slika 111a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 89 taksona familije Lamiaceae (opservacija). Strukturni tipovi monoterpenoida identifikovanih u uzorcima etarskih ulja korišćeni kao transformisane varijable (aciklicni, iregularni, iridoidi, izo-kamfanski, kamfanski, karanski, pinanski, triciklicni, tujanski i mentanski). Vardov metod je primenjen kao kriterijum za grupisanje, dok je Euklidova udaljenost primenjena kao kriterijum procene stepena različitosti grupa (interval 0-247). Izdvojeno je šest grupa ulja. **C1 (60)**: L1, L2, L3, L5, L6, L8, L10, L11, L13, L14, L17, L18, L19, L20, L22, L23, L24, L26, L27, L29, L31, L33, L35, L38, L39, L40, L41, L42, L44, L46, L47, L50, L52, L58, L59, L60, L61, L62, L63, L64, L65, L66, L67, L68, L70, L72, L73, L74, 75, L76, L77, L78, L79, L80, L81, L82, L83, L86, L87, L88; **C2 (23)**: L4, L7, L9, L12, L15, L16, L21, L28, L32, L34, L37, L43, L48, L49, L51, L53, L54, L55, L57, L71, L84, L85, L89; **C3 (1)**: L25; **C4 (2)**: L30, L36; **C5 (2)**: L45, L69; **C6 (1)**: L59.

PCA korelaciona matrica za opservacije koje pripadaju familiji Lamiaceae, tipovi monoterpenskih skeleta identifikovani u uzorcima ulja uzeti za transformisane varijable, daje visok stepen korelacije između kamfanskog (sa bornanskim) i izo-kamfanskog (0,949), izo-kamfanskog i tricikličnog (0,942) i kamfanskog (sa bornanskim) i tricikličnog (0,82) skeletnog tipa, sugerije na zajedničko biosintetsko poreklo skeletnih tipova (zajednički



Slika 112. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za transformisane varijable primeni relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti monoterpenским strukturnim tipovima identifikovanih u makar jednom od 89 Lamiaceae taksona - opservacija. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenuju 4,73%, a osa F2 4,03% ukupne varijanse.



Slika 113. Grafički prikaz DA distribucije opservacija (uzoraka ulja 89 taksona familije Lamiaceae) dobijen primenom kvantitativnih (transformisanih varijabli; relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti monoterenskim struktumim tipovima) i kvalitativnih varijabli: a) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost subfamiliji Lamiaceae b) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost tribusima subfamilije Nepetoideae.

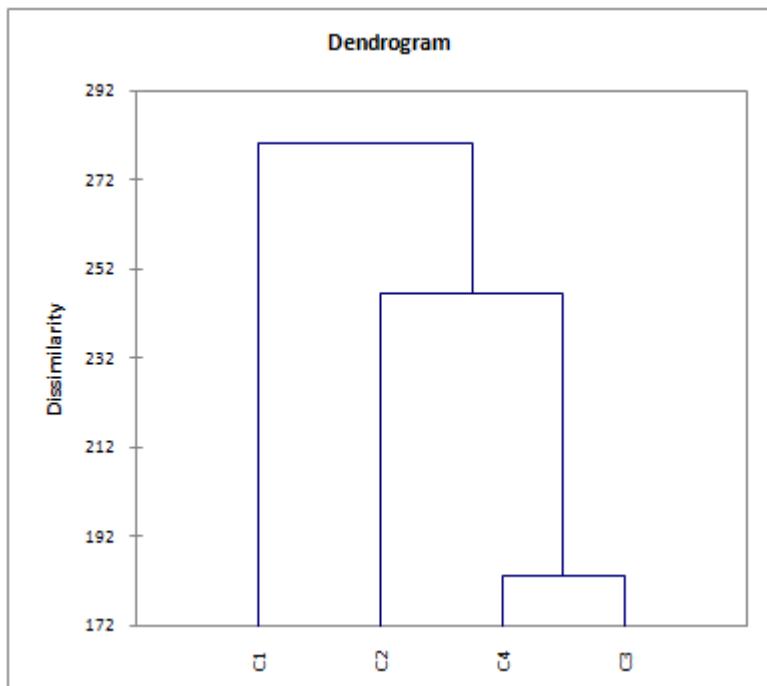
karbokatjon kao intermedijer, Šema 11), ili na bliskost biosintetskih mehanizama (iste sintaze učestvuju u transformaciji do krajnjeg molekula/tipa). Koeficijenti korelacija koji bi doveli u vezu ostale strukturne tipove su veoma mali. 2D dijagram PCA analize prikazan je na Slici 112. PCA faktorska ravan objašnjava 44,03% od ukupne varijabilnosti. Osa F1 objašnjava 29,37%, dok osa F2 objašnjava 14,66% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje doprinose objašnjenju faktora F1 su monoterpeni izo-kamfanskog (sa bornanskim), kamfanskog skeletnog tipa i triciklični ($\cos^2 0,976$; 0,893 i 0,886, respektivno), dok su tipovi acikličnih i iregularnih monoterpenoida odgovorni za najveći doprinos objašnjenju faktora F2 (0,545 i 0,482). Izdvojene opservacije L30 i L36 razlikuju se od ostalih po najvećem relativnom procentualnom sadržaju tipova koji doprinose F1, dok se opservacije L45 i L69 koje objašnavaju F2 odlikuju prisustvom acikličnih i retkih iregularnih skeletnih tipova. Nešto manji doprinos objašnjenju faktora F2 daju opservacije L41 i L86 (prisustvo acikličnih 81,1 i 96,6%), odnosno L46 i L33 (prisustvo acikličnih 52,4 i 64,4%). Na žalost, osim potvrde povezanosti biosintetskih puteva, ni ova analiza primenjena na istom setu varijabli ne daje rešenja koja omogućavaju logično povezivanje činjenica sa kojima raspolažemo.

DA analiza na izdvojenom uzorku opservacija, kada se za kvalitativne varijable koristi pripadnost jednoj od tri subfamilije familije Lamiaceae (Ajugoideae, Lamioideae i Nepetodieae), odnosno tribusima u okviru subfamilije Nepetoideae (Elsholtzieae, Lavanduleae, Meriandreae, Nepeteae, Ocimeae, Rosmarineae, Salvieae i Satureieae), prikazuje da primena transformisanih varijabli tipova skeleta monoterpenoida ne prati taksonomsku kategorizaciju (Slika 113). Predikcija postavljenog modela, i za slučaj pripadnosti opservacija u sklopu subfamilije (procenat predikcije 2,25%), ali za slučaj pripadnosti tribusima u okviru subfamilije Nepetoideae (procenat predikcije 10,53%) je veoma mala.

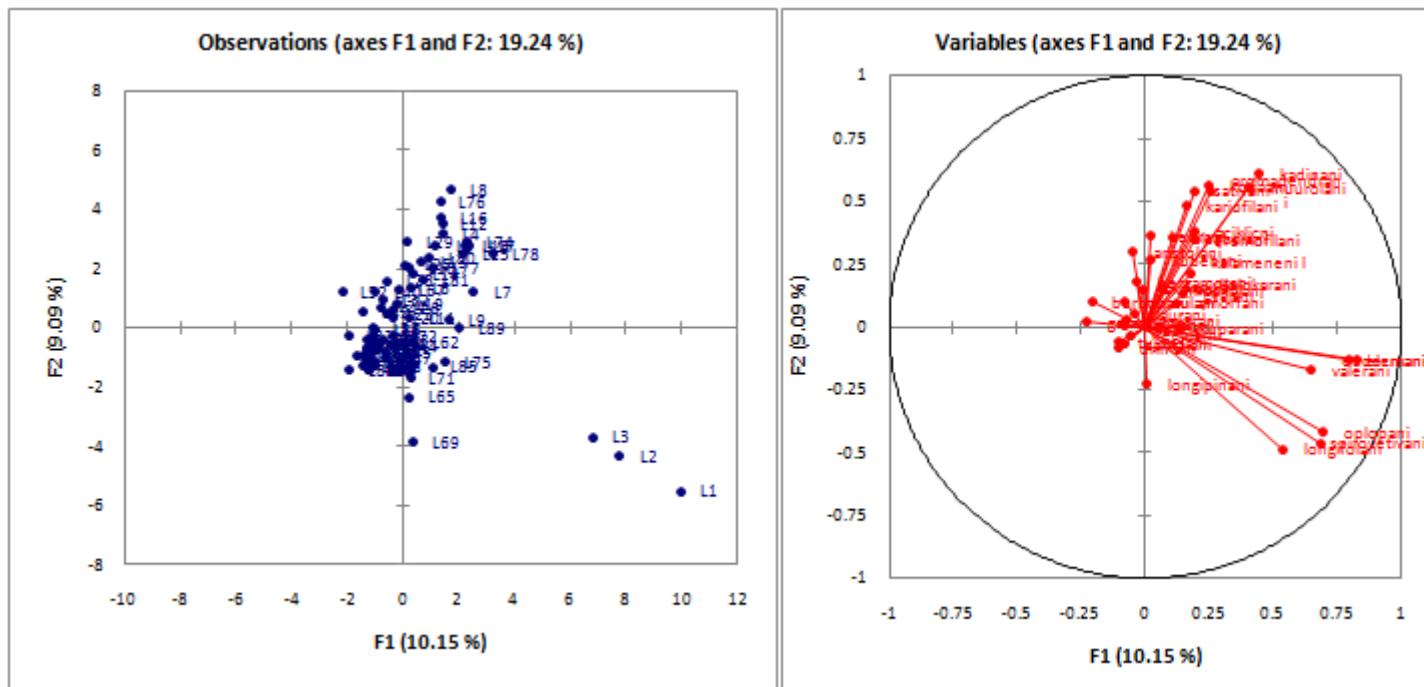
4.2.3.3. Transformisane varijable- seskviterpenski strukturni tipovi

Kada se kao transformisane varijable primene komponente ulja sumirane prema pripadnosti seskviterpenoidnim strukturnim tipovima (podela na 38 tipa: akoranski, bergamotanski, hamigranski, kedranski, kuparanski, lauranski, santalanski, tujopsanski, aristolanski, eremofilanski, aciklični, drimanski, daukanskii, kubebanskii, pačulanski, salviolanski, himahalanski, longipinanski, iregularni, bisabolanski, spirovetivanski, burbonanski, humulanski, amorfanski, gvajanski, germakranski, kalamenenski i kolokaranski, longifolanski, muurolanski, aromadendranksi, valeranski, kadinanski, kariofilanski, eudezmanski, elemanski, kopaanski, olopanski, sativanski), AHC analiza daje podelu na četiri grupe ulja. Grupe ne podražavaju pripadnost taksonomskim kategorijama definisanim za nivo više od nivoa roda, a primećuje se da do podele na grupe (a i klastere u okviru grupa) dolazi u zavisnosti od procentualne zastupljenosti nekoliko strukturnih tipova (prikazani su u komplementarnoj PCA analizi); po svemu sudeći izgleda da u diferencijaciji na klastere u C3 grupi najveću ulogu ima relativan sadržaj kadinanskog tipa, koji je povezan sa sadržajem aromadendranskog, muurolanskog, odnosno eudezmanskog; ponovo se uspostavlja mogućnost uočavanja hemotipifikacije u okviru roda *Stachys*: opservacije L1-L3, grupa C2 opservacije L74, L17 i L18 za vrstu *S. ionica* duboko su ugnezđene među vrste sekcijske Swainsonianeae svoje (taksonomski bliske) kategoriskske srodnike. Za većinu vrsta subfamilije Nepetoideae kada se za varijable primenjuju seskviterpenski skeleti razlika na dendogramu (Euklidovo rastojanje blisko 0 ili 0) se smanjuje (kao što se smanjivala kod subfamilije Lamioideae kada smo posmatrali odnose primenjujući za varijable monoterpenske skelete). Ne deluje moguće sagledati vezu između produkcije naročitog seskviterpenskog tipa i taksonomskih kategorija bilo kog ranga, niti utvrditi postojanje zavisnosti produkcije naročite klase i faktora sredine. Grafički prikaz AHC analize dat je na Slici 114a (Prilog 6, Slika 114b).

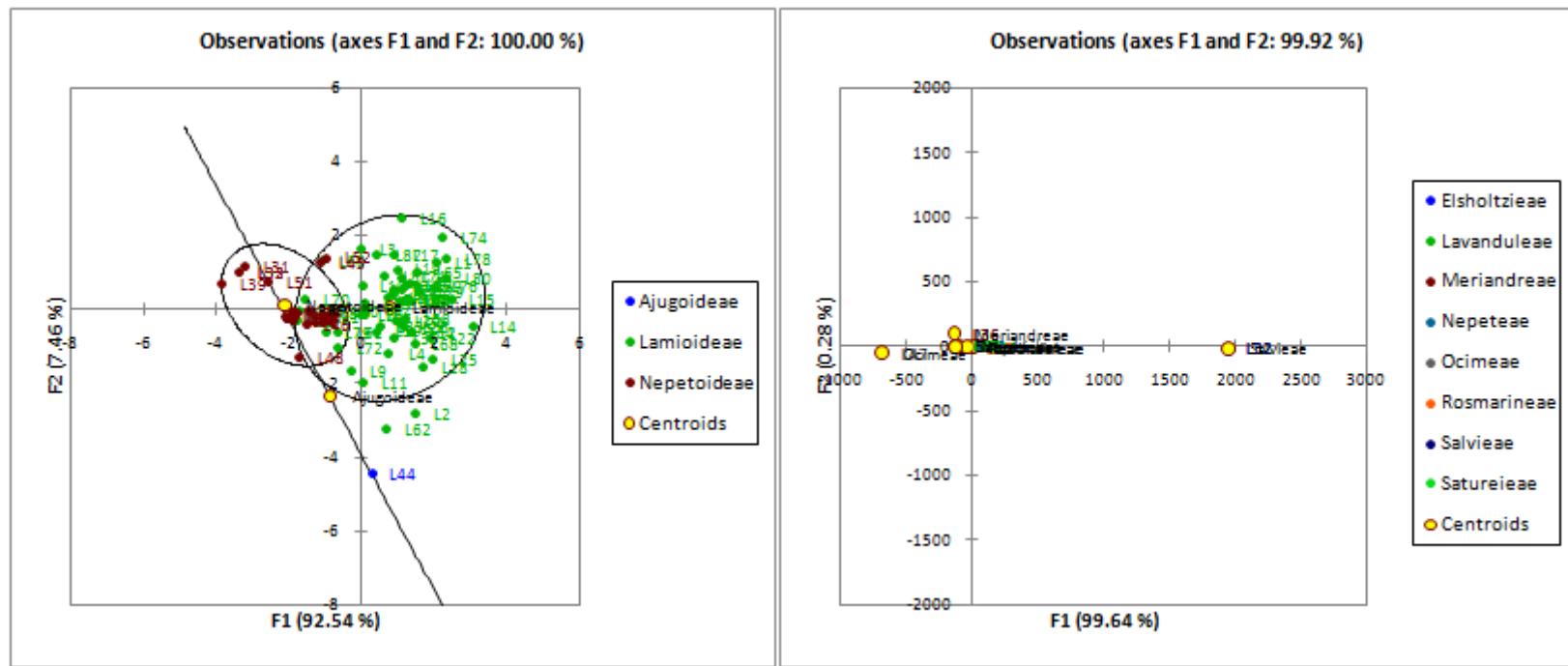
PCA analiza za slučaj Lamiaceae seksoviterpenoidnih skeletnih tipova kao primenjenih transformisanih varijabli prikazana je na Slici 115. PCA faktorska ravan objašnjava 19,24% od ukupne varijabilnosti komponenata prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 10,15 %, dok osa F2 objašnjava 9,09% ukupne



Slika 114a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 89 taksona familije Lamiaceae (opbservacija). Klase strukturnih tipova seskviterpenoida identifikovanih u uzorcima etarskih ulja korišćene za transformisane varijable (akoranski, bergamotanski, hamigranski, kedranski, kuparanski, lauranski, santalanski, tujopsanski, aristolanski, eremofilanski, aciklicni, drimanski, daukanskii, kubebanskii, pačulanski, salviolanski, himahalanski, longipinanski, iregularni, bisabolanski, spirovetivanski, burbonanski, humulanski, amorfanski, gvajanski, germakrankski, kalamenenski i kolokaranski, longifolanski, muurolanski, aromadendranksi, valeranski, kadinanski, kariofilanski, eudezmanski, elemanski, kopaanski, oplopanski, sativanski). Vardov metod primenjen kao kriterijum za grupisanje, a Euklidova udaljenost kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa (interval 0-280). Izdvojene su 4 grupe ulja: **C1 (3)**: L1, L2, L3; **C2 (27)**: L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L12, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L24, L25, L29, L32, L39, L67, L74, L76, L77, L78, L80, L81, L89; **C3 (58)**: L11, L19, L20, L21, L22, L23, L26, L27, L28, L30, L31, L33, L34, L35, L36, L37, L38, L40, L41, L43, L44, L45, L46, L47, L48, L49, L51, L52, L53, L54, L55, L56, L57, L58, L59, L60, L61, L62, L63, L64, L65, L66, L68, L69, L70, L71, L72, L73, L75, L79, L82, L83, L84, L85, L86, L87, L89; **C4 (1)**: L42



Slika 115. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za transformisane varijable primeni relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti seskviterpenskim strukturnim tipovima identifikovanih u makar jednom od 89 Lamiaceae taksona - opservacija. Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenuju 10,15%, a osa F2 9,09% ukupne varijanse.



Slika 116. Grafički prikaz DA distribucije opservacija (uzoraka ulja 89 taksona familije Lamiaceae) dobijen primenom kvantitativnih (transformisanih varijabli; relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti seskviterpenskim strukturnim tipovima) i kvalitativnih varijabli: a) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost subfamiliji Lamiaceae b) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost tribusima subfamilije Nepetoideae.

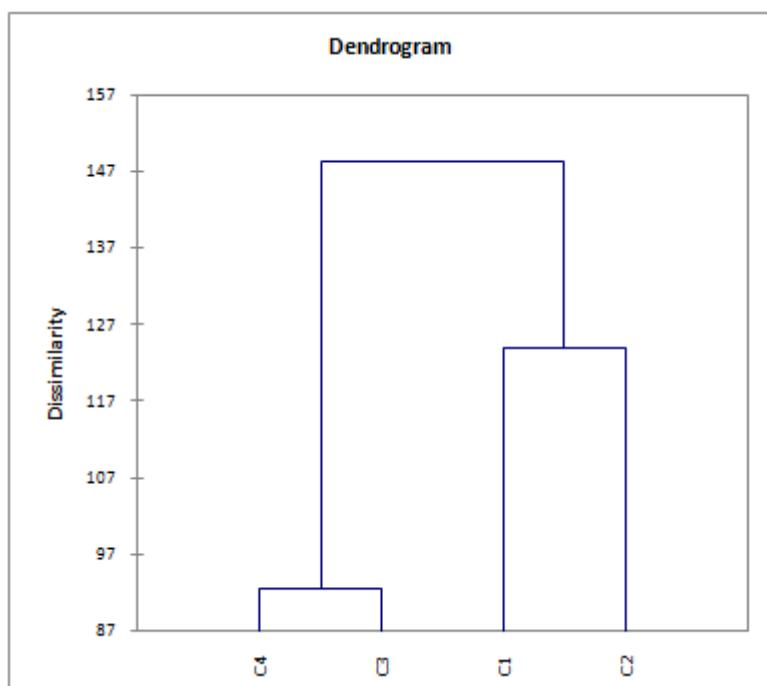
varijabilnosti. Transformisane varijable koje najviše doprinose objašnjenju faktora F1 su seskviterpenski tipovi: eudezmansi, oplopanski, spirovetivanski, valeranski i longifolanski (\cos^2 0,683; 0,482; 0,468; 0,418 i 0,29, respektivno), dok varijable koja doprinose objašnjenju faktora F2 su kadinanski, kopaanski, muurolanski, sativanski i aromadendrantski (0,375; 0,313; 0,305; 0,294 i 0,29, respektivno). Na 2D prikazu (Slika 115) dat je prikaz opservacija skoncentrisanih oko faktora F1 i F2. U korelacionoj matrici Pearson-ovog tipa (PCA analiza) jaki koeficijenti korelacije se ne uočavaju, što može da ukaže na postojanje više biosintetskih puteva u kojima se univerzalni prekursori transformišu do finalnih metabolita seskviterpenskog porekla. Izdvojenost opservacija na 2D dijagramu može se pripisati postojanju strukturnih tipova koji opisuju F1, a koji imaju relativno malu učestalost javljanja: L1,L2 i L3 (oplopanski i spirovetivanski), dok se druge dve grupe opservacija skoncentrisanih oko F2 ose odlikuju bilo većom zastupljenostišu sva četiri skeletna tipa koji opisuju osu (u pozitivnom delu), odnosno njihovim potpunim odsustvom (u negativnom delu). Nedostatak diferencijacije, i neobjašnjiva povezanost pojedinih (ako ne i većine) upotrebljenih opservacija doprinose da varijable ovog tipa budu od male upotrebe vrednosti, ili možda u potpunosti neupotrebljive.

Diskriminaciona analiza (DA) primenjena na kvantitativne (transformisane) i kvalitativne (pripadnost subfamilijama familije Lamiaceae, odnosno tribusima u okviru subfamilije Nepetoideae) varijable nije pokazala da postoji veza između tipa seskviterpenoida i postojeće taksonomske(molekularne) klasifikacije kada se vrši poređenje u okviru familije Lamiaceae. Slika 116 daje prikaz zavisnosti opservacija od faktora F1 i F2 (faktori na osama F1 i F2 ekstrahovani su iz transformisanih varijabli). Predviđanje modela za slučaj tri subfamilije Lamiaceae bilo je 2,25%, dok je za slučaj tribusa u okviru subfamilije Nepetoideae bilo 7,14%. Varijable (transformisane- seskviterpenski skeletni tipovi) korišćene u svrhu pravljenja razlike između opservacija na osnovu poznatih kvalitativnih (opisnih) varijabli nisu od značaja za diferencijaciju datog seta uzoraka.

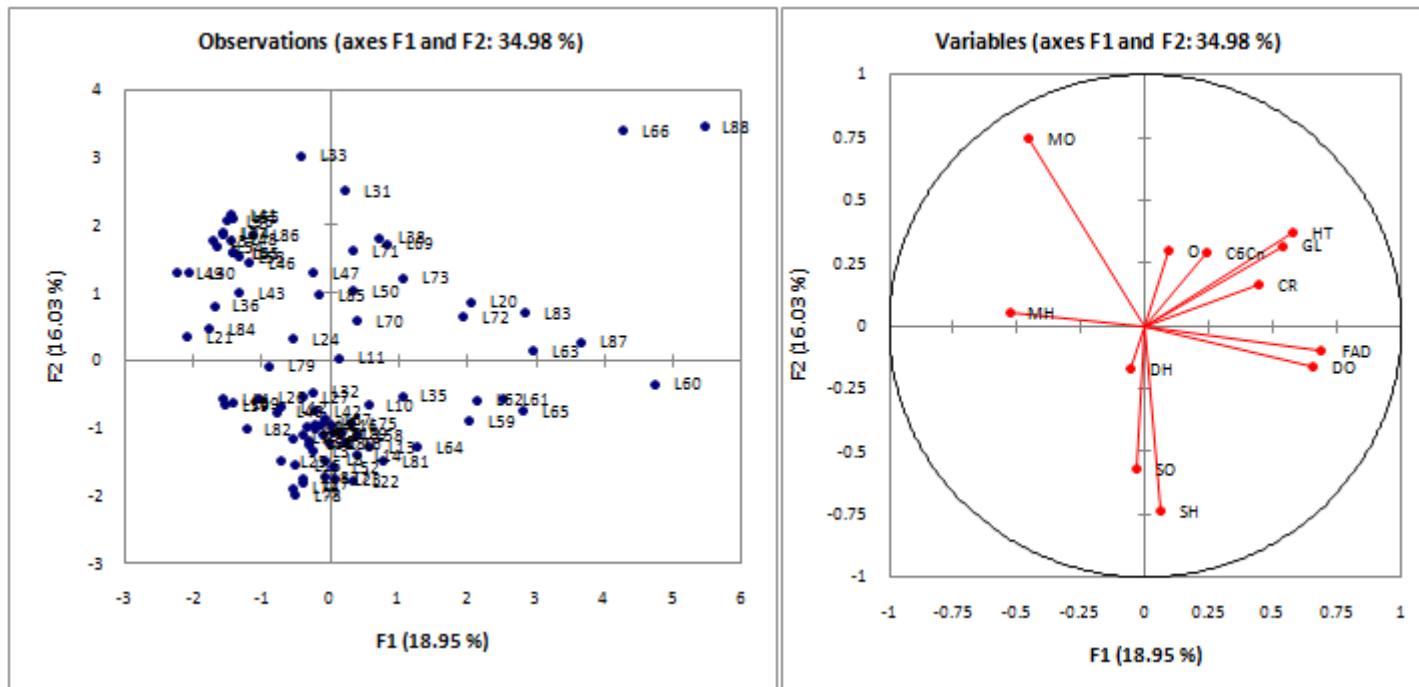
4.2.3.4. Transformisane varijable- isparljivi metaboliti svedeni na klase

AHC analiza kada se za transformisane varijable koriste isparljivi metaboliti svedeni na klase jedinjenja (klasa terpena predstavljena je hemiterpenoidima- HT, monoterpenskim ugljovodonicima- MH, oksigenovanim monoterpenima- MO, seskviterpenskim ugljovodonicima- SH, oksigenovanim seskviterpenima- SO, diterpenskim ugljovodonicima- DH, oksigenovanim diterpenima- DO, klasa metabolita nastala iz karotenoida (transformacijom)- CR, klasa metabolita koji vode poreklo iz šikimatnog biosintetskog puta- ArC_n, masne kiseline i derivati masnih kiselina- FAD, - GL i identifikovana jedinjenja koja strukturon nisu mogla da se povežu sa ma kojim od prethodno ponuđenih kriterijuma klasifikacije – O) i njihova relativna zastupljenost daje podelu na četiri grupe ulja, a grafički prikaz analize predstavljen je na Slici 117a. Grupa ulja C4 (L66 i L88) kao zajedničku karakteristiku ima uporedive sadržaje svih varijabli korišćenih u AHC analizi. Grupa ulja C3 je najsličnija prethodnoj, i čine je tri klastera. Za prvu podgrupu opservacija (L83, L69 i L72) uporediv je sadržaj CR, dok druge dve podgrupe (L61, L35, L73, L60 i L63, L87, L65, L59 i L62) karakteriše uporediv sadržaj klase FAD. Grupa ulja C1 (najhomogenija, najmanje Euklidovo rastojanje između klastera u grupi) sastoji se iz opservacija koje pripadaju većim delom rodu *Stachys*, ali se često u sklopu istog klastera mogu naći i predstavnici drugih sličnih rodova (rezultati do kojih je došla i molekularna analiza). Tako na primer, rodovi *Sideritis*, *Phlomis*, *Ballota* (opservacije L58, L40, L42), a u prethodnoj grupi (C3) i *Eremostachys* (L35) se ne nalaze na dendogramu kao pojedinačni, monotipski klasteri već naprotiv, duboko ugnezđeni u okviru klastera koji grapiš(u)e (ne uzimajući u obzir navedene vrste) rod *Stachys*. U okviru ove grupe razlike u sastavu isparljivih komponenata bazirane na osnovu varijabli koje smo uzeli u razmatranje, nisu izražene u toj meri da bi ukazale na npr. grupisanje opservacija u okviru taksonomskih karaktera nižih od novoa tribusa (razlikuju se u relativnom sadržaju SH i SO, koji u opservacijama ove grupe predstavljaju dominantne klase) i gotovo da ne postoji razlika između podvrsta i vrsta u okviru sekcije *Swainsonianeae* (taksona sa područja centralne Grčke),

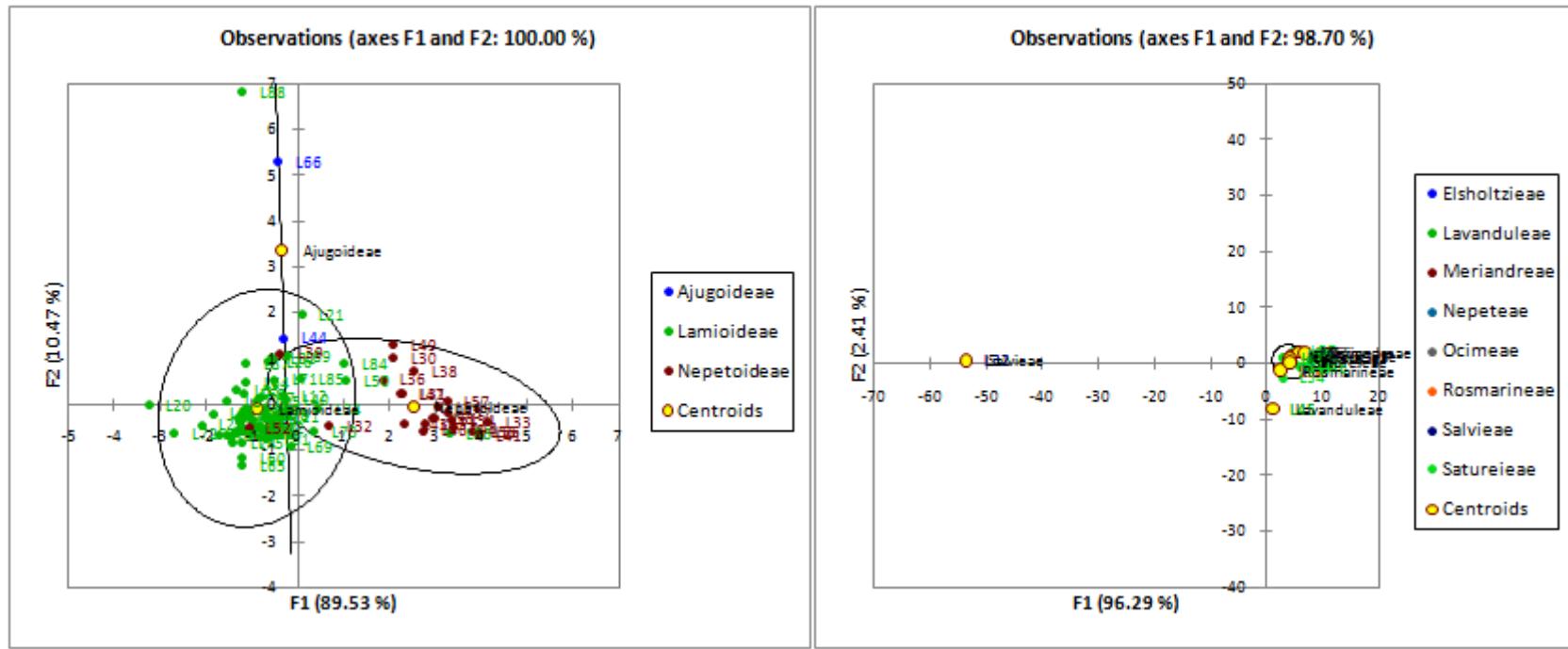
osim kod vrsta *S. menthifolia*, *S. plumosa* i *S. ionica*, što samo potvrđuje prethodno pominjanu mogućnost da su sve četiri podvrste *S. swainsonianii*, kao i *S. spruneri* zapravo hibridi nastali tokom evolucije koja je verovatno „skorijeg“ datuma. Međutim, razlike između opservacija kada se za varijable uzimaju klase metabolita nisu dovoljno jake da bi napravile dublje i potpunije razdvajanje u okviru subfamilija. Tako je grupa ulja C2 sastavljena iz četiri klastera, tri klastera (s leva na desno) predstavljaju opservacije koje karakteriše pripadnost subfamiliji Nepetoideae, međutim četvrti grapiše predstavnike Lamioideae, a razlika koja postoji između biljnih vrsta subfamilije Lamioideae i npr. tribusa Satureiae (Nepetoideae) je manja (sličnost veća, uporediv sadržaj monoterpenske frakcije) nego što je razlika između tribusa Satureiae i Elsholtzieae (Nepetoideae, Prilog 5, Slika 117b). Očigledno da transformisane varijable ovog tipa nisu od pomoći, jer ne upućuju na postojanje (izražene) razlike na bilo kom nivou opservacija familije Lamiaceae.



Slika 117a. Klasteri izdvojeni presecanjem dendograma (AHC analiza) koji predstavlja meru različitosti hemijskog sastava uzoraka etarskih ulja 89 taksona familije Lamiaceae (opservacija). Klase jedinjenja identifikovanih u uzorcima etarskih ulja korišcene za transformisane varijable (HT- hemiterpenoidi, MH- monoterpensi ugljovodonici, MO- oksigenovani monoterpeni, SH- seskviterpensi ugljovodonici, SO- oksigenovani seskviterpeni, DH- diterpensi ugljovodonici, DO- oksigenovani diterpeni, CR- karotenoidi, ArC_n- metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta, FAD- masne kiseline i derivati masnih kiselina, GL- „green leaf“ metaboliti, O- ostali neklasifikovani metaboliti). Vardov metod je primenjen kao kriterijum za grupisanje, a Euklidova udaljenosti kao kriterijum procene stepena različitosti grupa (interval 0-148). Izdvojeno je 4 grupe ulja. **C1 (46)**: L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L11, L12, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L19, L20, L22, L23, L24, L25, L27, L28, L29, L32, L40, L42, L52, L58, L64, L67, L68, L70, L71, L74, L75, L76, L77, L78, L79, L80, L81, L85; **C2 (29)**: L21, L26, L30, L31, L33, L34, L36, L37, L38, L39, L41, L43, L44, L45, L46, L47, L48, L49, L50, L51, L53, L54, L55, L56, L57, L82, L84, L86, L89; **C3 (12)**: L35, L59, L60, L61, L62, L63, L65, L69, L72, L73, L83, L87; **C4 (2)**: L66, L88.



Slika 118. Grafički prikaz PCA analize (distribucija opservacija) dobijene kada se za transformisane varijable primeni relativna zastupljenost komponenata ulja identifikovanih u makar jednom od 89 Lamiaceae taksona – opservacija, sumiranih prema pripadnosti odgovarajućoj klasi jedinjenja. Transformisane varijable: HT- hemiterpenoidi, MH- monoterpenski ugljovodonici, MO- oksigenovani monoterpeni, SH- seskviterpenski ugljovodonici, SO- oksigenovani seskviterpeni, DH- diterpenski ugljovodonici, DO- oksigenovani diterpeni, TT- triterpenoi, CR- karotenoidi, ArC_n- metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta, FAD- masne kiseline i derivati masnih kiselina, GL- „green leaf“ metaboliti, O- ostali neklasifikovani metaboliti)Ose (F1 i F2 faktori- prva i druga glavna komponenta) odnose se na ordinacione skorove uzoraka. Osa F1 doprinosi objašnjenju 18,95%, a osa F2 16,03% ukupne varijanse.



Slika 119. Grafički prikaz DA distribucije opservacija (uzoraka ulja 89 taksona familije Lamiaceae) dobijen primenom kvantitativnih (transformisanih varijabli; relativna zastupljenost komponenata ulja sumiranih prema pripadnosti odgovarajućoj klasi jedinjenja) i kvalitativnih varijabli a) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost jednoj od tri subfamilije familije Lamiaceae b) za kvalitativne varijable primenjena pripadnost tribusima subfamilije Nepetoideae.

PCA statistička analiza kada su kao varijable korišćene transformisane, prikazana je na Slici 118. PCA faktorska ravan objašnjava 34,98% od ukupne varijabilnosti komponenata prisutnih u svim analiziranim uzorcima. Osa F1 objašnjava 18,95%, dok osa F2 objašnjava 16,03% ukupne varijabilnosti. Transformisane varijable koje za ovaj slučaj najviše doprinose objašnjenju faktora F1 su FAD, DO, HT, GL i MH (sa vrednostima za \cos^2 0,472, 0,428, 0,330, 0,288 i 0,281, respektivno), a varijable koje doprinose objašnjenju faktora F2 su MO, SH i SO (0,553, 0,542 i 0,321, respektivno). Na 2D prikazu (Slika 118) dat je prikaz transformisanih varijabli i prikaz opservacija skoncentrisanih oko faktora F1 i F2. Na dijagramu se izdvajaju dve grupe opservacija za subfamiliju Nepetoideae, objašnjene uticajem klase MO (L31, L33, L34, L37, L41, L45, L46, L48, L51, L53, L54, L55, L56 i L57)⁴⁹, odnosno MH (L30, L36, L39, L43, L49) za dominantne terpenske frakcije. Uglavnom su se predstavnici tribusa SATUREIEAE specijalizovali za produkciju oksigenovanih, a predstavnici ostalih tribusa (koji su bili uključeni u analizu) za produkciju ugljovodoničnih derivata iste grupe jedinjenja. Sledeću veliku grupu opservacija (uglavnom objašnjavaju faktor F2) karakteriše prisustvo seskviterpenoida kao dominantnih derivata terpenoidnog metabolizma. Pri tom razlikujemo tri slučaja: relativne količine ugljovodonične seskviterpenske frakcije premašuju oksigenovanu (L4, L5, L6, L8, L9, L10, L13, L14, L15, L16, L19, L22, L23, L25, L28, L29, L42, L52, L58, L64, L76, L77 i L78), oksigenovana seskviterpenska frakcije premašuje ugljovodoničnu (L17, L18, L67, L74 i L80), seskviterpenska (SH/SO) i ugljovodonična diterpenska (DH) frakcija (L1, L2, L3, L7, L26, L27, L40, L44, L75, L79, L82, L89) zastupljene u uzorku. Uglavnom velika većina opservacija (vrsta), osim opservacije L64 (*A. arvensis*) pripadaju subfam. Lamioideae. Izdvajaju se vrste roda *Lamium* (osim *L. maculatum* koji ima bogatu SH frakciju) od ostalih predstavnika familije Lamiaceae, subfamilije Lamioideae i zbog visoke zastupljenosti FAD derivata (osim SH), zajedno sa vrstom *S. recta*, L87. Ostale opservacije se grupišu bilo oko GL klase (uglavnom predstavnici tipične vrste *S. recta*), odnosno oko HT klase, i predstavljaju uglavnom Lamioideae, osim *Agastache foeniculum* (za razliku od ostalih Nepetoideae ima jako visok sadržaj ArC_n). Opervacije koje se tako izdvajaju od ostalih za slučaj transformisanih varijabli su L66 i L88 (obe ih karakteriše relativno umeren sadržaj GL, FAD i ArC_n klase).

Diskriminaciona analiza (DA) primenjena na kvantitativne (transformisane varijable, pripadnost klasi) i kvalitativne (pripadnost familiji) varijable nije pokazala vezu između isparljivih metabolita svedenih na klase sa taksonomskom klasifikacijom na nivou subfamilija familije Lamiaceae, odnosno tribusa u okviru subfamilije Nepetoideae. Slika 119 daje prikaz zavisnosti opservacija od faktora F1 i F2 (faktori na osama F1 i F2 ekstrahovani su iz transformisanih varijabli). Uspešnost predikcije postavljenog modela za primer subfamilija bila je 2,25%, odnosno za tribuse unutar subfamilije Nepetoideae 7,14%, tj. klasifikacija u okviru zadatih kvalitativnih varijabli odgovara taksonomskoj jedino za slučaj subfamilije Ajugoideae (2 od 89 opservacija), odnosno jedino za slučaj tribusa Elsholtzieae (2 od 28 opservacija), što bi značilo da informacije (transformisane varijable) korišćene u svrhu pravljenja razlike između opservacija na osnovu poznatih kvalitativnih (opisnih) varijabli nisu od značaja.

⁴⁹ Izuzetak je slučaj opservacije L86 (*S. iberica*), subfamilija Lamioideae sa visokim procentom identifikovane klase MO, 85,1%.

5. Zaključak

U svrhu izrade doktorske disertacije je po prvi put analiziran sastav hidro-destilovanih etarskih ulja taksona: *Doronicum austriacum* subsp. *giganteum*, *Achillea distans* Willd. subsp. *distans*, *Berula erecta*, *Stachys recta* subsp. *baldaccii* var. *chrysophaea* Pančić i *Cyperus glomeratus* L., izolovanih metodom po Clevenger-u.

Nakon razdvajanja: gasna hromatografija (GC) i analize: kombinacija metoda gasna hromatografija - masena spektrometrija (GC-MS) dobijeni su sledeći rezultati:

Analizom ulja *Doronicum austriacum* subsp. *giganteum* identifikovane su sto pedeset i četiri komponente, koje čine 97,9% ukupnog sastava ulja. Germakren D, β -kariofilen, α -humulen i (Z,E)- α -farnezen čine dominantne komponente analiziranog ulja (50,8%, 9,1%, 5,5% i 5,2%, respektivno). Ulje karakteriše velika količina terpenoida (93,5%), sa seskviterpenskim ugljovodonicima i oksigenovanim seskviterpenima kao dominantnom klasom jedinjenja terpenoidnog tipa (81,6% i 11,1%).

Achillea distans subsp. *distans* (sin. *A. tanacetifolia* subsp. *lanata*) ulje korena sadrži sto osamdeset i pet identifikovanih isparljivih komponenata, koje čine 93,6% ukupnog sastava ulja. Glavne komponente ulja su τ -kadinol, alismol, α -kadinol i kariofilen-oksid (17,6%, 14,1%, 9,1% i 5,0%, respektivno). Najzastupljenija frakcija ulja je terpenoidna (91,4%), a karakteriše je nejednaka distribucija na mono- i seskviterpenoide (5,2% i 86,2%). Seskviterpenoidnu frakciju ulja čine seskviterpenski ugljovodonici i oksigenovani seskviterpeni (21,8% i 64,4%), dok je kadinanski (i kadinanima biosintetski srodnji) strukturni tip skeleta dominantan (37,9%). Ulje korena karakteriše prisustvo pet amida sa C10 olefinskim kiselinskim ostacima- piperididima i piperideidima, po prvi put identifikovanih u uzorku etarskog ulja.

U etarskom ulju *Berula erecta* identifikovano je sto dvadeset i pet komponenata koje sačinjavaju 96,2% od ukupnog sastava ulja. (Z)-Falkarinol, β -seskvifelandren, β -kariofilen i γ -terpinen (21,5%, 17,2%, 14,9 i 14,8%, respektivno) predstavljaju glavne komponente identifikovane u ulju analizirane biljke. Ulje karakteriše visok procenat identifikovanih jedinjenja terpenoidnog tipa (66,2%). Terpenoidnu frakciju ulja uglavnom čine mono- i seskviterpenski ugljovodonici (19,7% i 39,1%).

U etarskom ulju *Stachys recta* subsp. *baldaccii* var. *chrysophaea* identifikovano je sto pedeset i devet komponenata, koje čine 95,1% od ukupnog sastava ulja (L88, Tabela 6a). Glavne komponente identifikovane u ulju su 1-okten-3-ol (12,4%), (Z)-3-heksen-1-ol (8,5%), (E)-fitol (8,3%) i miristicin (6,9%). Ulje karakteriše visok procenat jedinjenja derivata masnih kiselina (47,1%, dominantna podklasa „GL“ metabolita, 32,2%), terpenoidna frakcija je sačinjavača trećinu (25,8%), a jedinjenja tipa fenil-propanoida petinu (19,5%) od ukupno identifikovanih isparljivih komponenata svršanih u klase.

U ulju rizoma i korena *Cyperus glomeratus* identifikovano je sto sedam komponenata koje sačinjavaju 97,6% od ukupnog sastava ulja (C1, Tabela 6a). Kariofilen-oksid, humulen-epoksid, β -kariofilen i α -humulen (44,8%, 14,1%, 12,6% i 7,8%, respektivno). Ulje karakteriše velika količina terpenoida (96,9%), sa seskviterpenskim ugljovodonicima i oksigenovanim seskviterpenima kao dominantnom klasom jedinjenja terpenoidnog tipa (23,2% i 70,5%).

Preglednosti radi, najvažniji rezultati statističkih analiza, izvršenih nad setom opservacija (180 taksona nasumično odabranih da predstavljaju četiri najbogatije familije biljaka cvetnica), uz izbor varijabli (originalnih i transformisanih) načinjen da pomogne u uočavanju i boljem razumevanju potencijalnih biosintetskih/ ekogeografskih/ artefaktualnih veza, predstavljeni su tabelarno.

Originalne varijable⁵⁰	
Sve komponente identifikovane u etarskim uljima taksona (180 opservacija) uzetih u obzir pri razmatranju	PCA analiza (korelaciona matica) pokazala se korisnom u povezivanju i uočavanju potencijalnih biogenetskih, biosintetskih ili artefaktualnih veza.
Komponente ulja sa procentualnom zastupljeniču ≥ 1 u etarskim uljima taksona (180 opservacija) uzetih u obzir pri razmatranju	Rezultati AHC statističke analize hipotezu „prinos-sastav“ definisanu za predstavnike familije Lamiaceae siromašne uljima (Lawrence, 1992) dopunjaju, prenoсеći je i na predstavnike familije bogate uljem: visok prinos etarskog ulja → izražena monoterpenska frakcija.
Komponente ulja sa procentualnom zastupljeniču ≥ 5 u etarskim uljima taksona (180 opservacija) uzetih u obzir pri razmatranju	Furanski derivati nastali iz geraniala (perilen, egoma-keton, izoegoma-keton, perila-keton), odnosno nerala (α -naginaten, α -nagina-keton, elšolcija-keton, dehidroelšolcija-ketona, šizofuran) mogu biti korisni hemotaksonomski marker za tribus ELSHOLTZIEAE, subfamilija NEPETOIDAE, familija Lamiaceae
Komponente ulja sa procentualnom zastupljeniču ≥ 10 u etarskim uljima taksona (180 opservacija) uzetih u obzir pri razmatranju	Jasna podela u okviru subfamilija NEPETOIDAE i LAMIOIDEAE na osnovu isparljivih profila etarskih ulja; izdvajanje <i>Nepeteae</i> od ostalih opservacija u posebnu grupu (nepetalaktон).
Komponente ulja sa procentualnom zastupljeniču ≥ 20 u etarskim uljima taksona (180 opservacija) uzetih u obzir pri razmatranju	U okviru tribusa SATURIEAE, subfamilija NEPETOIDAE, familija Lamiaceae, na bazi profila etarskih ulja možemo uesti sledeću generalizaciju: visok prinos etarskog ulja → izražena oksigenovana (p -mentanska?) monoterpenska frakcija.
Transformisane varijable	
Komponente ulja identifikovane u etarskim uljima taksona (180 opservacija) klasifikovane prema najopštijem tipu sekundarnog metabolizma, u zavisnosti od pripadnosti jednoj od klase jedinjenja: terpenoida- T, metaboliti nastali iz karotenoida (transformacijom)- CR, metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta- ArC _n , masne kiseline i derivati masnih kiselina- FAD i jedinjenja koja strukturom nisu mogla da se povežu sa ma kojim od prethodno ponuđenih kriterijuma klasifikacije- O.	Podela na subfamilije NEPETOIDAE i LAMIOIDEAE (familija Lamiaceae)
Komponente ulja identifikovane u etarskim uljima taksona (180 opservacija) klasifikovane u zavisnosti od pripadnosti jednoj od klasa jedinjenja: klasa terpenoida predstavljena je hemiterpenoidima-HT, monoterpenskim ugljovodonicima-MH, oksigenovanim monoterpenima-MO, seskviterpenskim ugljovodonicima-SH, oksigenovanim seskviterpenima-SO, diterpenskim ugljovodonicima-DH, oksigenovanim diterpenima-DO, triterpenoidima-TT, klasa metabolita nastala iz karotenoida-CR, klasa metabolita koji vode poreklo iz šikimatnog metabolizma-ArC _n , masne kiseline i derivati masnih kiselina-FAD, -GL, acetileni-ACT, alkamidi-ALK, i identifikovana jedinjenja koja strukturom nisu mogla da se povežu sa ma kojim od prethodno ponuđenih kriterijuma klasifikacije-O.	Podela na subfamilije NEPETOIDAE i LAMIOIDEAE (familija Lamiaceae)
Komponente ulja identifikovane u etarskim uljima taksona (180 opservacija) klasifikovane u zavisnosti od pripadnosti monoterpenskom struktturnom tipu	Podela na subfamilije NEPETOIDAE i LAMIOIDEAE (familija Lamiaceae); AHC bliske grupe ulja najjače odražavaju uticaj geografski bliskih celina, odnosno deluje da su usvojile slične mehanizme adaptacije na uslove sredine.
Komponente ulja identifikovane u etarskim uljima taksona (180 opservacija) klasifikovane u zavisnosti od položaj oksigenacije derivata najzastupljenijeg monoterpenskog skeleta, skeleta <i>p</i> -mentana (P1-P4, P7-P9, Pn)	Osim do sada uočenih veza koje se mogu (do izvesnog stepena) tumačiti uslovljenošću naslednog faktora kod subfamilije NEPETOIDAE, i hemotipifikacije u okviru roda <i>Stachys</i> , do diferencijacije dolazi i u sklopu roda <i>Achillea</i> ; na osnovu položaja oksigenacije <i>p</i> -mentanskog skeletnog tipa uočava se podela koja prati taksonomsku klasifikaciju na nivou sekcija. Zajednička odlika većine rodova subfamilije NEPETOIDAE je dominacija oksigenovanih derivata <i>p</i> -mentana u položajima ili P2 ili P3. Osim odnosa koji se mogu smatrati karakteristikom definisanom tipičnom genetskom odlikom, konstatuju se i relacije koje su verovatno posledica ekogeografskih uticaja
Komponente ulja identifikovane u etarskim uljima taksona (180 opservacija) klasifikovane u zavisnosti od pripadnosti seskviterpenskom struktturnom tipu	Ne deluje moguće sagledati vezu između produkcije naročitog seskviterpenskog tipa i taksonomske kategorija bilo kog ranga, niti utvrditi postojanje zavisnosti produkcije naročite klase i faktora sredine.
Komponente ulja identifikovane u etarskim uljima taksona (180 opservacija) klasifikovane u zavisnosti od pripadnosti biogenetski srodnim seskviterpenskim struktturnim tipovima	Ne deluje moguće sagledati vezu između produkcije naročitog seskviterpenskog tipa i taksonomske kategorija bilo kog ranga, niti utvrditi postojanje zavisnosti produkcije naročite klase i faktora sredine.
Komponente ulja identifikovane u etarskim uljima taksona (180 opservacija) klasifikovane u zavisnosti od produkcije naročite klase terpenoida i ukupne količine identifikovanih terpenoidnih metabolita- terpenoidnog fluksa	Podela na subfamilije NEPETOIDAE i LAMIOIDEAE (familija Lamiaceae); Izdvaja se tribus ANTHEMIDEAE, subfamilija ASTEROIDEAE, familija Asteraceae. Na nivou familije Apiaceae izgleda da je produkcija isparljivih metabolita pre u vezi sa fenološkom fazom nego što je u vezi sa genetskim faktorom.

⁵⁰ Smatra se da je pri statističkom poređenju seta uzoraka (opservacija), prihvatljivi minimum imati bar pet puta veći broj opservacija nego varijabli (promenljivih). Međutim, u izloženim slučajevima analiza je bila bolja (stepen statistički značajne razlike veći) kada je broj varijabli bio znatno veći od broja opservacija.

Primena isparljivih sekundarnih metabolita u svrhu razlikovanja taksonomske kategorije na nivou familija nije moguća. Na osnovu reproduktivnosti i repitabilnosti (ishoda) primenjenih analiza deluje izgledno da postoji mogućnost za diferencijaciju subfamilija NEPETOIDEAE i LAMIOIDEAE (familija Lamiaceae), kao i za razlikovanje tribusa SATUREIEAE od ostalih tribusa subfamilije NEPETOIDEAE na bazi isparljivih profila etarskih ulja. Nekonzistentnost filogenetskog profila (produkције) isparljivih sekundarnih metabolita izražena u ostalim slučajevima znači da hemosistematska vrednost hemijskih karaktera postaje stvar slobodne interpretacije. Posmatrani mikromolekularni profili skloni su varijacijama na fenotipskom nivou, baš kao što su i morfološki karakteri, a navodnu prednost koncepta da su fiksirani za genotip treba posmatrati sa velikom obazrivošću. Distribucija isparljivih sekundarnih metabolita svakako ima vrednost u taksonomiji, ali je treba analizirati pažljivo, krajnje nepristrasno i kritički, i tretirati je kao bilo koju drugu adaptivnu osobinu.

6. Summary

One of the aims of this PhD thesis was to analyse the composition of hydrodistilled essential oils of the following taxa: *Doronicum austriacum* subsp. *giganteum*, *Achillea distans* Willd. subsp. *distans*, *Berula erecta*, *Stachys recta* subsp. *baldaccii* var. *chrysophaea* Pancic and *Cyperus glomeratus* L. The separation: gas chromatography (GC) and the analysis: a combination of gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) gave the following results:

The composition of the hydrodistilled oil of *Doronicum austriacum* Jacq. subsp. *giganteum* (Griseb.) Stoj. et Stef. (Asteraceae) obtained in 0.08% w/w yield was determined by GC and GC/MS resulting in the identification of 154 components, accounting for 97.9% of the total oil. The major constituents were germacrene D (50.8%), β -caryophyllene (9.1%), α -humulene (5.5%) and (*Z,E*)- α -farnesene (5.2%). Terpenoids (93.6%) constituted the main fraction of the oil with sesquiterpene hydrocarbons (81.6%) as the most abundant compound class.

Gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry analyses of root volatiles of *Achillea distans* Willd. subsp. *distans*, collected from wild populations in Serbia, enabled the identification of 185 constituents, accounting for 93.6% of the total oil. Main constituents of the oil were τ -cadinol (17.6%), alismol (14.1%), α -cadinol (9.1%) and caryophyllene oxide (5.0%). The root oil was additionally characterised by the presence of five different amides containing the olefinic C10 acid moieties. This is the first report on *A. distans* subsp. *distans* root volatiles and on the occurrence of piperidides and piperideides as essential oil constituents.

The essential oil of *Berula erecta* (Apiaceae) obtained by hydrodistillation was analyzed by GC and GC/MS. One hundred and twenty-five components identified accounted for 96.2% of the total oil. The oil was characterized by the presence of (*Z*)-falcarinol (21.5%), β -sesquiphellandrene (17.2%), β -caryophyllene (14.9%) and γ -terpinene (14.8%). Terpenoids (66.2%) constituted the main fraction of the oil, with monoterpene (19.3%) and sesquiterpene hydrocarbons (39.2%) as the most abundant compound class.

Gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry analyses of the hydrodistilled essential oil of *Stachys recta* subsp. *baldaccii* var. *chrysophaea* resulted in the identification of 159 components. The major constituents were 1-octen-3-ol (12.4%), (*Z*)-3-hexenol (8.5%), (*E*)-phytol (8.3%) and myristicin (6.9%). The fatty acid derived compounds represented nearly one half of the oil (47.1%), while the terpenoid fraction made up a third (25.8%), and the carotenoid derived compounds only 2.2% of the oil.

Composition of the hydrodistilled oil of *Cyperus glomeratus* (Cyperaceae) (underground parts) obtained in 0.06% w/w yield was determined by GC and GC/MS. One-hundred-seven components were identified, accounting for 97.6% of the total oil. The major components were caryophyllene oxide (44.8%), humulene epoxide II (14.1%), β -caryophyllene (12.6%) and α -humulene (7.8%). Terpenoids (96.9%) constituted the main fraction of the oil, with oxygenated sesquiterpenes (70.5%) and sesquiterpene hydrocarbons (23.2%) as the most abundant compound classes.

The most important results of statistical analysis, performed over a set of observations (180 taxa randomly selected to represent the four richest families of flowering plants) with the choice of variables (either original or transformed) made to assist in identifying and better understanding of potential biosynthetic / ecogeographic / artefactual connections, are presented in table.

The original variables	
The components identified in at least one observation (out of 180)	PCA analysis (correlation matrix) showed that the terpenoid variation can be used to explore (hypothetical) biogenetic pathways and/or artefactual formation of some oil components
Percentages that exceeded 1% of total oil contribution in at least one observation (out of 180)	AHC statistical analyses results have complemented "yield-composition" hypothesis defined for Lamiaceae representatives poor in oil content (Lawrence, 1992), handing it down to the representatives of the family rich in oil: a high yield of essential oil → expressed monoterpane fraction
Percentages that exceeded 5% of total oil contribution in at least one observation (out of 180)	Furane derivatives originating from geranal (perillene, egomaketone, isoegomaketone, perillaketone) and nerol (α -naginatene, α -naginaketone, elsholtziaketone, dehydroelsholtziaketone, shisofurane) could be used as chemotaxonomic markers to differentiate tribus ELSHOLTZIEAE within subfam. NEPETOIDEAE (fam. Lamiaceae).
Percentages that exceeded 10% of total oil contribution in at least one observation (out of 180)	Rather clear division of NEPETOIDEAE and LAMIOIDEAE subfamilies within Lamiaceae. <i>Nepetaeae</i> is positioned (according to specific compound nepetalactone) into a separate group.
Percentages that exceeded 20% of total oil contribution in at least one observation (out of 180)	Within tribus SATUREIEAE, subfam. NEPETOIDEAE (fam. Lamiaceae), according to the essential oil profiles a generalization can be made: a high yield of essential oil → expressed oxygenated (<i>p</i> -menthane?) monoterpane fraction.
The transformed variables	
Sums of constituent classes percentages classified according to the general secondary metabolites pathway: terpenoids- T, carotenoid derived compounds- CR, phenylpropanoids- ArCn, fatty acids and fatty acid derived compounds- FAD, and the others- O as the fifth class	Rather clear division of NEPETOIDEAE and LAMIOIDEAE subfamilies within Lamiaceae.
Sums of constituent classes percentages: hemiterpenoids-HT, monoterpene, sesquiterpene and diterpene hydrocarbons -MH, SH and DH, oxygenated monoterpenes, sesquiterpenes and diterpenes-MO, SO and DO, triterpenoids-TT carotenoid derived compounds- CR, phenylpropanoids- ArCn, fatty acids and fatty acid derived compounds- FAD, -GL, acetylenes-ACT, alkamids-ALK, and the others- O as the fifteenth class.	Rather clear division of NEPETOIDEAE and LAMIOIDEAE subfamilies within Lamiaceae.
Sums of individual monoterpene structural types	Rather clear division of NEPETOIDEAE and LAMIOIDEAE subfamilies within Lamiaceae; It seems that observations (not related to specific family, subfam, tribus or section) reflect the impact of geographically close units, or acts that have adopted similar mechanisms of adaptation to environmental conditions.
Sums of constituents of <i>p</i> -menthane skeleton, oxygenated in specified positions (P1-P4, P7-P9, Pn)	With an exception of so far identified links that can be (to some extent) interpreted by hereditary factors in subfamily NEPETOIDEAE and chemotypification within the genus <i>Stachys</i> , the differentiation occurs in the genus <i>Achillea</i> that follows taxonomic classification of the section level. The common feature of most genera belonging to subfamily NEPETOIDEAE is the clear domination of <i>p</i> -menthane skeleton oxygenated in P2 or P3 position. In addition to relations that could be considered as a typical characteristic of a defined genetic trait, relationships that are likely due to the influence of ecogeographical differentiation can be observed.
Sums of individual sesquiterpene structural types	It seems impossible to define a (close) relation between the production of sesquiterpene specific type(s) and taxonomic category of any kind, or to observe connection between the sesquiterpene production and environmental factor(s).
Sums of individual biogenetically related sesquiterpene structural types	It seems impossible to define a (close) relation between the production of sesquiterpene specific type(s) and taxonomic category of any kind, or to observe connection between the sesquiterpene production and environmental factor(s).
Sums of individual terpenoid classes recalculated to the total of terpenoid originated metabolites identified- flux of terpenoids	Rather clear division of NEPETOIDEAE and LAMIOIDEAE subfamilies within Lamiaceae; Extracting the tribus ANTHEMIDEAE, subfam. ASTEROIDEAE, fam. Asteraceae in the separate group. For observations belonging to Apiaceae family it seems that the production of volatile metabolites is in close relation to phenological phase than it has to do with genetics.

The application of volatile secondary metabolites in order to distinguish taxonomic categories at the families level seems almost impossible. On the basis of reproducibility and repeatability (outcome) of the applied analysis it seems likely possible to differentiate based on profiles of volatile oils only between subfamilies NEPETOIDEAE and LAMIOIDEAE (family Lamiaceae), and to distinguish SATUREIEAE from other tribes belonging to NEPETOIDEAE subfamily. The inconsistent secondary metabolite profile, observed in all other cases, mean that the systematic value of chemical characters becomes a matter of interpretation in the same way as traditional morphological markers despite the fact that they can be defined unambiguously in terms of both origin and structure. This being the case, observed micromolecular profiles may be as prone to variation at the phenotypic level as are morphological characters, and their supposed advantage of being fixed at the genotype may well need to be viewed with some circumspection. The distribution of secondary metabolites apparently has some value for taxonomy but it has to be analysed carefully and critically, as any other adaptive trait.

7. Literatura

- Abbott, H.C., 1896. Certain chemical constituents of plants in relation to their morphology and evolution. *Botanical Gazette* 11, 270-272.
- Abella, L., Cortella, A.R., Velasco-Negueruela, A. i Perez-Alonso, M.J., 2000. Ethnobotany, volatile oils and secretion tissues of *Werneria poposa* from Argentina. *Pharmaceutical Biology* 38, 197-203.
- Adams, A., Rosella, M.A., Spegazzini, E.D., Debenedetti, S.L. i De Kimpe, N., 2008. Composition of the essential oils of *Galliardia megapotamica* and *Galliardia cabrerae* from Argentina. *Journal of Essential Oil Research* 20, 521-524.
- Adams, R.P., 1977. Chemosystematics - analysis of populational differentiation and variability of ancestral and modern *Juniperus ashei*. *Annals of the Missouri Botanical Garden* 64, 184-209.
- Adams, R.P., Palma, M.M. i Moore, W.S., 1981. Volatile oils of mature and juvenile leaves of *Juniperus horizontalis*: chemosystematic significance. *Phytochemistry* 20, 2501-2052.
- Adzet, T., Grainger, R., Passet, J. i San Martin, R., 1977. Le polymorphisme chimique dans le genre *Thymus*: sa signification taxonomique. *Biochemical Systematics and Ecology* 5, 269-272.
- Aitzetmuller, K., 1995. Seed oil fatty acids in Labiateae. *Lamiaceae Newsletter* 5, 3-5.
- Akrout, A.A., Chemli, R., Simmonds, M., Kite, G., Hammami, M. i Chreif, I., 2005. Seasonal variation of the essential oil of *Artemisia campestris* L. *Journal of Essential Oil Research* 15, 333-336.
- Albuquerque, M.R.J., Silveira, E.R., Lemos, T.L., Souza, E.B., Naschimento, R.F. i Pessoa, D.L., 2006. Volatile composition of *Eupatorium pauciflorum* H. B. K. (Asteraceae). *Flavour and Fragrance Journal* 21, 92-94.
- Alijannis, N., Kalpoutzakis, E., Kyriakopoulou, I., Mitaku, S. i Chinou, I.B., 2004. Essential oils of *Phlomis* species growing in Greece: chemical composition and antimicrobial activity. *Flavour and Fragrance Journal* 19, 320-324.
- Amiri, H., Meshkat Al Sadar, M.H. i Lari Yazdi, H., 2007. Chemical composition of the essential oil of *Eremostachys laevigata* Bung. *Daru* 15, 41-44.
- Appelqvist, L.A., 1976. Lipids in the Cruciferae. In Vaughan, J.G., MacLeod, A.J., Jones, B.M.G. (eds), *The Biology and Chemistry of the Cruciferae*. Academic Press, London, p. 221.
- Arriaga, A.M.C., Cordeiro, F.C.V., Lima, J.L., Vasconcelos, J.N., Feitosa, E.M.A., Andrade-Neto, M. i Nascimento, R.F., 2006. Constituents of the essential oil of *Pluchea quito DC*. *Journal of Essential Oil Research* 18, 693-694.
- Asfaw, N., Storesund, H.J., Skattebol, L. i Aasen, A.J., 2001. Coexistence of chrysantheneone, filifolone and (Z)-isogeranic acid in hydrodistillates. Artefacts!. *Phytochemistry* 58, 489-492.
- Asuming, W.A., Beauchamp, P.S., Descalzo, J.T., Dev, B.C., Dev, V., Frost, S. i Ma, C.W., 2005. Essential oil composition of four *Lomatium* Raf. species and their chemotaxonomy. *Biochemical Systematics and Ecology* 33, 17-26.
- Awadh Ali N.A.; Marongiu, B.; Piras, A., Porcedda S., Falconieri, D., Molicotti; P. i Zanetti S., 2010. Essential oil composition of leaves of *Stachys yemenensis* obtained by supercritical CO₂. *Natural Product Research* 24, 1823-1829.
- Ayoub, N., Al-Azizi, M., König, W. i Kubeczka, K.-H., 2006. Essential oils and a novel polyacetylene from *Eryngium yuccifolium* Michaux. (Apiaceae). *Flavour and Fragrance Journal* 21, 864-868.
- Bader, N., Caponi, C., Cioni, P.L., Flamini, G. i Morelli, I., 2003. Composition of the essential oil of *Ballota undulata*, *B. nigra* ssp. *foetida* and *B. saxatilis*. *Flavour and Fragrance Journal* 18, 502-504.
- Baher Nik, Z. i Mirza, M., 2006. Chemical composition of the essential oils of *Stachys pubescens* Ten. *Flavour and Fragrance Journal* 21, 757-759.
- Bailey, D.K., Snajberk, K. i Zavarin, E., 1982. On the question of natural hybridization between *Pinus discolor* and *Pinus cembroides*. *Biochemical Systematics and Ecology* 10, 111-119.
- Bandaranayake, W., Karayake, S., Sotheeswaran, S., Sultanbawa, M.U.S. i Balasubramaniam, S., 1977. Triterpenoid taxonomic markers for *Stemonoporus* and other genera of the Dipterocarpaceae. *Phytochemistry* 16, 699-701.

- Banthrope, D.V., Charlwood, B.V. i Francis, M.J.O., 1972. Biosynthesis of monoterpenes. *Chemical Reviews* 72, 115-155.
- Baser, K.H.C. i Demirci, B., 2004. The essential oil of *Senecio farfarifolius* Boiss. et Kotschy growing in Turkey. *Journal of Essential Oil Research* 16, 558-559.
- Baser, K.H.C. i Demirci, B., 2007. Chemistry of Essential Oils, in Berger, R.G. (ed), *Flavours and Fragrances. Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Baser, K.H.C., Demirci, B., Kirimer, N., Satil, F. i Tumen, G., 2002. The essential oils of *Thymus migricus* and *T. fedtschenkoi* var. *handelii* from Turkey. *Flavour and Fragrance Journal* 17, 41-45.
- Basta, A., Tzakou, O., Couladis, M. i Pavlović, M., 2007. Chemical composition of *Artemisia absinthium* L. from Greece. *Journal of Essential Oil Research* 19, 316-318.
- Bate-Smith, E.C., Fergusen, I.K., Hutson, K., Jensen, S.R., Nielsen, B.J. i Swain T., 1975. Phytochemical interrelationships in the Cornaceae. *Biochemical Systematics and Ecology* 3, 79-89.
- Belhattab, R. i Larous, L., 2006. Essential oil composition and glandular trichomes of *Marrubium vulgare* L. growing wild in Algeria. *Journal of Essential Oil Research* 18, 369-373.
- Ben Taarit, M., Msaaada, K., Hosni, K., Chahed, T. i Marzouk, B., 2010. Essential oil composition of *Salvia verbenaca* L. growing wild in Tunisia. *Journal of Food Biochemistry* 34, 142-151.
- Bentham, G., 1873. Notes on the classification, history, and geographycal distribution of the Compositeae. *Botanical Journal of the Linnean Society* 13, 335-557.
- Bernotiene, G., Nivinskiene, O., Butkiene, R. i Mockute, D., 2007. Essential oil composition variability in sage (*Salvia officinalis* L.). *Chemija* 18, 38-43.
- Bilusić Vundurac, V., Pfeifhofer, H.W., Brantber, A.H., Maleš, Ž. i Plazibat, M., 2006. Essential oils of seven *Stachys* taxa from Croatia. *Biochemical Systematics and Ecology* 34, 875-881.
- Bisset, N.G., Diaz, M.A., Ehret, C., Ourisson, G., Palmade, M., Patil, F., Besnelle, P. i Streith, J., 1966. Etudes chimio-taxonomiques dans la famille des diptérocarpacées II. : Constituants du genre *Dipterocarpus* gaertn. F. essai de classification chimio-taxonomique. *Phytochemistry* 5, 865-880.
- Bohlmann, F.A. i Wolf, R., 1979. Naturally occurring terpene derivatives., Part 188. A new sesquiterpene alcohol and other constituents from *Doronicum pardalianches*. *Phytochemistry* 18, 668-671.
- Bos, R., Koulman, A., Woerdenbag, H.J., Quax, W.J. i Pras, N., 2002. Volatile components from *Anthriscus sylvestris* (L.) Hoffm. *Journal of Chromatography A* 966, 233-238.
- Bošković, Ž., Radulović, N. i Stojanović, G., 2005. Essential oil composition of four *Achillea* species from the Balkans and its chemotaxonomic significance. *Chemistry of Natural Compounds* 41, 674-678.
- Bousquet-Melou, A. i Fauvel, M.T., 1998. Inter-specific variation in the concentration of two iridoid glucosides in *Avicennia* L. (Avicenniaceae Endl.). *Biochemical Systematics and Ecology* 26, 935-940.
- Boutaghane, N., Kabouche, A., El-Azzouny, A.M. i Kabouche, Z., 2008. Composition of the essential oil of *Chrysanthemum macrocarpum* from Algeria. *Chemistry of Natural Compounds* 44, 817-818.
- Bowers, M. D., 1991. Iridoid glycosides. In: Rosenthal, G.A., Berenbaum, M.R. (eds.), *Herbivores: Their interaction with secondary plant metabolites* vol. 1. Academic Press, San Diego, pp. 297-325.
- Božin, B., Mimica-Dukić, N., Bogavac, M., Suvajdžić, Lj., Simin, N., Samoiljk, I. i Couladis, M., 2008. Chemical composition, antioxidant and antibacterial properties of *Achillea collina* Becker ex Heimerl s.l. and *A. pannonica* Scheele essential oils. *Molecules* 13, 2058-2068.
- Božin, B., Mimica-Dukić, N., Simin, N. i Anačkov, G., 2006. Characterization of the volatile composition of essential oils of some Lamiaceae spices and the antimicrobial and antioxidant activities of the essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 1822-1828.

- Breitmaier, E., 2006. *Terpenes, Flavours, Pharmaca, Pheromones*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim.
- Brophy, J.J., Goldsak, R.J. i Forster, P.I., 2005. Leaf essential oils of *Lycopus australis* (Lamiaceae), the Australian gipsywort. *Journal of Essential Oil Research* 17, 133-134.
- Buckingham, J., 1994. *Dictionary of Natural Products*, Chapman and Hall, London.
- Bulatović, V.M., Vajs, E.V., Aljančić, I.T., Milosavljević, S.M., Đoković, D.D. i Petrović, S.D., 2006. Chemical composition of *Tanacetum larvatum* essential oil. *Journal of Essential Oil Research* 18, 126-128.
- Bulow, N. i Konig, W.A., 2000. The role of germacrene D as a precursor in sesquiterpene biosynthesis: investigation of acid catalysed, photochemically and thermally induced rearrangements. *Phytochemistry* 55, 141-168.
- Cakir, A., Duru, M.E., Harmandar, M., Izumi, S. i Hirata, T., 1997. The volatile constituents of *Stachys recta* L. and *Stachys balansae* L. from Turkey. *Flavour and Fragrancy Journal* 12, 215-218.
- Camarda, L., Di Stefano, V. i Pitonzo, R., 2008. Chemical composition of essential oils from *Athamantha sicula*. *Chemistry of Natural Compounds* 44, 532-533.
- Cantino, P.D., 1990. The phylogenetic significance of stomata and trichomes in Labiateae and Verbenaceae. *Journal of the Arnold Arboretum* 71, 323-370.
- Cantino, P.D., 1992a. Evidence for a polyphyletic origin of the Labiateae. *Annals of the Missouri Botanical Garden* 79, 361-379.
- Cantino, P.D., 1992a. Toward a phylogenetic classification of the Labiateae. In Harley, R.M., Reynolds, T. (eds), *Advances in Labiateae science*. Royal Botanical Garden, Kew, pp. 27-37.
- Cantino, P.D., Harley R.M. i Wagstaff, S.J., 1992b. Genera of Labiateae: status and classification. In Harley, R.M., Reynolds, T. (eds) *Advances in Labiateae science*. Royal Botanical Garden, Kew, pp. 511-522.
- Capetanos, C., Saroglou, V., Marin, P.D., Simić, A. i Skaltsa, H.D., 2007. Essential oil analysis of two endemic *Eryngium* species from Serbia. *Journal of Serbian Chemical Society* 72, 961-965.
- Carlquist, S., 1976. Tribal interrelationships and phylogeny of the Asteraceae. *Aliso* 8, 465-492.
- Cassini, H., 1819a. Sixième mémoire sur la famille des Synanthréées, contenant les caractères des tribus. *Journal de Physique de Chimie et d'Historie Naturelle* 88, 150-163.
- Cassini, H., 1819b. Suite du sixième mémoire sur la famille des Synanthréées, contenant les caractères des tribus. *Journal de Physique de Chimie et d'Historie Naturelle* 88, 189-204.
- Ćavar, S., Maksimović, M., Vidić, D. i Šolić, M.E., 2010. Chemical composition of the essential oil of *Stachys menthifolia* Vis. *Pharmaceutical Biology* 48, 170-176.
- Chalchat, J.C., Petrović, S.D., Maksimović, Z.A. i Gorunović, M.S., 2000. Essential oil of the herb of *Stachys recta* L. Lamiaceae from Serbia. *Journal of Essential Oil Research* 12, 455-458.
- Chalchat, J-C., Gorunović, M.S. i Petrović, S.D., 1999. Aromatic plants of Yugoslavia I. Chemical composition of oils of *Achillea millefolium* L. ssp. *panonica* (Scheele) Hayak, *A. crithmifolia* W. et K., *A. serbica* Nym. and *A. tanacetifolia* All. *Journal of Essential Oil Research* 11, 306-310.
- Chalchat, J-C., Maksimović, Z., Petrović, S., Gorunoivć, M.S., Đorđević, S. i Mraović, M., 2004. Chemical composition and antimicrobial activity of *Ambrosia artemisiifolia* L. essential oil. *Journal of Essential Oil Research* 16, 270-273.
- Chalchat, J-C., Petrović, S.D., Maksimović, Z.A. i Gorunović, M.S., 2005. Aromatic plants of Yugoslavia III. Chemical composition of essential oils of *Achillea abrotanoides* (Vis.) Vis., *A. clypeolata* Sibth. & Sm., *A. depressa* Janka and *A. stricta* Schleicher et Koch. *Journal of Essential Oil Research* 17, 549-552.
- Charles, D.J., Simon, J.E. i Widrlechner, M.P., 1991. Characterization of essential oil of *Agastache* species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 39, 1946-1949.

- Chinou, I.B., Bougatsos, C. i Perdetzoglou, D., 2004. Chemical composition and antimicrobial activities of *Helichrysum amarginum* cultivated in Greece. *Journal of Essential Oil Research* 16, 243-245.
- Christensen, L.P. i Lam, J., 1990. Acetylenes and related compounds in Cynareae. *Phytochemistry* 29, 2753-2785.
- Christensen, L.P. i Lam, J., 1991a. Acetylenes and related compounds in Astereae. *Phytochemistry* 30, 2453-2476.
- Christensen, L.P. i Lam, J., 1991b. Acetylenes and related compounds in Heliantheae. *Phytochemistry* 30, 2753-2785.
- Christensen, L.P. i Lam, J., 1992. Acetylenes and related compounds in Anthemoideae. *Phytochemistry* 31, 7-49.
- Conforti, F., Menchini, F., Formisano, C., Rigano, D., Senatore, F., Arnold, N.A. i Piozzi, F, 2009. Comparative chemical composition, free radical scavenging and cytotoxic properties of essential oil of six *Stachys* species from different regions of the Mediterranean area. *Food Chemistry* 4, 898-905.
- Cool, L.G., Hu, Z.L. i Zavarin, E., 1998. Foliage terpenoids of Chinese Cupressus. *Biochemical Systematics and Ecology* 26, 899-913.
- Couladis, M., Tsotanidou, V., Francisco-Ortega, J., Santos-Guerra, A. i Harvala, C., 2001. Composition of the essential oils of *Argyranthemum* species growing in the Canary Islands. *Flavour and Fragrance Journal* 16, 103-106.
- Crawford, D.J., 1978. Flavonoid chemistry and angiosperm evolution. *Botanical Review* 44, 431-456.
- Cronquist, A., 1968. *The evolution and classification of flowering plants*. T. Nelson, London.
- Cronquist, A., 1980. Chemistry in plant taxonomy: an assessment where we stand. In: Bisby, F.A., Vaughan, J.G., Wright, C.A. (eds.), *Chemosystematics: principles and practice*. Academic Press, London, pp. 1-27.
- Cronquist, A., 1981. An integrated system of classification of flowering plants. Columbia University Press, New York.
- Dabiri, M. i Sefidkon, F., 2003. Chemical composition of the essential oil of *Nepeta racemosa* Lam. from Iran. *Flavour and Fragrance Journal* 18, 157-158.
- Dahlgren, R., 1975. A system of classification of the angiosperms to be used to demonstrate the distribution of characters. *Botaniska Notiser* 128, 119-147.
- Dahlgren, R., Jensen, S.R. i Nielsen, B.J., 1976. The distribution of characters within an angiosperm system I. Some embryological characters. *Botaniska Notiser* 128, 181-197.
- Dahlgren, R.M.T., Rosendal-Jensen, S. i Nielsen, B.J., 1981. A revised classification of the angiosperms with comments on correlation between chemical and other characters. In: Young, D.A., Seigler, D.S. (eds.), *Phytochemistry and angiosperm phylogeny*, Praeger, New York, pp. 149-204
- Dahlgren, R.T., 1980. A revised system of classification of the angiosperms. *Botanical Journal of the Linnean Society* 80, 91-124.
- Davis, E.M., Tsuji, J., Davis, G.D., Pierce, M.L. i Essenberg, M., 1996. Purification of (+)- δ -cadinene synthase, a sesquiterpene cyclase from bacteria inoculated cotton foliar tissue. *Phytochemistry* 41, 1047-1055.
- de Kok, R.P.J., 1997. The biology and systematics of Oxera, Faradaya and Hosea (Labiateae). Doktorska disertacija, Bodleian Library, Oxford.
- de Kraker, J.W., Franssen, M.C.R., de Groot, A., König, W.A. i Bouwmeester, H.J., 1998. (+)-Germacrene A biosynthesis, *Plant Physiology* 117, 1381-1392.
- De Martino, L., De Feo, V., Formisano, C., Mignola, E. i Senatore, F., 2009. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils from three chemotypes of *Origanum vulgare* L. ssp. *hirtum* (Link)letswaart growing wild in Campania (Southern Italy). *Molecules* 14, 2735-2746.
- Dewic, P.M., 2002. *Medicinal Natural Products. A Biosynthetic Approach*, drugo izdanje. John Wiley & Sons Ltd, Engleska.
- Dodson, C.H., 1975. Coevolution of orchids and bees. In Gilbert, L.E., Raven, P.H. (eds), *Coevolution of Animals and Plants*. University of Texas Press, Austin, p. 91.

- Dodson, C.H., Dressler, R.L., Hills, H.G., Adams, R.M. i Williams, N.H., 1969. Biologically active compounds in Orchid fragrances. *Science* 166, 1243-1249.
- Dorman, H.J.D. i Deans, S.G., 2004. Chemical composition, antimicrobial activity and in vitro antioxidant properties of *Monarda citodora* var. *citodora*, *Myristica fragrans*, *Origanum vulgare* ssp. *hirtum*, *Pelargonium* sp. and *Thymus zygis* oils. *Journal of Essential Oil Research* 16, 145-150.
- Drew, L.J., Grunsky, E.C. i Schuenemeyer, J.H., 2008. Investigation of the structure of geological process through multivariate statistical analysis - the creation of a coal. *Mathematical Geosciences* 40, 789-811.
- Ehrendorfer, F., Guo, Y.P., 2005. Changes in the circumscription of the genus *Achillea* (Compositae-Anthemideae) and its subdivision. *Willdenowia* 35, 49-54.
- El-Shazly, A., Dorai, G. i Wink, M. 2002. Chemical composition and biological activity of the essential oils of *Senecio aegyptius* var. *discoideus* Boiss. *Zeitschrift für Naturforschung* 57c, 434-439.
- Emboden, W.A. i Lewis, H., 1967. Terpenes as taxonomic characters in *Salvia* section Aubertia. *Brittonia* 19, 152-160.
- Emin Duru, M., Cakir, A., Harmandar, M., Izumi, S. i Hirata, T., 1999. The volatile constituents of *Stachys athorecalyx* C. Koch. from Turkey. *Flavour and Fragrance Journal* 14, 12-14.
- Erdtman, G., 1945. Polen morphology and plant taxonomy IV, Labiateae, Verbenaceae and Avicenniaceae. *Svensk Botanisk Tidskrift* 39, 277-285.
- Evans, W.C., Grout, R.J. i Mensah, M.L.K., 1984. Withanolides of *Datura* spp. and hybrids. *Phytochemistry* 23, 1717-1720.
- Fakhari, A.R. i Sonboli, A., 2006. Essential oil composition of *Pimpinella barbata* (DC.) Boiss. from Iran. *Journal of Essential Oil Research* 18, 697-681.
- Ferreira, N.J., Meireles de Sousa, I.G., Luis, T.C., Currais, A.J.M., Figueiredo, A.C., Costa, M.M., Lima, A.S.B., Santos, P.A.G., Barroso, J.G., Pedro, L.G. i Scheffer, J.J., 2007. *Pittosporum undulatum* Vent. grown in Portugal: secretory structures, seasonal variation and enantiomeric composition of its essential oil. *Flavour and Fragrance Journal* 22, 1-9.
- Flamini, G., Cioni, P.L., Morelli, I., Macconi, S. i Monti, G., 2001. Composition of the essential oil of *Teucrium fruticans* L. from the Maremma regional park (Tuscany, Italy). *Flavour and Fragrance Journal* 16, 367-369.
- Forrest, G.I., 1980a. Seasonal and spatial variation in cortical monoterpane composition of Sitka spruce oleoresin. *Canadian Journal of Forestry Research* 10, 452-457.
- Forrest, G.I., 1980b. Geographic variation in the monoterpane composition of Sitka spruce cortical oleoresin. *Canadian Journal of Forestry Research* 10, 458-463.
- Forrest, G.I., 1980c. Geographical variation in the monoterpenes of *Pinus contorta* oleoresin. *Biochemical Systematics and Ecology* 8, 343-359.
- Forrest, G.I., 1981. Geographical variation in oleoresin monoterpane composition of *Pinus contorta* from natural stands and planted seed collections. *Biochemical Systematics and Ecology* 9, 97-103.
- Frizzo, C.D., Atti-Serafini, L., Laguna, S.E., Cassel, E., Lorenzo, D. i Dellacassa, E., 2008. Essential oil variability in *Baccharis unicella* DC and *Baccharis dracunculifolia* DC growing wild in southern Brazil, Bolivia and Uruguay. *Flavour and Fragrance Journal* 23, 99-106.
- Geissmann, T.A. i Crout, D.H.G., 1969. *Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism*. Freeman Cooper and Co., San Francisco.
- Gershenzon J., Lincoln, D.E. i Langenheim, J.H., 1978. The effect of moisture stress on monoterpenoid yield and composition in *Satureja douglasii*. *Biochemical Systematics and Ecology* 6, 33-43.
- Gershenzon, J., Pfeil, R.M., Liu, Y.-L., Mabry, T.J. i Turner, B.L., 1984. Sesquiterpene lactones from two newly-described species of *Vernonia*: *V. jonesii* and *V. pooleae*. *Phytochemistry* 23, 777-780.

- Gornall, R.J., Bohm, B.A. i Dahlgren, R., 1979. The distributions of flavonoids in the angiosperms. *Botaniska Notiser* 132, 1–30.
- Gottlieb, O.R., 1982. *Micromolecular evolution, systematics and ecology*. Springer Verlag, Berlin.
- Gough, L.J. i Welch, H.J., 1978. Nomenclatural transfer of *Chamaecyparis obtusa* (Siebold & Zucc.) Endl. ‘Sanderi’ (Cupressaceae) to *Thuja orientalis* L. ‘Sanderi’ on the basis of phytochemical data. *Botanical Journal of the Linnean Society* 77, 217–221.
- Grayer-Barkmeijer, R., 1973. A chemotaxonomic study of *Veronica*: iridoid glucosides. *Biochemical Systematics and Ecology* 1, 101–110.
- Grayer-Barkmeijer, R.J., 1973. A chemosystematic study of *Veronica*: Iridoid glucosides. *Biochemical Systematics and Ecology* 1, 101–110.
- Grechkin, A., 1998. Recent developments in biochemistry of the plant lypoxigenase pathway. *Progress in Lipid Research* 37, 317–352.
- Greger, H., 1977. Anthemideae - chemical review. In: Heywood, V.H., Harborne, J.B., Turner, B.L. (eds), *The Biology and Chemistry of the Compositae* vol. 2. Academic Press, London, p. 899.
- Greger, H., 1979. Aromatic acetylenes and dehydrofalcinone derivatives within the *Artemisia dracunculus* complex. *Phytochemistry* 18, 1319–1322.
- Greger, H., 1984. Alkamides: structural relationships, distribution and biological activity. *Planta Medica* 50, 366–375.
- Gregg, K.B., 1983. Variation in floral fragrances and morphology: incipient speciation in cycnoches. *Botanical Gazette* 144, 566–576.
- Grujić-Jovanović, S., Skaltsa, H.D., Marin, P. i Soković, M., 2004. Composition and antibacterial activity of the essential oil of six *Stachys* species from Serbia. *Flavour and Fragrance Journal* 19, 139–144.
- Habibi, Z., Laleh, A., Masoudi, S. i Rastaiyan, A., 2004. Composition of the essential oil of *Xanthium brasiliicum* Vellozo from Iran. *Journal of Essential Oil Research* 16, 31–32.
- Hackl, T., Konig, W.A. i Muhle, H., 2004. Isogermacrene A, a proposed intermediate in sesquiterpene biosynthesis. *Phytochemistry* 65, 2261–2275.
- Halim, A.F. i Collins, R.P., 1973. Essential oil analysis of the Myricaceae of the eastern United States. *Phytochemistry* 12, 1077–1083.
- Harborne, J.B. i Williams, C.A., 1971. 6-Hydroxyluteolin and scutellarein as phyletic markers in higher plants. *Phytochemistry* 10, 367–378.
- Harborne, J.B., 1971. Flavonoid and phenylpropanoid patterns in the Umbelliferae. In Heywood, V.H. (ed), *The Biology and Chemistry of the Umbelliferae*. Academic Press, London, p. 293.
- Harborne, J.B., 1993. *Introduction to Ecological Biochemistry* četvrti izdanje. Academic Press, London.
- Harborne, J.B., Haywood, V.H. i Williams, C.A., 1969. Distribution of myristicin in seeds of the Umbelliferae. *Phytochemistry* 8, 1729–1732.
- Harborne, J.B., 1984. *Phytochemical methods*, drugo izdanje. Chapman and Hall, London, New York.
- Harrewijn, P., Oosten, A.M. i Piron, P.G.M., 2001. *Natural terpenoids as messengers. A multidisciplinary study of their production, biological functions and practical applications*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Hegnauer R., 1977. The Chemistry of the Compositae. In Heywood, V.H., Harborne, J.B., Turner, B.L. (eds), *Biology and Chemistry of the Compositae* vol. 1. Academic Press, London, pp. 283–335.
- Hegnauer, R. i Kooiman, P., 1978. The taxonomic significance of iridoids of Tubiflorae sensu Wettste. *Planta Medica* 33, 1–33.
- Hegnauer, R., 1962. Chemotaxonomie der Planzen, vol. 1. Birkhauser-Verlag, Basel.
- Hegnauer, R., 1963. Chemotaxonomie der Planzen, vol. 2. Birkhauser-Verlag, Basel.
- Hegnauer, R., 1964. Chemotaxonomie der Planzen, vol. 3. Birkhauser-Verlag, Basel.

- Hegnauer, R., 1966. Chemotaxonomie der Planzen, vol. 4. Birkhauser-Verlag, Basel.
- Hegnauer, R., 1969. Chemotaxonomie der Planzen, vol. 5. Birkhauser-Verlag, Basel.
- Hegnauer, R., 1973. Chemotaxonomie der Planzen, vol. 6. Birkhauser-Verlag, Basel.
- Hegnauer, R., 1986. Chemotaxonomie der Planzen, vol. 7. Birkhauser-Verlag, Basel.
- Hegnauer, R., 1989. Chemotaxonomie der Planzen, vol. 8. Birkhauser-Verlag, Basel.
- Hieda, T., Tazaki, M., Morishita, Y., Aoki, T. i Nagahama, S., 1996. Sesquiterpene alcohols from *Chamaecyparis obtusa* leaf oil. *Phytochemistry* 42, 159–162.
- Hohn M. i Meinsheim, W.G., 1976. Seed oil fatty acids: Evolutionary significance in the Nyssaceae and Cornaceae. *Biochemical Systematics and Ecology* 4, 193-199.
- Hutchinson, J., 1959. *The families of flowering plants*, vol. 1 i 2. Clarendon Press, Oxford.
- Hutchinson, J., 1973. *The families of flowering plants arranged according to a new system based on their probable phylogeny*, treće izdanje. Clarendon Press, Oxford.
- Hymete, A., Rohloff, J., Iversen, T.H. i Kjosen, H., 2007. Volatile constituents of the roots of *Echinops kebericho* Mesfin. *Flavour and Fragrance Journal* 22, 35-38.
- Iacobellis, N.S., Cantore, P.L., Capasso, F. i Senatore, F., 2005. Antibacterial activity of *Cuminum cyminum* L. and *Carum carvi* L. essential oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 57-61.
- Iscan, G., Kirimer, N., Kurkcuoglu, M. i Baser, K.H.C., 2005. Composition and antimicrobial activity of the essential oils of two endemic species from Turkey: *Sideritis cilicica* and *Sideritis bilgerana*. *Chemistry of Natural Compounds* 41, 679-682.
- Javidnia, K., Banani, A., Miri, R., Kamalinejad, M. i Javidnia, A., 2006b. Constituents of the volatile oil of *Inula oculus-christi* L. from Iran. *Journal of Essential Oil Research* 18, 676-678.
- Javidnia, K., Miri, R., Edraki, N., Khosheneviszadeh, M. i Javidnia, A., 2006a. Constituents of the volatile oil of *Ferulago angulata* (Schlecht.) Boiss. from Iran. *Journal of Essential Oil Research* 18, 548-550.
- Jay, M., 1970. Quelques problèmes taxonomiques et phylogénétiques des Saxifragacées vus à la lumière de la biochimie flavonique. *Bulletin du Muséum National d' Historie Naturelle* 2, 754-775.
- Jensen, S.R., Nielsen B.J. i Dahlgren, R., 1975. Iridoid compounds, their occurrence and systematic importance in the angiosperms. *Botaniska Notiser* 128, 148–180.
- Jirovetz, L., Buchbauer, G., Stoyanova, A.S., Georgiev, E.V. i Damianova, S.T., 2003. Composition, quality control, and antimicrobial activity of the essential oil of long-time stored dill (*Anethum graveolens* L.) seeds from Bulgaria. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 3854-3857.
- John, A.J., Karunakaran, V.P., George, V. i Sethuraman, M.G., 2007. Chemical composition of leaf and fruit oils of *Heracleum candolleanum*. *Journal of Essential Oil Research* 19, 358-359.
- Jombart, T., Pontier, D. i Dufour, A.B., 2009. Genetic markers in the playground of multivariate analysis. *Heredity* 102, 330-341.
- Jovanović, O., Radulović, N., Palić, R. i Zlatković, B., 2010. Root essential oil of *Achillea lingulata* Waldst. & Kit. (Asteraceae). *Journal of Essential Oil Research* 22, 336-339.
- Jovanović, T., Kitić, D., Palić, R., Stojanović, G. i Ristić, M., 2004. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Acinos arvensis* (Lam.) Dandy from Serbia. *Flavour and Fragrance Journal* 20, 288-290.
- Jurgens, A. i Dotterl, S., 2004. Chemical composition of anther volatiles in Ranunculaceae: genera-specific profiles in *Anemone*, *Aquilegia*, *Caltha*, *Pulsatilla*, *Ranunculus*, and *Trollius* species. *American Journal of Botany* 91, 1969-1980.
- Kanasawud, P. i Crouzet, J.C., 1990. Mechanism of formation of volatile compounds by thermal degradation of carotenoids in aqueous medium. 1. β -carotene degradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38, 237-243.

- Kapetanos, C., Karioti, A., Bojović, S., Marin, P., Veljić, M. i Skaltsa, H., 2008. Chemical and principal-component analyses of the essential oils of Apioideae taxa (Apiaceae) from Central Balkan. *Chemistry and Biodiversity* 5, 101-119.
- Kaplan, M.A.C. i Gottlieb, O.R., 1982. Iridoids as systematic markers in dicotyledon. *Biochemical Systematics and Ecology* 10, 329-347.
- Kaya, A., Baser, K.H.C., Demirici, B. i Koca, F., 1999a. The essential oil of *Acinos alpinus* (L.) Moench growing in Turkey. *Flavour and Fragrance Journal* 14, 55-59.
- Kaya, A., Baser, K.H.C. i Koca, F., 1999b. Essential oils of *Acinos troodi* (Post) Leblebici subsp. *vardaranus* Leblebici and subsp. *gransiflorus* Hartvig & Strid. *Flavour and Fragrance Journal* 14, 50-54.
- Kaya, A., Baser, K.H.C., Tumen, G. i Koca, F., 1999c. The essential oil of *Acinos suaveolens* (Sm.) G. Don fil. *Acinos arvensis* (Lam.) Dandy and *Acinos rotundifolius* Pers. growing wild in Turkey. *Flavour and Fragrance Journal* 14, 60-64.
- Kaya, A., Demirici, B. i Baser, K.H.C., 2001. The composition of the essential oil of *Stachys iberica* subsp. *stenostachya* growing in Turkey. *Chemistry of Natural Compounds* 37, 326-328.
- Kelsey, R.G., Thomas, T.W., Watson, T.J. i Shafizadeh, F., 1975. Population studies in *Artemisia tridentata* ssp. *vaseyana*: chromosome numbers and sesquiterpene lactone races. *Biochemical Systematics and Ecology* 3, 209-213.
- Kerrola, K., Galambosi, B. i Kallio, H., 1994. Volatile components and odor intensity of four phenotypes of hyssop (*Hyssopus officinalis* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42, 776-781.
- Kim, S.W., Ban, S.H., Chung, H., Cho, S., Chung, H.J., Choi, P.S., Yoo, O.J. i Liu, R.J., 2004. Taxonomic discrimination of flowering plants by multivariate analysis of Fourier transform infrared spectroscopy data. *Plant Cell Reports* 23, 246-250.
- Kiralan, M., Calikoglu, E., Ipek, A., Bayrak, A. i Gurbuz, B., 2009. Fatty acid and volatile oil composition of different coriander (*Coriandrum sativum*) registered varieties cultivated in Turkey. *Chemistry of Natural Compounds* 45, 100-102.
- Kirimer, N., Tabanca, N., Ozek, T., Tumen, G. i Baser, K.H.C., 2000. Essential oils of annual *Sideritis* species growing in Turkey. *Pharmaceutical Biology* 38, 106-111.
- Kirimer, N., Tabanea, N., Demirci, B., Baser, K.H.C., Duman, H. i Aytac, Z., 2001. The essential oil of a new *Sideritis* species: *Sideritis ozturkii* Aytac and Aksoy, *Chemistry of Natural Compounds* 37, 234-237.
- Klemba, D., Marschall, H. i Bradesi, P., 2001. Constituents of the essential oil of *Solidago gigantea* Ait. (giant goldenrod). *Flavour and Fragrance Journal* 16, 19-26.
- Koedam, A., 1980. Comparative study of isolation procedures for essential oils. *Pharmaceutisch Weekblad Scientific Edition* 115, 1703-1704.
- Kokkkini, S., 1992. Essential oils as taxonomic markers in *Mentha*. In: Harlez, R.M. i Reynolds, T. (Eds.), *Advances in Labiate science*, The Royal Botanics Garden: Kew, 325-334.
- Kooiman, P., 1970. The occurrence of iridoid glycosides in the Scrophulariaceae. *Acta Botanica Neerlandica* 19, 329-340.
- Korolyuk, E., Konig, W. i Tkachev, A.V., 2002. Composition of essential oil of *Elsholtzia ciliata* (Thunb.) Hyl. from the Novosibirsk region, Russia. *Химия растительного сырья* 1, 31-36.
- Kovačić, Z., 1994. *Multivarijantna analiza*, Ekonomski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Kundaković, T., Fokialakis, N., Kovačević, N. i Chinou, I., 2007. Essential oil composition of *Achillea lingulata* and *A. umbellata*. *Flavour and Fragrance Journal* 22, 184-187.
- Kurowska, A. i Galazka, I., 2006. Essential oil composition of the parsley seed of cultivars marketed in Poland. *Flavour and Fragrance Journal* 21, 143-147.

- Lakušić, B., Ristić, M., Slavkovska, V., Antić Slavković, J. i Milenković, M., 2008. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil from *Satureja horvatii* Šilić (Lamiaceae). *Journal of Serbian Chemical Society* 73, 703-711.
- Langenheim, J.H. i Stubblebine, W.H., 1983. Variation in leaf resin composition between parent tree and progeny in *Hymenaea*: implications for herbivory in the humid tropics. *Biochemical Systematics and Ecology* 11, 97-106.
- Lawrence, L., Batschot, R., Zavarin, E. i Griffin, J.R., 1975, Natural hybridization of *Cupressus sargentii* and *C. macnabiana* and the composition of the derived essential oils. *Biochemical Systematics and Ecology* 2, 113-119.
- Lazarević, J., Radulović, N., Palić, R. i Zlatković, B., 2009. Chemical composition of the essential oil of *Doronicum austriacum* Jacq. subsp. *giganteum* (Griseb.) Stoj. et Stef. (Compositae) from Serbia. *Journal of Essential Oil Research* 21, 507-510.
- Lazarević, J., Radulović, N., Palić, R. i Zlatković, B., 2010a. Chemical analysis of volatile constituents of *Berula erecta* (Hudson) Coville subsp. *erecta* (Apiaceae) from Serbia, *Journal of Essential Oil Research* 22, 153-156.
- Lazarević, J., Radulović, N., Palić, R. i Zlatković, B., 2010c. Chemical composition of the essential oil of *Cyperus glomeratus* L. (Cyperaceae) from Serbia. *Journal of Essential Oil Research*, 22, 578-581.
- Lazarević, J., Radulović, N., Zlatković, B. i Palić, R., 2010b. Composition of *Achillea distans* Willd. subsp. *distans* root essential oil. *Natural Product Research* 24, 718-731.
- Lazarević, J.S., Palić, R.M., Radulović, N.S., Ristić, N.R. i Stojanović, G.S., 2010d. Chemical composition and screening of the antimicrobial and anti-oxidative activity of extracts of *Stachys* species, *Journal of the Serbian Chemical Society* 75, 1347–1359.
- Lee, B.Y. i Downie, S.R., 2000. Phylogenetic analysis of cpDNA restriction sites and *rps16* intron sequences reveals relationships among Apiaceae tribes Caucalideae, Scandiceae and related taxa. *Plant Systematics and Evolution* 221, 35-60.
- Letchamo, W., Korolyuk, E.A. i Tkachev, A.V., 2005. Chemical screening of essential oil bearing flora of Siberia III. Composition of the essential oil of *Sium latifolium* L. tops from Altai region. *Journal of Essential Oil Research* 17, 396-397.
- Liavonchanka, A. i Feussner, I., 2006. Lipoxygenases: occurrence, functions and catalysis. *Journal of Plant Physiology* 163, 348-357.
- Lincoln, D.E. i Langenheim, J.H., 1979. Variation of *Satureja douglasii* monoterpenoids in relation to light intensity and herbivory. *Biochemical Systematics and Ecology* 7, 289-298.
- Liu, K., Rossi, P.G., Bernandini, A. F., Berti, L., Casanova, J. i Tomi, F., 2007. Composition, irregular terpenoids, chemical variability and antibacterial activity of the essential oil from *Santolina corsica* Jordan et Fourr. *Phytochemistry* 68, 1698-1705.
- Lonni, A.A., Scarminio, I.S., Silva, L.M.S. i Ferreira, D.T., 2003. Differentiation of species of the *Baccharis* genus by HPLC and chemometric methods. *Analytical Sciences* 19, 1013-1017.
- Lorencó, D., Paz, D., Dellacassa, E., Davies, F., Vila, R., Canigueral, S., 2002. Essential oils of *Mentha pulegium* and *Mentha rotundifolia* from Uruguay. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 45, 519-524.
- Lorenzo, D. Saavedra, G., Loayza, I. i Dellacassa, E., 2001. Composition of the essential oil of *Erechtites hieracifolia* from Bolivia. *Flavour and Fragrance Journal* 16, 353-355.
- Mabry, T.J., 1970. Infraspecific variation of sesquiterpene lactones in *Ambrosia* (Compositae); Applications to evolutionary problems at the populational level. In Harborne, J.B. (ed), *Phytochemical Phylogeny*. Academic Press, London, pp. 269-300.
- Maffeei, M., 1994. Discriminant analysis of leaf wax alkanes in the Lamiaceae and four other families. *Biochemical Systematics and Ecology* 22, 711-728.

- Maffei, M., 1996a. Chemotaxonomic significance of leaf wax *n*-alkanes in the Umbelliferae, Cruciferae and Leguminosae (Subfam. Papilonoideae). *Biochemical Systematics and Ecology* 24, 531-545.
- Maffei, M., 1996b. Chemotaxonomic significance of leaf wax alkanes in the Gramineae. *Biochemical Systematics and Ecology* 24, 53-64.
- Maffei, M., Meregalli, M. i Scannerini, S., 1997. Chemotaxonomic significance of leaf wax *n*-alkanes in the Cactaceae. *Biochemical Systematics and Ecology* 25, 241-253.
- Maggi, F., Tirillini, B., Papa, F., Sagratini, G., Vittori, V., Cresci, A., Coman, M.M. i Cecchini, C., 2009. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Ferulago campestris* (Besser) Grecescu growing in central Italy. *Flavour and Fragrance Journal* 24, 309-315.
- Maia, J.G.S., da Silva, M.H.L., Andrade, E.H.A. i Rosa, N.A., 2005. Essential oil composition of *Scleria hirtella* Swartz (Cyperaceae). *Flavour and Fragrance Journal* 20, 472-473.
- Marin, P., Jančić, R., Sajdl, V. i Kapor, S., 1989b. Fatty acids of *Mentha* seed lipids. *Phytochemistry* 28, 260-262.
- Marin, P., Sajdl, V., Kapor, S. i Tatić, B., 1989a. Fatty acid composition of the seeds of the Papaveraceae and Fumariaceae. *Phytochemistry* 28, 133-137.
- Mariotti, J.P., Costa, J., Bianchini, A., Bernandini, A.F. i Casanova, J., 1997. Composition and variability of the essential oil of *Stachys glutinosa* L. from Corsica (France). *Flavour and Fragrance Journal* 12, 205-209.
- Marongiu, B., Piras, A., Porcedda, S., Tuveri, E. i Maxia, A., 2006. Isolation of *Seseli bocconi* Guss. subsp. *praecox* Gamisans (Apiaceae) volatile oil by supercritical carbon dioxide extraction. *Natural Product Research* 20, 820-826.
- Marongiu, B., Porcedda, S., Caredda, A., Gioannis, B.D., Vargiu, L. i La Colla, P., 2003. Extraction of *Juniperus oxycedrus* ssp. *oxycedrus* essential oil by supercritical carbon dioxide: influence of some process parameters and biological activity. *Flavour and Fragrance Journal* 18, 390-397.
- Masoudi, S., Ameri, N., Rustaiyan, A., Mordalizadeh, M. i Azar, P.A., 2005. Volatile constituents of three Umbelliferae herbs: *Azilia eryngioedes* (Pau) Hedge et Lamond, *Laser trilobum* (L.) Borkh. and *Falcaria falcaroides* (Bornm. et Wolff) growing wild in Iran. *Journal of Essential Oil Research* 17, 98-100.
- Masoudi, S., Rustaiyan, A. i Ameri, N., 2004. Volatile oils of *Ferulago phialocarpa* Rech. F. et H. Reidl. and *Leutea elbursensis* Mozaffarian from Iran. *Journal of Essential Oil Research* 16, 143-144.
- Mc Garvey, D.J. i Croteau, R., 1995. Terpenoid metabolism. *Plant cell* 7, 1015-1026.
- Menković, N.R., Šavikin, K.P., Zdunic, G.M. i Gojgić-Cvijović, G., 2009. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil of *Physocaulis nodosus* (L.) W.D.J. Koch. *Journal of Essential Oil Research* 21, 89-90.
- Merle, H., Verdeguer, M., Blazquez, M.A. i Boira, H., 2007. Chemical composition of the essential oils from *Eriocephalus africanus* L. var. *africanus* populations growing in Spain. *Flavour and Fragrance Journal* 22, 461-464.
- Mimica-Dukić, N., Božin, B., Soković, M. i Simin, N., 2004a. Antimicrobial and antioxidant activities of *Melissa officinalis* L. (Lamiaceae) essential oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 2485-2489.
- Mimica-Dukić, N., Couladis, M., Tzakou, O., Jančić, R. i Slavkovska, V., 2004b. Essential oil of *Calamintha sylvatica* Bromf. and *Calamintha vardarensis* Šilić. *Journal of Essential Oil Research* 16, 219-222.
- Minto, R.E. i Blacklock, B., 2008. Biosynthesis and function of polyacetylenes and allied natural products. *Progress in Lipid Research* 47, 233-306.
- Mirov, N.T., 1965. *The Genus Pinus*. Ronald Press, New York.
- Mirov, N.T., Zavarin, E., Snajberk, K. i Costello A., 1966. Further studies of turpentine composition of *Pinus muricata* in relation to its taxonomy. *Phytochemistry* 5, 343-355.
- Mitić, V., Đorđević, S., 2000. Essential oil composition of *Hyssopus officinalis* L. cultivated in Serbia. *Facta Universitatis* 2, 105-108.
- Mojab, F. i Nickavar, B., 2003. Composition of the essential oil of the root of *Heracleum persicum* from Iran. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research* 2, 245-247.

- Molgaard, P., 1985. Caffeic acid as a taxonomic marker in dicotyledons. *Nordic Journal of Botany* 5, 203-213.
- Mongrand, S., Badoc, A., Patouille, B., Lacomblez, C., Chavent, M. i Bessoule, J.J., 2005. Chemotaxonomy of the Rubiaceae family based on leaf fatty acid composition. *Phytochemistry* 66, 549-559.
- Morón, M., Merle, H., Primo, J., Blázquez, i Boira, H., 2005. Diterpene compounds in the essential oil of *Sideritis linearifolia* Lam. growing in Spain. *Flavour and Fragrance Journal* 20, 205-208.
- Mosblech, A., Feussner, I. i Heilmann, I., 2009. Oxylipines: structurally diverse metabolites from a fatty acids oxidation. *Plant Physiology and Biochemistry* 47, 511-517.
- Muselli, A., Rossi, P.G., Desjobert, J.M., Bernandini, A.F., Berti, L. i Costa, J., 2007. Chemical composition and antibacterial activity of *Otanthus maritimus* (L.) Hoffmanns. & Link essential oils from Corsica. *Flavour and Fragrance Journal* 22, 217-223.
- Nematollahi, F., Rustaiyan, A., Larijani, K., Nadimi, M. i Masoudi, S., 2006. Essential oil composition of *Artemisia biennis* Willd. and *Pulicaria undulata* (L.) C.A. Mey., two Compositae herbs growing wild in Iran. *Journal of Essential Oil Research* 18, 339-341.
- Nivinskiene, O., Butkiene, R. i Mockute, D., 2007. The seed (fruit) essential oils of *Angelica archangelica* L. growing wild in Lithuania. *Journal of Essential Oil Research* 19, 477-481.
- Nordby, H.E. i Nagy, S., 1977. Hydrocarbons from epicuticular waxes of *Citrus* peels. *Phytochemistry* 16, 1393-1397.
- Nordby, H.E., i Nagy, S., 1974. Fatty acid composition of sterol esters from *Citrus sinensis*, *C. paradisi*, *C. limonaurantifolia* and *C. limettoides* saccs. *Phytochemistry* 13, 443-452.
- Norin, T. 1972. Some aspects of the chemistry of the order Pinales. *Phytochemistry* 11, 1231-1242.
- Ohlrogge, J.B., Jaworski, J.G. i Post Beittenmiller, D., 1993. *De novo* fatty acid biosynthesis, in Moore, T.S. (ed), *Lipid Metabolism in Plants*. CRC Press, Boca Raton, 3-32.
- Ohmoto, T., Ikuse, M. i Natori, S., 1970. Triterpenoids of the Gramineae. *Phytochemistry* 9, 2137-2148.
- Okada, T., Afendi, F.M., Altaf-Ul-Amin, M., Takahashi, H., Nakamura, K. i Kanaya, S., 2010. Metabolomics of medicinal plants: the importance of multivariate analysis of analytical chemistry data. *Current Computer Aided-Drug Design* 6, 179-196.
- Osbourne, A.O., Lanzotti, V., 2009. *Plant-derived Natural Products. Synthesis, Function and Application*. Springer, New York.
- Ourisson, G., 1974. Some Aspects of the Distribution of Diterpenes in Plants. In Bendz, G., Santesson, J. (eds), *Chemistry in Botanical Classification*. Academic Press, New York, p. 129.
- Ozcan, M., Bagci, Y., Ertugrul, K. i Novak, J., 2004. Composition of the leaf, root and fruit oils of *Diplotaenia cachrydifolia* from Turkey. *Journal of Essential Oil Research* 16, 211-213.
- Oztuk, S. i Ercisli, S., 2006. The chemical composition of essential oil and in vitro antibacterial activities of essential oil and methanol extract of *Ziziphora persica* Bunge. *Journal of Ethnopharmacology* 106, 372-376.
- P. Vernet, 1976. Analyse génétique et écologique de la variabilité de l'essence de *Thymus vulgaris* L. (Labiée). Doktorska disertacija, Univerzitet Montpellier.
- Palá-Paúl, J., Usano-Alemany, J., Brophy, J.J., Pérez-Alonso, M.J. i Soria, A.C., 2010, Essential oil composition of the different parts of *Eryngium aquifolium* from Spain. *Natural Product Communications* 5, 817-21.
- Pala-Paul, J., Velasco-Negueruela, A., Perez- Alonso, M.J., Maqueda, J. i Sanz, J., 2004. Volatile constituents from different parts of *Cachrys trifida* L. *Journal of Essential Oil Research* 16, 347-349.
- Palá-Paúl, J., Velasco-Negueruela, A., Pérez-Alonso, M.J. i Sanz, J., 2001. Analysis of the volatile components of *Argyranthemum adauctum* (Link.) Humphries by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 923, 295-298.
- Palmer, J.D.R., Jansen, R.K., Michaels, H.J., Chase, M.W. i Manhart, J.M., 1988. Analysis of chloroplast DNA variation. *Annals of the Missouri Botanical Garden* 75, 1180-1206.

- Papadopoulou, P., Couladis, M. i Tzakou, O., 2008. Essential oil composition of two Greek *Echinops* species: *E. graecus* Miller and *E. ritro* L. *Journal of Essential Oil Research* 18, 242-243.
- Pavlović, M., Kovačević, N., Tzakou, O. i Couladis, M., 2006a. Essential oil composition of *Sanicula europaea* L. *Flavour and Fragrance Journal* 21, 687-689.
- Pavlović, M., Kovačević, N., Tzakou, O. i Couladis, M., 2006b. Essential oil composition of *Anthemis tryumfetti* (L.) DC. *Flavour and Fragrance Journal* 21, 297-299.
- Pavlović, M., Milenković, M., Stanković, J.A., Couladis, M., Tzakou, O. i Kovačević, N., 2008. Composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Trinia glauca*. *Chemistry of Natural Compounds* 44, 384-386.
- Pecina, M., 2006. *Metode multivarijantne analize*, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
- Penfold, A.R. i Morrison, F.R., 1927. The occurrence of a number of varieties of *Eucalyptus dives* as determined by chemical analyses of the essential oils. *Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales* 61, 54-67.
- Perrucci, S., Macchioni, G., Cioni, P.C., Flamini, G., Morelli, I. i Taccini, F., 1996. The activity of volatile compounds from *Lavandula angustifolia* against *Psoroptes cuniculi*. *Phytotherapy Research* 10, 5-8.
- Persson, D., 1981. Biosystematics of *Stachys swainsonii* Benth. (Lamiaceae) and its relations to some other chasmophytic *Stachys* species. Doktorska disertacija, Univerzitet Lund, Lund.
- Petropoulou, A., Tzakou, O. i Verykokidou, E., 2004. Volatile constituents of *Dittrichia graveolens* (L.) Greuter from Greece. *Journal of Essential Oil Research* 16, 400-401.
- Petrović, S., Ristić, M., Milenković, M., Kukić, J., Antić-Stanković, J. i Niketić, M., 2006. Composition and antimicrobial activity of essential oil of *Stachys plumosa* Griseb. *Flavour and Fragrance Journal* 21, 250-252.
- Piccaglia, R. i Marotti, M., 2001. Characterization of some Italian types of wild fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 239-244.
- Pino, J.A., Marbot, R. i Martí, M.P., 2006. Chemical composition of the essential oil of *Helenium amarum* (Raf.) H. Rock from Cuba. *Journal of Essential Oil Research* 18, 438-439.
- Pintore, G., Usai, M., Bradesi, P., Juliano, C., Boatto, G., Tomi, F., Chessa, M., Cerri, R. i Casanova, J., 2002. Chemical composition and antimicrobial activity of *Rosmarinus officinalis* L. oils from Sardinia and Corsica. *Flavour and Fragrance Journal* 17, 15-19.
- Poulter, C.D., 2009. Bioorganic Chemistry. A Natural Reunion of the Physical and Life Sciences, *The Journal of Organic Chemistry* 74, 2631-2645.
- R. Hegnauer, 1963. The taxonomic significance of alkaloids. In. Swain, T. (ed), *Chemical Plant Taxonomy*. Academic Press, London, p. 389.
- Radnai, E., Dobos, A., Veres, K., Mathe, I., Janicsak, G. i Bluden, G., 2003. Essential oils in some *Stachys* species growing in Hungary. *Acta Horticulturae* 597, 137-142.
- Radulović, N. i Blagojević, P., 2010. Essential oil yield-composition hypothesis: could the oil yield give the first insight into its chemical composition? 41st International Symposium on Essential Oils, Wrotclaw, Poland, OP-12.
- Radulović N., Blagojević, P., Palić, R. i Zlatković, B., 2010b. Volatiles of *Telekia speciosa* (Schreb.) Baumg. (Asteraceae) from Serbia, *Journal of Essential Oil Research* 22, 250-254.
- Radulović N., Blagojević, P., Skropeta, D., Zarubica, A., Zlatković, B. i Palić, R., 2010a. Misidentification of tansy, *Tanacetum macrophyllum*, as yarrow, *Achillea grandifolia*: a health risk of benefit? *Natural Product Communications* 5, 121-127.
- Radulović, N., Blagojević, P. i Palić, R., 2009. Fatty acid derived compounds - the dominant volatile class of the essential oil poor *Sonchus arvensis* subsp *uliginosus* (Bieb.) Nyman, *Natural Product Communications* 4, 405-410.
- Radulović, N., Đorđević, N., Marković, M. i Palić, R., 2010c. Volatile constituents of *Glechoma hirsuta* Waldst. & Kit. and *G. hederacea* L. (Lamiaceae). *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 24, 67-76.

- Radulović, N., Lazarević, J., Ristić, N. i Palić, R., 2007a. Chemotaxonomic significance of the volatiles in the genus *Stachys* (Lamiaceae): essential oil composition of four Balkan *Stachys* species. *Biochemical Systematics and Ecology* 35, 196-208.
- Radulović, N., Zlatković, B., Palić, R. i Stojanović, G., 2007b. Chemotaxonomic significance of the Balkan *Achillea* volatiles. *Natural Product Communications* 2, 453-474.
- Radulović, N., Zlatković, D., Zlatković, B., Đoković, D., Stojanović, G. i Palić, R., 2008a. Chemical composition of leaf and flower essential oils of *Conium maculatum* from Serbia. *Chemistry of Natural Compounds* 44, 390-392.
- Radulović, S.N., Đorđević, D.N., Zlatković, K.B. i Palić, M.R., 2008b. Composition of the essential oil of *Geocarium cynapioides* (Guss.) L. Engstrand. *Chemical Papers* 62, 603-607.
- Reichstein, T., 1965. Chemiche rassen in *Acokanhera*. *Planta Medica* 13, 382-399.
- Renold, W., 1970. Chemosystematics and taxonomy of *Ambrosia* genus. Doktorska disertacija, University of Texas, Austin.
- Rezazadeh, S., Pirali-Hamedani, M., Hadjiakhondi, A., Ajani, Y., Yarigar-Ravesh, M. i Shafiee, A., 2009. Chemical composition of the essential oils of *Stachys atherocalyx* and *S. sylvatica* from Iran. *Chemistry of Natural Compounds* 45, 742-744.
- Ringer, K.L., McConkey, M.E., Davis, E.M., Rushing, G.W. i Croteau, R., 2003. Monoterpene double-bond reductases of the (+)-menthol biosynthetic pathway: isolation and characterization of cDNAs encoding (+)-isopiperitenone reductase and (+)-pulegone reductase of peppermint. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 418, 80-92.
- Rios, J.J., Fernandez-Garcia, E., Minguez-Mosquera, M.I. i Perez-Galvez, A., 2008. Description of volatile compounds generated by the degradation of carotenoids in paprika, tomato and marigold oleoresins. *Food Chemistry* 106, 1145-1153.
- Rodriguez, E., 1977. Ecogeographic distribution of secondary constituents in *Parthenium* (Compositae). *Biochemical Systematics and Ecology* 5, 207-218.
- Rosselli, S., Bruno, M., Maggio, A., Reccuglia, R.A., Bancheva, S., Senatore, F. i Formisano, C., 2009. Essential oils from the aerial parts of *Centaurea cuneifolia* Sibth. & Sm. and *C. euxina* Velen., two species growing wild in Bulgaria. *Biochemical Systematics and Ecology* 37, 426-431.
- Rowland, R.L., 1957. Flue-cured Tobacco. II. Neophytadiene. *Journal of the American Chemical Society* 79, 5007-5010.
- Rubiolo, P., Mattiello, M., Ricco, G., Ballero, M., Christen, P., Fleury-Souverain, S., Veuthey, J.L. i Bicchi, C., 2006. Analytical discrimination of poisonous and nonpoisonous chemotypes of giant fennel (*Ferula communis* L.) through their biologically active and volatile fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 7556-7563.
- Ruzicka, L., Eschenmoser, A. i Heusser, H., 1953. The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds. *Experientia* 9, 357-367.
- Saad, H-E.A., El-Sharkawy, S.H. i Halim, A. F. 1995. Composition of the essential oils of the leaves and stems of *Torilis arvensis*. *Pharmaceutica Acta Helveticae* 70, 85-87.
- Sajadi, E.S., Mehregan, I., Khatamsaz, M. i Asgari, Gh., 2005. Chemical composition of the essential oil of *Perovskia abrotanoides* Karel. growing wild in Iran. *Flavour and Fragrance Journal* 20, 445-446.
- Salgueiro, L.R., Vila, R., Tomi, F., Tomas, X., Canigueral, S., Casanova, J., de Cuna, A.P. i Adzet, T., 1997. Composition and infraspecific variability of essential oil from *Thymus camphoratus*, *Phytochemistry* 45, 1177-1183.
- Sati, S., Chanotiya, C.S. i Mathela C.S., 2005. Comparative Investigations on the leaf and root oils of *Valeriana wallichii* DC from Northwestern Himalaya. *Journal of Essential Oil Research* 17, 408-409.
- Šavikin-Fodulović, K.P., Zdunić, G.M. i Tasić, S.R., 2006. Essential oil of *Seseli rigidum* Waldst. et Kit. var. *rigidum*. *Journal of Essential Oil Research* 18, 156-157.

- Scora, R. i Kunamoto, J., 1983. Chemotaxonomy of the genus *Citrus*. In Waterman, P.G., Grundon, M.F. (eds), *Chemistry and Chemical Taxonomy of the Rutales*. Academic Press, London, p. 343
- Scora, R.W., 1967. Study of the essential leaf oils of the genus *Monarda* (Labiatae). *American Journal of Botany* 54, 446-452.
- Seaman, F.C. i Funk, V.A., 1983. Cladistic analysis of complex natural products: developing transformation series from sesquiterpene lactone data. *Taxon* 32, 1-27.
- Seaman, F.C., 1982. Sesquiterpene lactones as taxonomic characters in the Asteraceae. *Botanical Review* 48, 121-592.
- Senatore, F., Formisano, C., Rigano, D., Piozzi, F. i Rosselli, S., 2007. Chemical composition of the essential oil from aerial parts of *Stachys palustris* L. (Lamiaceae) growing wild in southern Italy. *Croatica Chemica Acta* 80, 135-139.
- Senatore, F., Soria, E.U., Soria, R.U., Della Porta, G., Taddeo, R. i De Feo, V., 1997. Essential oil of *Eremocharis triradiata* (Wolff.) Johnston (Apiaceae) growing wild in Peru. *Flavour and Fragrance Journal* 12, 257-259.
- Setzer, W.N., 2008. *Ab initio* analysis of the Cope rearrangement of germacrane sesquiterpenoids. *Journal of Molecular Modeling* 14, 335-342.
- Shorland, F.B., 1963. The distribution of fatty acids in plant lipids, in Swain, T. (ed), *Chemical plant taxonomy*. Academic Press, New York, pp. 253-311.
- Silva, J.G., Faria, M.T., Oliveira, E.R., Rezende, M.H., Ribeiro, D.G., Ferreira, H.D., Santos, S., Seraphinc, J.C. i Ferri, P.H., 2011. Chemotaxonomic significance of volatile constituents in *Hypenia* (Mart. ex Benth.) R. Harley (Lamiaceae). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, in press.
- Skaltsa, H.D., Demetzos, C., Lazari, D. i Soković, M., 2003. Essential oil analysis and antimicrobial activity of eight *Stachys* species from Greece. *Phytochemistry* 64, 743-752.
- Skaltsa, H.D., Lazari, D.M., Chinou, I.B. i Loukis, A.E., 1999. Composition and antibacterial activity of the essential oils of *Stachys candida* and *S. chrysanthia* from southern Greece. *Planta Medica* 65, 255-256.
- Skaltsa, H.D., Mavrommati, A. i Costantinidis, T., 2001. A chemotaxonomic investigation of volatile constituents in *Stachys* subsect. *Swainsonianeae* (Labiateae). *Phytochemistry* 57, 235-244.
- Skorupa, L.A., Salatino, M.L.F. i Salatino, A., 1998. Hydrocarbons of leaf epicuticular waxes of *Pilocarpus* (Rutaceae): taxonomic meaning. *Biochemical Systematics and Ecology* 26, 665-662.
- Slavkovska, V., Couladis, M., Bojović, S., Tzakou, O., Pavlović, M., Lakušić, B. i Jančić, R., 2005. Essential oil and its systematic significance in species of *Micromeria* Bentham from Serbia & Montenegro. *Plant Systematics and Evolution* 255, 1-15.
- Smith, R.M. i Martin-Smith, M., 1978. Triterpene methyl ethers in leaf waxes of *Saccharum* and related genera. *Phytochemistry* 17, 1307-1312.
- Sorensen, P.D., Totten, C.E. i Piatak, D.M., 1978. Alkane chemotaxonomy of *Arbutus*. *Biochemical Systematics and Ecology* 6, 109-111.
- Staniszewska, M., Kula, J., Wieczorkiewicz, M. i Kusewicz, D., 2005. Essential oils of wild and cultivated carrots- the chemical composition and antimicrobial activity. *Journal of Essential Oil Research* 17, 579-583.
- Staniszewska, M., Kula, J., Wieczorkiewicz, M. i Kusewicz, D., 2005. Essential oils of wild and cultivated carrots - the chemical composition and antimicrobial activity. *Journal of Essential Oil Research* 17, 579-583.
- Stoessl, A., Stothers, J.B. i Ward, E.W.B., 1976. Aplotaxene epoxide from *Cirsium hypoleucum*. *Phytochemistry* 15, 855-856.
- Stone, D.E., Adrouny, G.A. i Flake, R.H., 1969. New World Juglandaceae. II. Hickory Nut Oils, Phenetic Similarities, and Evolutionary Implications in the Genus *Carya*. *American Journal of Botany* 56, 928-935.

- Stuhlfauth, T., Fock, H., Huber, H. i Klug, K., 1985. The distribution of fatty acids including petroselinic and taric acids in the fruit and seed oils of the Pittosporaceae, Araliaceae, Umbelliferae, Simarubaceae and Rutaceae. *Biochemical Systematics and Ecology* 13, 447-453.
- Suleimenov Y.M., Atazhanova G.A., Ozek T., Demirci B., Kulyyasov A.T., Adekenov S.M. i Baser K.H.C., 2006. Essential oil composition of three species of *Achillea* from Kazakhstan, *Chemistry of Natural Compounds* 37, 447-450.
- Suleimenov, E.M., Atazharova, G.A., Demirchi, B., Baser, K.H.C. i Adekenov, S.M., 2003. Essential oil composition of *Artemisia lercheana* and *A. sieversiana* of Kazakhstan flora, In *Recent problems of development of new medicines of natural origin*, Proceedings of symposium, St.Petersburg - Pushkin, 382-385.
- Sutherland M. D. i Park R. J., 1967. Terpenoid chemistry. In Pridham, J.B. (ed), *Terpenoids in Plants*. Academic Press, London, p. 147.
- Svoboda, K.P., Hay, R.K.M. i Waterman, P.G., 1990. Growing summer savory (*Satureja hortensis*) in Scotland: Quantitative and qualitative analysis of the volatile oil and factors influencing oil production. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 53, 193-202.
- Tabanca N., Demirci B., Crockett S.L., Baser K.H.C. i Wedge D.E., 2007. Chemical composition and antifungal activity of *Arnica longifolia*, *Aster hesperius*, and *Chrysanthemus naseosus* essential oils, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 8430-8435.
- Tabanca, N., Demirici, B., Crockett, S.L., Baser, K.H.C. i Wedge, D.E., 2007. Chemical composition and antifungal activity of *Arnica longifolia*, *Aster hesperius*, and *Chrysanthemus naseosus* essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 8430-8435.
- Takeda, K., 1974. Stereospecific Cope rearrangement of the germacrene-type sesquiterpenes. *Tetrahedron* 30, 1525-1534.
- Takhtajan, A. 2009. *Flowering plants*, drugo izdanje. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Takhtajan, A., 1959. *Die evolution der angiospermae*. Gustav Fischer, Jena.
- Takhtajan, A., 1969. *Flowering plants, origin and dispersal*. Oliver Boyd, Edinburgh.
- Takhtajan, A., 1980. Outline of the classification of flowering plants (Magnoliophyta). *Botanical Review* 46, 225-359.
- Tanaka T., 1977. Fundamental discussion of *Citrus* classification. *Studia Citrologica* 14, 1-6.
- Tepe, B., Sihoglu-Tepe, A., Daferera, D., Polissiou, M. i Sokmen, A., 2007. Chemical composition and antioxidant activity of the essential oil of *Clinopodium vulgare* L. *Food Chemistry* 103, 766-770.
- Thorne, R. F., 1983. Proposed new realignments in the angiosperms. *Nordic Journal of Botany* 3, 85-117.
- Thorne, R.F., 1981. Phytochemistry and angiosperm phylogeny. A summary statement. In: Young, D.A., Seigler, D.S. (eds.), *Phytochemistry and angiosperm phylogeny*. Praeger, New York. pp. 233-295.
- Thorne, R.F., 1992. An updated classification of the flowering plants. *Aviso* 13, 365-389.
- Tirillini, B., Pellegrino, R. i Bini, L.M., 2004. Essential oil composition of *Stachys sylvatica* L. from Italy. *Flavour and Fragrance Journal* 19, 330-332.
- Tkachev, A.V., Karolyuk, E.A. i Letchamo, W., 2005. Chemical screening of essential oil bearing flora of Siberia VII. Composition of the essential oil of *Kadenia dubia* (Schkuhr) Lavrova et V.N. Tichom. from Altai region. *Journal of Essential Oil Research* 17, 636-637.
- Tomas-Barberan, F.A., Grayer-Barkmeijer, R.J., Gil, M.I. i Harborne, J.B., 1988. Distribution of 6-hydroxy-, 6-methoxy- and 8-hydroxyflavone glycosides in the Labiate, the Scrophulariaceae and related families. *Phytochemistry* 27, 2631-2645.
- Tonzibo, Z.F., Affia Brou, F., Bédi, G. i Chalchat, J.C., 2009. Chemical composition of essential oil of *Hyptis suaveolens* (L) Poit. from Côte d'Ivoire. *European Journal of Scientific Research* 38, 565-571.

- Tuberoso, C.I.G., Kowalczyk, A., Coroneo, V., Russo, M.T., Dessi, S. i Cabras, P., 2005. Chemical composition and antioxidant, antimicrobial, and antifungal activities of the essential oil of *Achillea ligustica* All. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 10148-10153.
- Tucker, A.O., Maciarello, M.J. i Bryson, C.T., 2006. The essential oil of *Kyllinga odorata* Vahl (Cyperaceae) from Mississippi. *Journal of Essential Oil Research* 18, 381-382.
- Tzakou, O., Vagias, C., Gani, A. i Yannitsaros, A., 2005. Volatile constituents of essential oils isolated at different growing stages from three *Conyza* species growing in Greece. *Flavour and Fragrance Journal* 20, 425-428.
- Uçüncü, O., Kahriman, N., Terzioglu, S., Karaoglue, S.A. i Yayli, N., 2010. Composition and antimicrobial activity of the essential oils from flowers of *Senecio othonnae*, *S. racemosus*, and *S. nemorensis*. *Natural Product Communications* 5, 831-834.
- Upson, T., 1997. Systematics of the genus *Lavandula* L. Doktorska disertacija, University of Reading, Reading.
- Utsumi, S.A., Cibils, A.F., Estell, R.E., Soto-Navarro, S.A. i Leeuwen, D.V., 2009. Seasonal changes in one seed juniper intake by sheep and goats in relation to dietary protein and plant secondary metabolites. *Small Ruminant Research* 81, 152-162.
- Vestri Alvarenga, S.A., Gastmans, J.P., Vale Rodrigues, G., Moreno, P.R.H. i Paulo Emerenciano, V. 2001. A computer-assisted approach for chemotaxonomic studies- diterpenoids in Lamiaceae. *Phytochemistry* 56, 583-595.
- Vinokurova, E., Shults, E.E., Bagryanskaya, I., Gatilov, V. i Tolstikov, G.A., 1999. (+)-Globulol as a new sesquiterpene alcohol from *Angelica sylvestris* L. *Russian Chemical Bulletin* 48, 600-603.
- Viturro, C.I., Molina, A., Guy, I., Charles, B., Guinaudeau, H., i Fournet, A., 2000. Essential oils of *Satureja boliviiana* and *S. parvifolia* growing in the region of Jujuy, Argentina. *Flavour and Fragrance Journal* 15, 377-382.
- Vogt, N.B., 1987. Soft modeling and chemosystematics. *Chemometrics and Intellegent Laboratory Systems* 1, 213-231.
- von Rudloff, E. i Nyland, E., 1979. Chemosystematic studies in the genus *Pinus* III. The leaf oil terpene composition of lodgepole pine from the Yukon Territory. *Canadian Journal of Botany* 57, 1367-1370.
- von Rudloff, E., Lapp, M.S. i McMinn, R.G., 1985. Chemosystematic studies in the genus *Pinus* V: Variation in the leaf oil terpene composition of young and old lodgepole pine trees from different moisture regimes near Prince George, British Columbia. *Canadian Journal of Forestry Research* 15, 801-808.
- W. Herz, 1977. Sesquiterpene lactones in the Compositae. In Heywood, V.H., Harborne, J.B., Turner, B.L. (eds), *The Biology and Chemistry of the Compositae* vol. 1. Academic Press, London, p. 337.
- Weyerstahl, P., Marschall, H., Seelmann, I. i Jakupović, J., 1998. Cameroonian, prenopsane and nopsane, three new tricyclic sesquiterpene skeletons. *European Journal of Organic Chemistry* 6, 1205-1212.
- Wieffering, J.H. i Fikenscher, L.H., 1974. Aucubinartige glucoside als systematische merkmale bei labiaten. I. *Lamiastrum*. *Biochemical Systematics and Ecology* 2, 31-37.
- Wieffering, J.H. i Fikenscher, L.H., 1974. Aucubinartige glucoside als systematische merkmale bei labiaten. II. *Galeopsis*. *Biochemical Systematics and Ecology* 2, 39-46.
- Williams, C.A. i Harborne, J.B., 1972. Essential oils in the spiny-fruited Umbelliferae. *Phytochemistry* 11, 1981-1987.
- Wink, M. i Witte, L., 1983. Evidence for a wide spread occurrence of the genes of quinolizidine alkaloid biosynthesis. Induction of alkaloid accumulation in cell suspension cultures of alkaloid-“free” species. *Federation of the European Biochemical Societies Letters* 159, 196-200.
- Xu, M., Wilderman, P.R. i Peters, R.J., 2007. Following evolution’s lead to a single residue switch for diterpene synthase product outcome. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104, 7397-7401.
- Young, D.A., 1981. The usefulness of flavonoids in angiosperm phylogeny: some selected examples. In: Young, D.A., Seigler, D.S. (eds.), *Phytochemistry and Angiosperm Phylogeny*. Praeger, New York, pp. 205-232.

- Zavarin, E. i Snajberk, K., 1985. Monoterpeneid and morphological differentiation within *Pinus cembroides*. *Biochemical Systematics and Ecology* 13, 89-104.
- Zavarin, E., Lawrence, L. i Thomas, M.C., 1971. Compositional variations of leaf monoterpenes in *Cupressus macrocarpa*, *C. pygmaea*, *C. goveniana*, *C. abramsiana* and *C. sargentii*. *Phytochemistry* 10, 379-393.
- Zavarin, E., Snajberk, K. i Denby, R., 1980. Terpenoid and morphological variability of *Pinus quadrifolia* and its natural hybridization with *Pinus monophylla* in Northern Baja California and adjoining United States. *Biochemical Systematics and Ecology* 8, 225-235.
- Zavarin, E., Snajberk, K. i Lee, C.J., 1978. Geographic differentiation of monoterpenes from *Abies procera* and *Abies magnifica*. *Biochemical Systematics and Ecology* 6, 267-278.
- Zhang, X., Wu, W., Zheng, Y., Chen, L. i Qianrong, C., 2009. Essential oil variations in different *Perilla* L. accessions: chemotaxonomic implications. *Plant Systematics and Evolution* 281, 1-10.
- Zygadlo, J.A., Ariza-Espinar, L., Velasco-Negueruela, A. i Perez-Alonso, M.J., 1997. Volatile constituents of *Stevia achalensis Hieronymus*. *Flavour and Fragrance Journal* 12, 297-299.

8. Biografija sa bibliografijom

Radna biografija Jelene Lazarević

Adresa:

Univerzitet u Nišu
Medicinski fakultet
Integrисane akademske studije farmacije
Bul. Dr Zorana Đindžića br. 81
18000 Niš
Srbija
e-mail: jelena217@yahoo.com

Lični podaci:

Datum i mesto rođenja: 21.07.1977., Niš, Srbija
Državljanstvo Srpsko

Obrazovanje:

Diplomirani hemičar, Prirodno-matematički fakultet, Odsek za hemiju, Niš (1996/1997-2001., prosek ocena tokom studiranja 9,03)
Magistar hemijskih nauka, naziv teze: „Sekundarni metaboliti biljne vrste *Stachys milanii* Petrović“ Prirodno-matematički fakultet, Odsek za hemiju (2002/2003-2005.).

Trenutna pozicija:

Asistent za užu naučnu oblast Organska hemija I i II na Medicinskom fakultetu u Nišu

Akademске aktivnosti:

Vođenje vežbi na integrisanim akademskim studijama farmacije, Medicinski fakultet, Univerzitet u Nišu, predmet: Organska hemija I i II

Naučno-istraživačke aktivnosti:

Učešće na projektu br. 2812 „Ispitivanje hemijskog sastava i biološke aktivnosti sekundarnih metabolita biljnih vrsta rodova *Achillea*, *Acinos*, *Artemisia*, *Calamintha* i *Micromeria*“. (2002-2005.)
Učešće na projektu br. 142054B „Sekundarni metaboliti: sastav, biološka i antioksidantna aktivnost“. (2006-2010.)
Učešće na projektu br. ON172047 „Prirodni proizvodi biljaka i lišajeva: izolovanje, identifikacija, biološka aktivnost i primena“. (2011-)
Učešće na projektu br. ON172044 „Dobijanje, fizičko-hemijska karakterizacija, analitika i biološka aktivnost farmakološki aktivnih supstanci“. (2011-)

Znanje jezika:

engleski (full working knowledge)

Bibliografija:

Stojanović, G., Miladinović, D., Radulović, N., Lazarević, J. i Đoković, D., 2005. Antimicrobial activity of *Nepeta rtenjensis* essential oil. *Journal of Essential Oil Research* 17, 587-589.

- Palić, R., Lazarević, J., Stojanović, G. i Randelović, V., 2006. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Stachys milanii* Petrović. *Journal of Essential Oil Research* 18, 290-292.
- Radulović, N., Lazarević, J., Stojanović, G. i Palić, R., 2006. Chemotahonomically significant 2-ethyl substituted fatty acids from *Stachys milanii* Petrović (Lamiaceae). *Biochemical Systematics and Ecology* 34, 341-344.
- Radulović, N., Lazarević, J., Ristić, N. i Palić, R., 2007. Chemotaxonomic significance of the volatiles in the genus *Stachys* (Lamiaceae): Essential oil composition of four Balkan *Stachys* species. *Biochemical Systematics and Ecology* 35, 196-208.
- Stojanović, G., Ligon, A.P., Šmelcerović, A., Lazarević, J., Spiteller, M. i Palić, R., 2007. Fatty acids of *Stachys milanii* seeds. *Chemistry of Natural Compounds* 43, 380-383.
- Ristić, N., Lazarević, J., Radulović, N. i Palić, R., 2008. Antimicrobial activity of the essential oils of the selected *Stachys* species. *Chemistry of Natural Compounds* 44, 522-525.
- Lazarević, J., Radulović, N., Palić, R. i Zlatković, B., 2009. Chemical composition of essential oil of *Doronicum austriacum* Jacq. subsp. *giganteum* (Griseb.) Stoj. et Stef. (Compositae) from Serbia. *Journal of Essential Oil Research* 21, 507-510.
- Lazarević, J., Radulović, N., Palić, R. i Zlatković, B., 2010. Chemical analysis of volatile constituents of *Berula erecta* (Hudson) Coville subsp. *erecta* (Apiaceae) from Serbia. *Journal of Essential Oil Research* 22, 153-156.
- Lazarević, J., Radulović, N., Zlatković, B. i Palić, R., 2010. Composition of *Achillea distans* Willd. subsp. *distans* root essential oil. *Natural Products Research* 24, 718-731.
- Lazarević, J., Radulović, N., Palić, R. i Zlatković, B., 2010. Chemical composition of the essential oil of *Cyperus glomeratus* L. (Cyperaceae) from Serbia. *Journal of Essential Oil Research*, 22, 578-581.
- Golubović, T., Palić, R., Kitić, D., Zlatković, B., Ristić, M., Lazarević, J. i Stojanović, G., 2010. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Acinos graveolens*. *Chemistry of Natural Compounds* 46, 645-648.
- Lazarević, J., Palić, R., Radulović, N. Ristić, N. i Stojanović, G., 2010. Chemical composition and screening of the antimicrobial and antioxidative activity of extracts of *Stachys* species. *Journal of the Serbian Chemical Society* 75, 1347-1359.
- Lazarević, J., Đorđević, A., Zlatković, B., Radulović, N. i Palić, R., 2010. Chemical composition and antioxidant and antimicrobial activities of essential oil of *Allium sphaerocephalon* L. subsp. *sphaerocephalon* (Liliaceae) inflorescences. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 91, 322-329.

Prilog 1

Isparljivi metaboliti izvedeni iz acetatnog puta

1A: Kiseline

1. Heptanska kiselina
2. Oktanska kiselina
3. Nonanska kiselina
4. Dekanska kiselina
5. Dodekanska kiselina
6. Tridekanska kiselina (sin. Miristinska kiselina)
7. Tetradekanska kiselina
8. Pentadekanska kiselina
9. Heksadekanska kiselina (sin. Palmitinska kiselina)
10. Heptadekanska kiselina
11. Oktadekanska kiselina (sin. Stearinska kiselina)
12. Eikozanska kiselina
13. Dokozanska kiselina
14. (Z)-9-Heksadecenska kiselina (sin. Palmitoleinska kiselina)
15. (Z)-9-Oktadecenska kiselina (sin. Oleinska kiselina)
16. (Z,Z)-9,12-Oktadekadienska kiselina (sin. Linolna kiselina)
17. (Z,Z,Z)-9,12,15-Oktadekatrienska kiselina (sin. Linoleinska kiselina)

1B: Estri kiselina

18. Nonanil-acetat
19. Decil-acetat
20. Dodecil-acetat (sin. Lauril-acetat)
21. Butil-butanoat
22. 2-Heksadecil-butanoat
23. Oktil-2-metilpropanoat
24. Oktil-heksanoat
25. Propil-tiglat
26. 2-Metilpropil-tiglat
27. *p*-Krezil-oktanoat
28. Heksil-dodekanoat (sin. Heksil-laurat)
29. Izopropil-tetradekanoat (sin. Izopropil-miristat)
30. Metil-pentadekanoat
31. Metil-heksadekanoat (sin. Metil-palmitat)
32. Etil-heksadekanoat
33. Izopropil-heksadekanoat (sin. Izopropil-palmitat)
34. Metil-oktadekanoat (sin. Metil-stearat)
35. Etil-oktadekanoat (sin. Etil-stearat)
36. Metil-(Z)-9-oktadecenoat (sin. Metil-oleat)
37. Metil-(Z,Z)-9,12-oktadekanoat (sin. Metil-linoleat)
38. Metil-(Z,Z,Z)-9,12,15-oktadekatrienoat (sin. Metil-linolenat)
39. Metil-heneikozanoat
40. Metil-dokozanoat

41. Metil-tetrakozanoat
42. Metil-heksakozanoat

1C: Laktoni

43. γ -Nonalakton
44. 3,4-Dimetil-5-pentil-2(5H)-furanon
45. γ -Dekalakton
46. γ -Undekalakton
47. γ -Dodekalakton
48. δ -Dodekalakton
49. (Z)-6-Dodecen- γ -lakton
50. δ -Tridekalakton
51. Tridekano-13-lakton (sin. tridekanolid)
52. Pentadekano-15-lakton
53. γ -Heksadekalakton

1D: Alkani

54. Nonan
55. Dekan
56. Undekan
57. Dodekan
58. Tridekan
59. Tetradekan
60. Pentadekan
61. Heksadekan
62. Heptadekan
63. Oktadekan
64. Nonadekan
65. Eikozan
66. Heneikozan
67. Dokozan
68. Trikozan
69. Tetrakozan
70. Pentakozan
71. Heksakozan
72. Heptakozan
73. Oktakozan
74. Nonakozan
75. Triakontan
76. Henriakontan
77. Dotriakontan
78. Tritriakontan

1E: Račvasti alkani

79. 7-Metil-1-okten
80. 2-Metildekan
81. 2-Metiloktadekan
82. 3-Metildekan

- 83. 3-Metildodekan
- 84. 3-Metiloktakozan
- 85. 4-Metildekan
- 86. 4-Metiltetradekan
- 87. 4-Metildokozan
- 88. 5-Metildekan
- 89. 5-Metilheptadekan
- 90. 5-Metiloktadekan
- 91. 6-Metilheptadekan
- 92. 7-Metilheneikozan

1F: Alkeni i alkini

- 93. 1-Okten
- 94. 1-Nonen
- 95. 1-Undecen
- 96. 1-Tetradecen
- 97. 1-Pentadecene
- 98. 1-Heptadecen
- 99. 1-Oktadecen
- 100. 1-Nonadecen
- 101. 1-Eikozen
- 102. 1-Heneikozan
- 103. 1-Dokozen
- 104. 1-Pentakozen
- 105. 1-Heksakozen
- 106. (*E*)-5-Eikozen
- 107. (*Z*)-9-Trikozen
- 108. 9-Heksakozen
- 109. (*E,E*)-2,4-Nonadien
- 110. (*Z,Z,Z*)-1,8,11,14-Heptadekatetraen (sin. Aplotaksen)
- 111. 1-Decin

1G: Alkoholi

- 112. 1-Dodekanol
- 113. 1-Tridekanol
- 114. (*E*)-2-Tridecen-1-ol
- 115. 1-Tetradekanol
- 116. (*E*)-12-Tetradecen-1-ol
- 117. (*Z*)-9-Tetradecen-1-ol
- 118. 1-Pentadekanol
- 119. 1-Heksadekanol
- 120. (*Z*)-9-Heksedecen-1-ol
- 121. 1-Heptadekanol
- 122. 1-Oktadekanol
- 123. 1-Nonadekanol
- 124. 1-Eikozanol

1H: Aldehidi

- 125. Dodekanal
- 126. Tridekanal
- 127. Tetradekanal
- 128. Pentadekanal
- 129. (*E*)-2-Pentadecenal
- 130. Heksadekanal
- 131. Heptadekanal
- 132. (*Z,Z*)-8,11-Heptadekadienal
- 133. (*Z,Z,Z*)-8,11,14-Heptadekatrienal
- 134. Oktadekanal
- 135. (*Z*)-9-Oktadecenal
- 136. Nonadekanal
- 137. Eikozanal
- 138. Heneikozanal
- 139. Dokozanal
- 140. Trikozanal
- 141. Tetrakozanal
- 142. Heksakozanal

1I: Ketoni

- 143. 2-Tridekanon
- 144. 2-Nonadekanon
- 145. 3-Dodekanon

1J: (Poli)Acetileni

- 146. *trans*-Lahnofilum estar
- 147. *cis*-Lahnofilum estar
- 148. Lahnofilum lakton
- 149. (*Z*)-Falkarinol

1K: Alkamidi

- 150. *N*-Izobutilamid 2,4-dekadienske kiseline (sin. Pelitorin)
- 151. Piperidid 2,4-dekadienske kiseline
- 152. Piperideid 2,4-dekadienske kiseline
- 153. Piperideid 2,4,6-dekatrienske kiseline

1L: Oksilipini

1. GL alkoholi

- 154. 1-Pentanol
- 155. (*Z*)-2-Penten-1-ol
- 156. 4-Metil-pantan-1-ol
- 157. 4-Panten-1-ol
- 158. 1-Heksanol
- 159. 2-Etil-1-heksanol

- 160. 2-Heksanol
- 161. 3-Heksanol
- 162. (*Z*)-2-Heksen-1-ol
- 163. (*E*)-2-Heksen-1-ol
- 164. (*Z*)-3-Heksen-1-ol
- 165. (*E*)-3-Heksen-1-ol
- 166. (*Z*)-4-Heksen-1-ol
- 167. (*E,E*)-2,4-Heksadien-1-ol
- 168. 1-Heptanol
- 169. (*E,E*)-2,4-Heptadienol
- 170. 1-Oktanol
- 171. (*E*)-2-Okten-1-ol
- 172. (*E*)-3-Okten-1-ol
- 173. (*Z*)-5-Okten-1-ol
- 174. (*E*)-3-Okten-2-ol
- 175. 3-Oktanol
- 176. 1-Okten-3-ol
- 177. 7-Okten-4-ol
- 178. 1-Nonanol
- 179. (*E*)-2-Nonen-1-ol
- 180. 3-Nonanol
- 181. 1-Nonen-3-ol
- 182. 1-Dekanol
- 183. (*E*)-2-Decen-1-ol
- 184. 9-Decen-1-ol
- 185. 1-Undekanol
- 186. (*E*)-2-Dodecen-1-ol

2. GL aldehidi

- 187. (*E*)-2-Pentenal
- 188. Heksanal
- 189. (*E*)-2-Heksenal
- 190. (*Z*)-3-Heksenal
- 191. (*E,Z*)-2,4-Heksadienal
- 192. (*E,E*)-2,4-Heksadienal
- 193. Heptanal
- 194. (*E*)-2-Heptenal
- 195. (*Z*)-3-Heptenal
- 196. (*Z,E*)-2,4-Heptadienal
- 197. (*E,Z*)-2,4-Heptadienal
- 198. (*E,E*)-2,4-Heptadienal
- 199. Oktanal
- 200. (*E*)-2-Oktenal
- 201. (*E,E*)-2,4-Oktadienal
- 202. Nonanal
- 203. (*Z*)-2-Nonenal
- 204. (*E*)-2-Nonenal
- 205. (*E,E*)-2,4-Nonadienal
- 206. (*E,Z*)-2,6-Nonadienal
- 207. (*E,E*)-2,6-Nonadienal

- 208. Dekanal
- 209. (Z)-2-Decenal
- 210. (E)-2-Decenal
- 211. (Z)-4-Decenal
- 212. (E,Z)-2,4-Dekadienal
- 213. (E,E)-2,4-Dekadienal
- 214. Undekanal
- 215. (E)-2-Undecenal
- 216. (E)-2-Dodecenal

3. GL metaboliti: alkan(en/dien)oni

- 217. (E)-3-Penten-2-on
- 218. 1-Heksen-3-on
- 219. 2-Heptanon
- 220. (E)-3-Hepten-2-on
- 221. 3-Metilheptan-4-on
- 222. 2-Oktanon
- 223. (E)-3-Okten-2-on
- 224. (E,Z)-3,5-Oktadien-2-on
- 225. (E,E)-3,5-Oktadien-2-on
- 226. Oktan-3-on
- 227. 1-Okten-3-on
- 228. Nonan-2-on
- 229. Dekan-2-on
- 230. Undekan-2-on
- 231. 3-Undecen-2-on
- 232. Undekan-3-on

4. GL metaboliti: furani

- 233. 2-Metilfuran
- 234. 2-Butifuran
- 235. 2-Pentifuran
- 236. (Z)-2-(2-Pentenil)furan
- 237. 2-Oktifuran
- 238. Furfural
- 239. 3-Furaldehid
- 240. 5-Metilfurfural
- 241. 3,4,5-Trimetil-2-furfural
- 242. 2-Acetyl-5-metilfuran
- 243. 3-Acetyl-2,5-dimetilfuran (sin. 1-(2,5-Dimetil-3-furil)-etanon)
- 244. Furfuril-oktanoat

5. GL metaboliti: kiseline i estri

- 245. Heksanska kiselina
- 246. (E)-2-Heksenska kiselina
- 247. (E)-3-Heksenska kiselina
- 248. Etil-heksanoat
- 249. γ-Heksalakton

- 250. Heksil-acetat
- 251. Heksil-butanoat
- 252. Heksil-2-metilpropanoat
- 253. Heksil-2-metilbutanoat
- 254. Heksil-3-metilbutanoat
- 255. (Z)-2-Heksenil-3-metilbutanoat
- 256. (Z)-3-Heksenil-formiat
- 257. (Z)-3-Heksenil-acetat
- 258. (E)-3-Heksenil-acetat
- 259. (Z)-3-Heksenil-propanoat
- 260. (Z)-3-Heksenil-2-metilpropanoat
- 261. (Z)-3-Heksenil-3-metilbutanoat
- 261_a. (Z)-3-Heksenil-2-metilbutanoat
- 262. (Z)-3-Heksenil-heksanoat
- 263. (Z)-3-Heksenil-nonanoat
- 264. (Z)-3-Heksenil-tiglat
- 265. (E)-3-Heksenil-tiglat
- 266. Oktil-acetat
- 267. Okten-1-il-acetat
- 268. 1-Okten-3-il-acetat
- 269. 3-Oktil-acetat
- 270. (Z)-Dec-6-en-1-il-acetat
- 271. Etil-(E)-4-decanoat

6. GL metaboliti: jasmonati

- 271_a Dihidroizojasmon
- 272. (E)-Jasmon
- 273. (Z)-Jasmon
- 274. (Z)-Metil-jasmonat

Prilog 2

Isparljivi metaboliti izvedeni iz mevalonata i dezoksiksilulozofosfata: terpenoidi

2A: Hemiterpeni

- 275. 2-Metil-butan-1-ol
- 276. 3-Metil-2-buten-1-ol (sin. Prenol)
- 277. 3-Metil-3-buten-1-ol
- 278. 3-Metil-2-butenal (sin. Preanal)
- 279. 3-Metilbutil-benzil-eter
- 280. 2-Metilbutil-3-metilbutanoat
- 281. 3-Metil-butanska kiselina
- 282. 3-Metilbutil-propanoat
- 283. 3-Metilbutil-butanoat
- 284. 3-Metilbutil-2-metilpropanoat
- 285. 3-Metilbutil-2-metilbutanoat

- 286. 3-Metilbutil-3-metilbutanoat
- 287. 3-Metilbutil-fenilacetat
- 288. 3-Metil-2-buten-1-il-acetat
- 289. 3-Metil-2-buten-1-il-2-metilpropanoat
- 290. Butil-2-metilbutanoat
- 291. Oktil-2-metilbutanoat
- 292. Benzil-2-metilbutanoat
- 293. Benzil-3-metilbutanoat
- 294. Feniletil-3-metilbutanoat

2B: Monoterpeni

I Aciklični monoterpenoidi

1. Aciklični regularni monoterpenoidi

- 295. Mircen
- 296. Perilen
- 297. *allo*-Ocimen (sin. (*E,E*)-Ocimen; neo-*allo*-Ocimen)
- 298. (*Z*)- β -Ocimen
- 299. (*E*)- β -Ocimen
- 300. Rouzfuran (sin. α -Naginaten)
- 301. Rouzfuran-epoksid
- 302. Dihidrotageton (sin. 2,6-Dimetil-7-okten-4-on)
- 303. (*Z*)-Tageton (sin. (*Z*)-2,6-Dimetil-5,7-oktadien-4-on)
- 304. (*E*)-Ocimenon
- 305. *cis*-6,7-Epoksi-ocimen
- 306. (*Z*)- β -Ocimen-epoksid
- 307. Linalool (β -Linalool)
- 308. Lajlak aldehid B
- 309. Lajlak aldehid C
- 310. Lajlak aldehid D
- 311. Dehidrolinalool
- 312. *cis*-Linalool-oksid (furanoid)
- 313. *trans*-Linalool-oksid (furanoid)
- 314. *cis*-Linalool-oksid (piranoid)
- 315. Linalil-acetat
- 316. Linalil-2-metilbutanoat
- 317. *trans*-Linalool-oksid acetat (piranoid)
- 318. Nerol
- 319. Nerol-oksid
- 320. Neral
- 321. Dehidroelšolcija-keton
- 322. Elšolcija-keton
- 323. Neril-acetat
- 324. Neril-propanoat
- 325. Neril-2-metilpropanoat
- 326. Neril-pentanoat
- 327. Neril-2-metilbutanoat
- 328. Neril-3-metilbutanoat
- 329. Neril-tiglat
- 330. Geraniol

- 331. Geranal
- 332. Geranil-acetat
- 333. Geranil-butanoat
- 334. Geranil-2-metilpropanoat
- 335. Geranil-2-metilbutanoat
- 336. Geranil-3-metilbutanoat
- 337. Metil-geranat
- 338. Citronelol (sin. β -Citronelol)
- 339. (*E*)-Dihidrorouz-oksid
- 340. (*E*)-Rouz-oksid
- 341. Dihidrocitronelol
- 342. Citronelal
- 343. *cis*-Izocitral
- 344. Citronelil-acetat
- 345. Metil-citronelat
- 346. 2,6-Dimetil-1,3(*E*),5(*E*),7-oktataen
- 347. 3,7-Dimetil-1,5-oktadien-3,7-diol (sin. Hodienol)

2. Aciklični iregularni monoterpenoidi

- 348. 2,5-Dimetil-3-metilen-hepta-1,5-dien
- 349. Santolinatrien
- 350. Santolina-alkohol
- 351. Artemizijatrien
- 352. Artemizija-alkohol
- 353. Artemizija-keton
- 354. Artemizil-acetat
- 355. Jomogi-alkohol
- 356. Izoliraton
- 357. epi-Izoliratrol
- 358. Izoliratrol
- 359. Liratol
- 360. Liratal
- 361. Liratil-acetat
- 362. Liratil-butanoat
- 363. Liratil-3-metilbutanoat
- 364. (*Z*)-5-Metil-2-(1-metiletil)-2-heksenal
- 365. Fragranol
- 366. Hrizantemil-alkohol
- 367. Lavandulol
- 368. Lavandula lakton
- 369. Lavandulil-acetat
- 370. Lavandulil-2-metilpropanoat
- 371. Lavandulil-3-metilbutanoat
- 372. Lavandulil-2-metilbutanoat

II Monociklični monoterpenoidi

1. Monociklični monoterpenoidi mentanskog tipa

- 373. Kumen

374. α -Terpinen
375. γ -Terpinen (sin. p-Menta-1,4-dien)
376. Terpinolen
377. 1-Terpineol (sin. p-Ment-3-en-1-ol; 3-Terpinen-1-ol)
378. Terpinen-4-ol
379. α -Terpineol (sin. p-Ment-1-en-8-ol)
380. γ -Terpineol
381. δ -Terpineol (sin. p-Ment-1(7)-en-8-ol)
382. α -Terpinen-7-al
383. α -Terpinil-acetat
384. Terpinen-4-il-acetat
385. α -Felandren
386. β -Felandren
387. Felandral (sin. p-Ment-1-en-7-al)
388. α -Felandren-epoksid
389. Limonen
390. *trans*-Izolimonen (sin. p-Menta-2,8-dien)
391. Limonen-4-ol (sin. p-Ment-1,8-dien-4-ol)
392. *cis*-Limonen-oksid (sin. *cis*-Limonen-1,2-epoksid)
393. *trans*-Limonen-oksid (sin. *trans*-Limonen-1,2-epoksid)
394. 1,4-Cineol
395. 1,8-Cineol
396. 2,3-Dehidro-1,8-cineol (sin. Dehidro-1,8-cineol)
397. egzo-2-Hidroksicineol-acetat
398. m-Cimenen
399. p-Cimenen (sin. 1-Izopropenil-4-metilbenzen)
400. o-Cimen
401. p-Cimen
402. p-Cimen-7-ol (sin. Kumin-alkohol, kuminol)
403. p-Cimen-8-ol (8-Hidroksi-p-cimen)
404. 2,5-Dimetoksi-p-cimen
405. p-Ment-1-en (sin. Karvomenten)
406. p-Ment-1-en-9-al
407. 4-Acetyl-1-metil-cikloheksen
408. m-Menta-1(7),8-diene
409. p-Menta-1(7),8-dien (sin. Pseudolimonen)
410. p-Menta-2,4(8)-dien (sin. Izoterpinolen)
411. p-Menta-3,8-dien
412. p-Menta-1,3,8-trien
413. p-Menta-1,5,8-trien
414. 3,9-Epoksi-p-ment-1-en
415. Dil-etal
416. p-Menta-1(7),2-dien-8-ol
417. *trans*-p-Menta-1(7),8-dien-2-ol (sin. *trans*-Izokarveol)
418. *cis*-p-Menta-1(7),8-dien-2-ol
419. *cis*-p-Menta-2,8-dien-1-ol
420. *trans*-p-Menta-2,8-dien-1-ol
421. *cis*-p-Ment-2-en-1-ol
422. *trans*-p-Ment-2-en-1-ol
423. neo-Izomentol
424. Izomentol

- 425. neo-Mentol
- 426. Mentol
- 427. *trans*-p-Mentan-2-on (sin. Karvomenton)
- 428. Izomenton (sin. *cis*-p-Mentan-3-on)
- 429. Menton (sin. *trans*-p-Mentan-3-on)
- 430. Mentofuran
- 431. α -Kumil-alkohol (sin. 2-Fenil-2-propanol)
- 432. Kumen-aldehid (sin. 2-Fenilpropenal)
- 433. *cis*-Dihidrokarvon
- 434. *trans*-Dihidrokarvon (sin. *trans*-p-Ment-8-en-2-on)
- 435. Karvon
- 436. *cis*-Karvon-oksid
- 437. Karvotanaceton
- 438. p-Menta-1,4-dien-7-ol
- 439. p-Menta-1,4-dien-7-al
- 440. p-Menta-1(7),5-dien-2-ol
- 441. p-Menta-1,3-dien-7-al
- 442. Perila-alkohol (sin. Perilol, p-Menta-1,8-dien-7-ol)
- 443. Perila-aldehid
- 444. p-Menta-1,5-dien-8-ol (sin. α -Felandren-8-ol)
- 445. *cis*-Piperitol
- 446. *trans*-Piperitol
- 447. 2-Hidroksi-piperiton
- 448. Izopiperitenon
- 449. Piperitenon (sin. 3-Terpinolenon)
- 450. Piperiton (sin. p-Ment-1-en-3-on)
- 451. *cis*-Piperiton-oksid
- 452. *trans*-Piperiton-oksid
- 453. Piperitenon-oksid
- 454. *cis*-Piperitil-acetat
- 455. *cis*-Dihidrokarpelol
- 456. izo-Dihidrokarpelol
- 457. neoizo-Dihidrokarpelol
- 458. *cis*-Karpelol
- 459. *trans*-Karpelol
- 460. Kumin-aldehid (sin. Kuminil-aldehid)
- 461. Askaridol
- 462. izo-Askaridol
- 463. *trans*-Askaridol glikol
- 464. izo-Izopulegol
- 465. Izopulegol
- 466. Izopulegon
- 467. Izopulegil-acetat
- 468. *trans*-Pulegol (sin. p-Ment-4(8)-en-3-ol)
- 469. Pulegon (sin. p-Ment-4(8)-en-3-on)
- 470. Timol
- 471. 8,9-Dehidrotimol
- 472. Metil-timol (sin. Timil-metil-eter)
- 473. Timil-acetat
- 474. Timil-2-metilpropanoat
- 475. 6-Metoksi-timil-2-metilpropanoat

- 476. 10-Izobutiriloksi-8,9-epoksi-timil-2-metilpropanoat
- 477. 10-Izovaleriloksi-8,9- epoksi-timil-2-metilpropanoat
- 478. 8-Dehidrotimil-2-metilpropanoat
- 479. Karvakrol
- 480. Metil-karvakrol (sin. Karvakril-metil-atar)
- 481. Etil-karvakrol (sin. Karvakril-etil-atar)
- 482. *izo*-Dihidrokarvil-acetat
- 483. *cis*-Karvil-acetat
- 484. *trans*-Karvil-acetat
- 485. 3-Metoksikuminil-2-metilpropanoat
- 486. Ciklamen-aldehid
- 487. Kripton

2. Iridoidi

- 488. 4 α -7 α -7 $\alpha\beta$ -Nepetalakton
- 489. 4 $\alpha\alpha$ -7 α -Nepetalakton
- 490. 4 $\alpha\beta$ -7 α -7 $\alpha\beta$ -Nepetalakton

III Biciklični monoterpenoidi

1. Biciklični monoterpenoidi bornanskog skeletnog tipa

- 491. α -Kamfolenol
- 492. α -Kamfolenal
- 493. Borneol
- 494. Bornil-formijat
- 495. Bornil-acetat
- 496. Bornil-2-metilpropanoat
- 497. Bornil-pentanoat
- 498. Izobornil-formijat
- 499. Izobornil-acetat
- 500. Izobornil-propanoat
- 501. Izobornil-3-metilbutirat
- 502. Kamfor

2. Biciklični monoterpenoidi fenhanskog skeletnog tipa

- 503. α -Fenhen
- 504. α -Fenhol (sin. *endo*-Fenhol)
- 505. α -Fenhil-acetat (*endo*-Fenhil-acetat)
- 506. Fenhon

3. Biciklični monoterpenoidi kamfanskog i izokamfanskog skeletnog tipa

- 507. Kamfen
- 508. 6-Kamfenol
- 509. 6-Kamfenon
- 510. Kamfenilon (sin. 3,3-Dimetil-2-norbornanon)
- 511. Kamfen-hidrat
- 512. (Z)-Pačenol

4. Biciklični monoterpenoidi tujanskog skeletnog tipa

- 513. Sabinen
- 514. *cis*-Sabinol
- 515. *trans*-Sabinol
- 516. *cis*-Sabinil-acetat
- 517. *trans*-Sabinil-acetat
- 518. *cis*-Sabinen-hidrat
- 519. *trans*-Sabinen-hidrat
- 520. Sabina-keton
- 521. 2,3-Dehidrosabina-keton
- 522. Tuja-2,4(10)-dien
- 523. α -Tujan
- 524. α -Tujen
- 525. β -Tujen
- 526. *izo*-3-Tujanol
- 527. *izo*-3-Tujanil-acetat
- 528. Tuj-3-en-10-al
- 529. Umbelulon (sin. 3-Tujen-2-on)
- 530. α -Tujon (sin. *cis*-Tujon)
- 531. β -Tujon (sin. *trans*-Tujon)

5. Biciklični monoterpenoidi pinanskog skeletnog tipa

- 532. α -Pinen
- 533. β -Pinen
- 534. *trans*-Pinan
- 535. α -Pinen-oksid
- 536. *cis*-Pinen-hidrat
- 537. *trans*-Pinen-hidrat
- 538. Nopinon
- 539. *cis*-Pinokarveol
- 540. *trans*-Pinokarveol
- 541. *cis*-Pinokarvil-acetat
- 542. *trans*-Pinokarvil-acetat
- 543. Pinokarvon
- 544. *cis*-Pinokamfon (sin. *izo*-Pinokamfon)
- 545. Pinokamfon
- 546. *cis*-Mirtanol
- 547. Mirtenol (sin. 2-Pinen-10-ol)
- 548. Mirtenil-acetat
- 549. Mirtenil-propanoat
- 550. Mirtenal
- 551. Verbenen
- 552. *cis*-Verbenol
- 553. *trans*-Verbenol
- 554. Verbenon
- 555. *cis*-Hrizantenol
- 556. *trans*-Hrizantenol
- 557. *cis*-Hrizantenil-acetat
- 558. *trans*-Hrizantenil-acetat

559. Hrizantenon

560. Filifolon

6. Biciklični monoterpenoidi karanskog skeletnog tipa

561. δ -2-Karen

562. δ -3-Karen

563. *trans*-2-Karen-4-ol

IV Triciklični monoterpenoidi

564. Triciklen

2C: Seskviterpeni

I Aciklični seskviterpenoidi

1. Aciklični regularni seskviterpenoidi: farnezanski i furanoidni farnezanski seskviterpenoidi

565. Farnezan (sin. 2,6,10-Trimetildodekan)

566. (*Z*)- β -Farnezen

567. (*E*)- β -Farnezen

568. (3*Z*,6*E*)- α -Farnezen

569. (3*E*,6*Z*)- α -Farnezen

570. (3*E*,6*E*)- α -Farnezen

571. (*E*)- β -Farnezen epoksid (sin. 2-(4*E*)-(5,9-Dimetil-1-metilen-4,8-dekadienil)-oksiran)

572. (Z,Z)-2,6-Farnezol

573. (Z,*E*)-2,6-Farnezol

574. (*E*,*Z*)-2,6-Farnezol

575. (*E*,*E*)-2,6-Farnezol

576. 2,3-Dihidrofarnezol

577. (*Z*)-Dihidroapofarnezol

578. Fokienol

579. (*E*)-Dihidroapofarnezal (sin. 2,6,10-Trimetil-5,9-undekadienal)

580. (Z,*E*)-2,6-Farnezal

581. (*E*,*Z*)-2,6-Farnezal

582. (*E*,*E*)-2,6-Farnezal

583. (Z,Z)-2,6-Farnezil-acetat

584. (Z,*E*)-2,6- Farnezil-acetat

585. (*E*,*E*)-2,6-Farnezil-acetat

586. (*Z*)-Nerolidol

587. (*E*)-Nerolidol

588. (*Z*)-Nerolidil-acetat

589. α -Sinensal (sin. (*E*,*E*,*E*)-2,6,10-Trimetil-2,6,9,11-dodekatetraenal)

590. Seskviouzfuran

591. Dendrolazin

2. Aciklični iregularni seskviterpenoidi

592. 2-Metil-5-(1,1,5-trimetil-5-heksenil)furan

593. 3,9-Dimetil-6-izopropil-2*Z*,7*E*,9-dekatrienal

594. (*E*)-Seskvilavandulol

II Monociklični seskviterpenoidi

1. Monociklični seskviterpenoidi bisabolanskog strukturnog tipa

- 595. *cis*- α -Bisabolen
- 596. *trans*- α -Bisabolen
- 597. *epi*- α -Bisabolol
- 598. α -Bisabolol
- 599. α -Bisabolol-oksid B
- 600. β -Bisabolen
- 601. *epi*- β -Bisabolol
- 602. β -Bisabolol
- 603. β -Bisabolenol
- 604. (*Z*)- γ -Bisabolen
- 605. (*E*)- γ -Bisabolen
- 606. α -Zingiberen (sin. Zingiberen)
- 607. *trans*-(*Z*)- α -Bisabolen-epoksid
- 608. Bisabolon
- 609. α -Kurkumen (sin. ar-Kurkumen)
- 610. β -Kurkumen
- 611. γ -Kurkumen
- 612. β -(*Z*)-Kurkumen-12-ol
- 613. ar-Kurkumen-15-al
- 614. γ -Kurkumen-15-al
- 615. ar-Turmerol
- 616. ar-Turmeron
- 617. (*E*)- α -Atlanton
- 618. (*Z*)-Nuciferol
- 619. (*E*)-Nuciferol
- 620. (*Z*)-Nuciferil-2-metilpropanoat
- 621. (*Z*)-Lanceol
- 622. (*Z*)-Lanceil-acetat
- 623. (*E*)-Lanceil-acetat
- 624. β -Seskvifelandren
- 625. *epi*-Bicikloseskvifelandren
- 626. Seskvicineol
- 627. Dehidroseskvincineol
- 628. 7-*epi*-Seskvitujen
- 629. Seskvitujen
- 630. Seskvabisabenin B
- 631. *cis*-Seskvisabinen hidrat
- 632. *trans*-Seskvisabinen hidrat

2. Monociklični seskviterpenoidi germakranskog strukturnog tipa

- 633. Izogermakren D
- 634. Biciklogermakren
- 635. Germakren A
- 636. Germakren B

- 637. Germakren D
- 638. Germakren D-11-ol
- 639. Germakren D-4-ol
- 640. Hedikariol
- 641. 1(10)*E*,5*E*-Germakradien-11-ol
- 642. Germakra-4(15),5,10(14)-trien-1 α -ol
- 643. Izobiciklogermakrenal
- 644. Germakron
- 645. Pregeijeren B

3. Monociklični seskviterpenoidi elemanskog strukturnog tipa

- 646. Bicikloelemen
- 647. α -Elemen
- 648. β -Elemen
- 649. γ -Elemen
- 650. δ -Elemen
- 651. Elemol
- 652. 8- α -11-Elemodiol
- 653. Šiobunol
- 654. 7-Acetoksi-elema-1,3-dien-8-ol
- 655. 8 α -Acetoksielemol
- 656. *cis*- β -Elemenon
- 657. Geijeren

4. Monociklični seskviterpenoidi humulanskog strukturnog tipa

- 658. α -Humulen (sin. α -Kariofilen)
- 659. β -Humulen
- 660. γ -Humulen
- 661. 14-Hidroksi- α -humulen
- 662. Humulen-epoksid I
- 663. Humulen-epoksid II
- 664. Humulen-epoksid III

5. Monociklični seskviterpenoidi kariofilanskog strukturnog tipa

- 665. (*Z*)-Kariofilen (sin. Izokariofilen)
- 666. 9-*epi*-(*E*)-Kariofilen (sin. 2-*epi*-(*E*)- β -Kariofilen)
- 667. 9-*epi*-Izokariofilen
- 668. β -Kariofilen
- 669. Kariofil-6(7)-en-3-ol
- 670. Kariofil-7(8)-en-6-ol
- 671. (*Z*)-Kariofil-7-en-14-ol
- 672. 14-Hidroksi-9-*epi*-(*E*)-kariofilen
- 673. Kariofila-3(15),7(8)-dien-6-ol
- 674. Kariofila-3(15),7(14)-dien-6-ol
- 675. 12-*nor*-Kariofil-5-en-2-on
- 676. Izokariofilen-oksid
- 677. Kariofilen-oksid
- 678. neo-Kloven

6. Biciklični seskviterpenoidi eudezmanskog strukturnog tipa

- 679. 7-*epi*- α -Selinan
- 680. α -Selinan
- 681. β -Selinan
- 682. γ -Selinan (sin. Eudezma-4(14),7(11)-dien)
- 683. δ -Selinan
- 684. Selina-3,7(11)-dien
- 685. Selina-4,11-dien
- 686. Selina-5,11-dien
- 687. Selina-3,11-dien-6- α -ol
- 688. Selina-11-en-4 α -ol
- 689. α -Kostol
- 690. γ -Kostol
- 691. 7-*epi*- α -Eudezmol
- 692. α -Eudezmol
- 693. β -Eudezmol
- 694. 10-*epi*- γ -Eudezmol
- 695. γ -Eudezmol
- 696. Eudezma-7(11)-en-4-ol
- 697. Rozifoliol
- 698. Intermedeol (sin. Eudezm-11-en-4-ol)
- 699. *epi*-Torilenol
- 700. Torilenol
- 701. Junenol
- 702. β -Dihidroagarofuran (sin. *cis*-Dihidroagarofuran; β -*trans*-Gvajen)
- 703. Eudezma-4(15),7-dien-1 β -ol
- 704. α -Eudezmil-acetat
- 705. Eudezm-11-en-4- α ,6- α -diol
- 706. *cis*-Eudezm-4(15)-en-1-on
- 707. Kriptomeridiol
- 708. α -Ciperon
- 709. Korimblon
- 710. Izoalantolakton
- 711. Alantolakton
- 712. Geosmin

7. Biciklični seskviterpenoidi eremofilanskog strukturnog tipa

- 713. Valencen
- 714. Eremofilen
- 715. β -Vetivenen
- 716. Eremoligenol
- 717. Valerianol
- 718. Dihidrokaranon
- 719. 4,5-di-*epi*-Aristolohen
- 720. Aristolohen

8. Seskviterpenoidi išvaranskog, spirovetivanskog i valeranskog strukturnog tipa

- 721. Išvaran

- 722. Agarospirol
- 723. Hinesol
- 724. Valeronon

9. Seskviterpenoidi aristolanskog strukturnog tipa

- 725. β -Gurjunen (sin. Kalaren)
- 726. Aristolen
- 727. Aristola-1(10)-8-dien

10. Seskviterpenoidi akoranskog strukturnog tipa

- 728. Italicen
- 729. 10-*epi*-Italicen-eter
- 730. Italicen-eter
- 731. β -Akoradien
- 732. β -Alasken
- 733. α -Akorenol
- 734. Akorenon B

11. Seskviterpenoidi hamigranskog strukturnog tipa

- 735. β -Hamigren

12. Seskviterpenoidi bergamotanskog i santalanskog strukturnog tipa

- 736. *cis*- α -Bergamoten
- 737. *trans*- α -Bergamoten
- 738. *trans*- β -Bergamoten
- 739. (Z)-*trans*- α -Bergamotol
- 740. (Z)-*trans*- α -Bergamotil-acetat
- 741. *epi*- β -Santalen
- 742. β -Santalen
- 743. (Z)- α -Santalol
- 744. (Z)- α -Santalil-acetat
- 745. β -Santalol

13. Seskviterpenoidi kedranskog strukturnog tipa

- 746. α -Kedren
- 747. β -Kedren
- 748. β -Funebren
- 749. *epi*- α -Kedrol
- 750. α -Kedrol
- 751. α -Kedren-epoksid
- 752. β -Biotol (sin. Kedr-8(15)-en-4 β -ol)
- 753. 8-Kedren-13-ol
- 754. 5-Izo-kedranol

14. Seskviterpenoidi kuparanskog, lauranskog i zizanskog strukturnog tipa

- 755. Kuparen
- 756. *epi*-Lauren
- 757. Kušimol

15. Seskviterpenoidi drimanskog strukturnog tipa

- 758. Drima-7,9(11)-dien
- 759. *cis*- α -Ambrinol
- 760. *trans*- α -Ambrinol

16. Seskviterpenoidi tujopsanskog strukturnog tipa

- 761. *cis*-Tujopsen (sin. Vidren)
- 762. Vidrol
- 763. Majuron
- 764. *cis*-Dihidromajuron

17. Seskviterpenoidi tujopsanskog strukturnog tipa

- 765. Ciklosativen
- 766. Sativen
- 767. Kopaborneol

18. Seskviterpenoidi kadinanskog strukturnog tipa

18.1. Kadinani

- 768. Zonaren
- 769. α -Kadinen
- 770. γ -Kadinen
- 771. δ -Kadinen
- 772. Kadina-1(6),4-dien
- 773. *trans*-Kadina-1,4-dien
- 774. (Z)-Kadin-4-en-7-ol
- 775. Kadina-1(10),4-dien-8 α -ol
- 776. Kadina-1(10),4-dien-14-ol (sin. 14-Hidroksi- δ -kadinan)
- 777. α -Kadinol
- 778. δ -Kadinol
- 779. τ -Kadinol (sin. *epi*- α -Kadinol)
- 780. 1,8-Oksido-kadin-4-en

- 781. Kušinol
- 782. Kušinil-acetat
- 783. 10-Hidroksi-4-kadinan-3-on
- 784. Kubenol
- 785. 1-*epi*-Kubenol
- 786. 6-*epi*-Kubenol
- 787. 1,10-di-*epi*-Kubenol

18.2. Muurolani

- 788. α -Muurolen
- 789. γ -Muurolen

- 790. *cis*-Muurola-3,5-dien
- 791. *cis*- Muurola-4(14),5-dien
- 792. Muurola-4,11-dien
- 793. *cis*-Muurol-5-en-4 α -ol
- 794. *cis*-Muurol-5-en-4 β -ol
- 795. Muurola-4,9-dien-15-ol
- 796. Muurola-4,10(14)-dien-1 β -ol
- 797. 14-Hidroksi- α -muurolen
- 798. *epi*- α -Murrolol (sin. τ -Muurolol)
- 799. α -Muurolol (sin. Toreiol)
- 800. α -Muurolen-15-al
- 801. *cis*-14-nor-Muurol-5-en-4-on

18.3. Amorfani

- 802. α -Amorfen
- 803. γ -Amorfen
- 804. δ -Amorfen
- 805. Amorfa-4,9-dien-2-ol
- 806. 2 α -Acetoksiamorfa-4,7(11)-dien

18.4. Kalameneni i korokalani

- 807. *cis*-Kalamenen
- 808. *trans*-Kalamenen
- 809. *cis*-Kalamenen-10-ol
- 810. *trans*-Kalamenen-10-ol
- 811. 10,11-Epoksi-kalamenen
- 812. 15-nor-Kalamenen-10-on
- 813. α -Kalakoren
- 814. β -Kalakoren
- 815. α -Korokalen
- 816. Kadalen

19. Seskviterpenoidi oplopanskog strukturnog tipa

- 817. β -Oplopenon
- 818. Oplopanon

20. Seskviterpenoidi kopaanskog strukturnog tipa

- 819. α -llangen
- 820. β -llangen
- 821. α -Kopaen
- 822. β -Kopaen
- 823. α -Kopaen-4-ol
- 824. α -Kopaen-11-ol
- 825. *cis*- α -Kopaen-8-ol
- 826. β -Kopaen-4- α -ol
- 827. Mustakon
- 828. *nor*-Koopanon

21. Seskviterpenoidi gvajanskog strukturnog tipa

- 829. α -Gvajen

- 830. *cis*- β -Gvajen
- 831. *trans*- β -Gvajen
- 832. Gvajazulen
- 833. 1,4-Dimetilazulen
- 834. Hamazulen
- 835. 3,7-Gvajadien
- 836. γ -Gurjunen (sin. 5,11-Gvaiadien)
- 837. α -Bulnezen
- 838. α -Gvajol
- 839. 5-Gvajen-11-ol
- 840. *cis*-Gvaja-3,9-dien-11-ol
- 841. Gvaja-6,10(14)-dien-4 β -ol
- 842. Gvaja-3,10(14)-dien-11-ol
- 843. Alismol
- 844. Bulnezol
- 845. Ligul-oksid
- 846. Kesan

22. Seskviterpenoidi aromadendranskog strukturnog tipa

- 847. Izoleden
- 848. Leden (sin. Viridifloren)
- 849. Ledol
- 850. α -Gurjunen
- 851. Aromadendren
- 852. *allo*-Aromadendren
- 853. *allo*-Aromadendren-epoksid
- 854. Palustrol
- 855. Ciklokolorenon
- 856. Spatulenol
- 857. Izospatulenol
- 858. Viridiflorol
- 859. *epi*-Globulol
- 860. Globulol

23. Seskviterpenoidi kubebanskog strukturnog tipa

- 861. α -Kubeben
- 862. β - Kubeben
- 863. *epi*-Kubebol
- 864. Kubebol
- 865. 10-*epi*-Kubebol
- 866. Kubeban-11-ol

24. Seskviterpenoidi pačulanskog, daukanskog, izodaukanskog (salviolanskog) i valerenanskog strukturnog tipa

- 867. Ciperen
- 868. Ciperotundon
- 869. Daucen
- 870. Karotol

- 871. 1,5-Epoksi-salvia-4(14)-en
- 872. Salvia-4(14)-en-1-on
- 873. Salvia-4(14),5-dien-1 β -ol
- 874. Mint-sulfid

25. Seskviterpenoidi burbonanskog strukturnog tipa

- 875. β -Burbonen
- 876. 1,5-di-*epi*- β -Burbonen
- 877. 1-*endo*-Burbonanol
- 878. 11-*nor*-1-Burbonanon
- 879. 15-*nor*-4-Burbonanon

26. Seskviterpenoidi himahalanskog strukturnog tipa

- 880. α -Himahalen
- 881. β -Himahalen
- 882. γ -Himahalen
- 883. Himahala-2,4-dien
- 884. α -Dehidro-himahalen

27. Seskviterpenoidi longipinanskog, longibornanskog i longifolanskog strukturnog tipa

- 885. Longiborneol
- 886. Didehidrocikloizolongifolen
- 887. Izolongifolen
- 888. Longifolen
- 889. *cis*-Izolongifolanon
- 890. *trans*-Izolongifolanon
- 891. α -Longipinen
- 892. β -Longipinen
- 893. *epi*-Longipinanol
- 894. Longipinanol
- 895. Vulgaron A
- 896. Vulgaron B

28. Seskviterpenoidi trikvinanskog i petasitanskog strukturnog tipa

- 897. Silfin-1-en
- 898. Silfiperfol-5-en
- 899. Silfiperfol-6-en
- 900. 7- α -Silfiperfol-5-en
- 901. 7-*epi*-Silfiperfol-5-en
- 902. Silfiperfol-4,7(14)-dien
- 903. Silfiperfolan-7 β -ol
- 904. Silfiperfolan-6 β -ol
- 905. Silfiperfol-6-en-5-on
- 906. Presilfiperfol-7-en
- 907. Modhefen (sin. Modhef-2-en)
- 908. Modhefen-8 β -ol
- 909. Prenopsan-8-ol

- 910. Petibren
- 911. β -Izokomen
- 912. α -Izokomen
- 913. Kameroonian-7 α -ol
- 914. Alben
- 915. Petaziten

29. Seskviterpenoidi humbertanskog strukturnog tipa

- 916. Izohumberciol D

2D: Diterpeni

I Aciklični diterpenoidi

1. Diterpenoidi fitanskog strukturnog tipa

- 917. (*E,Z*)-Geranil-linalool
- 918. (*E,E*)-Geranil-linalool
- 919. 3-Metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)-furan
- 920. Neofitadien, izomer I, II, III
- 921. Izofitol
- 922. (*Z*)-Fitol
- 923. (*E*)-Fitol
- 924. (*E*)-Fitil-formijat
- 925. (*E*)-Fitil-acetat

II Ciklični diterpenoidi

1. Diterpenoidi cembranskog strukturnog tipa

- 926. (3 Z)-Cembren A
- 927. Neocembren
- 928. Cembren C
- 929. Cembren (sin. Tunbergen)
- 930. Tunbergol (sin. Cembra-2,7,11-trien-4-ol)

2. Diterpenoidi labdanskog strukturnog tipa

- 931. (*E*)-Labda-7,12,14-trien
- 932. Sklaren (sin. Labda-8(20),13(16),14-trien)
- 933. Biformen (sin. Labda-8(20),12,14-trien)
- 934. Abienol (sin. Labda-12,14-dien-8-ol)
- 935. Kleroda-3(4),14(15)-dien-13-ol (sin. 5,9-Dimetil-7,19-dinor-8 β H-labda-3,14-dien-13-ol)
- 936. 13-epi-Manool (sin. (13S)-Labda-8(20),14-dien-13-ol)
- 937. Manool (sin. (13R)- Labda-8(20),14-dien-13-ol)
- 938. Manoil-oksid
- 939. 13-epi-Manoil-oksid
- 940. 3 β -Hidroksi-13-epi-manoil-oksid
- 941. 2-Keto-manoil-oksid
- 942. 3 β -Acetoksi-13-epi-manoil-oksid

- 943. 7 α -Hidroksimanol
- 944. Lariksol (sin. Labda-8(20),14-dien-6 α ,13-diol)
- 945. Labd-13-en-8,15-diol
- 946. Sklareol (sin. Labd-14-en-8,13-diol)
- 947. Ambroksid

3. Diterpenoidi pimaranskog strukturnog tipa

- 948. Izopimara-7,15-dien
- 949. Izopimara-8(9),15-dien
- 950. Izopimara-9(11),15-dien
- 951. Pimara-8(9),15-dien
- 952. *ent*-Pimara-8(14),15-dien
- 953. Sandarakopimara-8(14),15-dien
- 954. Rimuen
- 955. Dolabradien
- 956. Sandarakopimaradien-3 β -ol
- 957. Izopimarol

4. Diterpenoidi abietanskog strukturnog tipa

- 958. Abietadien (sin. Abieta-7,13-dien)
- 959. Abietatrien (sin. ar-Abietatrien; Dehidroabietan; Podokarpa-8,11,13-trien; Abieta-8,11,13-trien)
- 960. 4-*epi*-Dehidroabietol (sin. Podokarpa-8,11,13-trien-16-ol)
- 961. *cis*-Feruginol
- 962. *trans*-Feruginol
- 963. *cis*-Totarol
- 964. Dehidroabietal (sin. Podokarpa-8,11,13-trien-15-al)
- 965. Abietal
- 966. Abieta-7,13-dien-3-on
- 967. Abieta-8,11,13-trien-7-on
- 968. Neoabietinska kiselina

5. Diterpenoidi kauranskog strukturnog tipa

- 969. Kaur-16-en (sin. 16-Kauren)
- 970. Kaur-15-ene (sin. Izokauren)

6. Diterpenoidi neklasifikovanog strukturnog tipa

- 971. Geranil-p-cimen
- 972. Geranil- α -terpinen

2E: Triterpenoidi

- 972_a Skvalen

2F: Karotenoidi

- 973. Metil-2-cikloheksen-1-on
- 974. 4-Metil-2-heptanon

- 975. 6-Metil-5-hepten-2-ol
- 976. 6-Metil-5-heptenal
- 977. 6-Metil-5-hepten-2-on
- 978. 6-Metil-3,5-heptadien-2-on
- 979. Izoforon
- 980. 4-Ketoizoforon
- 981. β -Ciklocitral
- 982. Safranal
- 983. Teaspiran A
- 984. Teaspiran B
- 985. Dihidroedulan
- 986. (*E*)- α -Damascenon
- 987. (*Z*)- β -Damascenon
- 988. (*E*)- β -Damascenon
- 989. (*E*)- β -Damaskon
- 990. (*E*)- β -Jonon
- 991. α -Jonen (sin. 1,1,6-Trimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftalen)
- 992. α -Jonon
- 993. Dihidro- α -jonon
- 994. Metil- α -jonon
- 995. 2,3-Dehidro- α -jonol
- 996. (*E*)-5,6-Epoksi- β -jonon
- 997. 3-Okso- β -jonon
- 998. (*E*)-4-Okso- β -jonon
- 999. Megastigmatrienon
- 1000. Geranilaceton
- 1001. Nerilaceton
- 1002. Dihidroaktinidiolid
- 1003. Heksahidrofarnezilaceton (sin. 6,10,14-Trimetil-2-pentadekanon)
- 1004. (*E,E*)-5,9-Farnezilaceton

Prilog 3

Isparljivi metaboliti izvedeni iz šikiminske kiseline: fenil-propanoidi i biosintetski srodna isparljiva jedinjenja

3A: C₆ isparljivi metaboliti

- 1005. Fenol
- 1006. o-Gvajakol
- 1007. Metilgvaiakol (sin. Veratrol)
- 1008. 1,4-Dimetoksibzen

3B: C₆C₁ isparljivi metaboliti

- 1009. Benzil-alkohol
- 1010. Benzaldehid
- 1011. o-Metilanizol
- 1012. p-Metilanizol
- 1013. Salicilaldehid

- 1014. p-Anisaldehid
- 1015. 2-Hidroksi-p-anisaldehid
- 1016. Metil-salicilat
- 1017. Benzil-acetat
- 1018. Benzil-pentanoat
- 1019. Benzil-tiglat
- 1020. Benzil-benzoat
- 1021. Benzil-salicilat
- 1022. Metil-3-metilbenzoat
- 1023. (Z)-3-Hekseni-benzoat
- 1024. Oktil-benzoat
- 1025. 2-Oktil-benzoat
- 1026. Nonil-benzoat
- 1027. 2-Nonil-benzoat
- 1028. Feniletil-salicilat
- 1029. Metil-antranilat

3C: C₆C₂ isparljivi metaboliti

- 1030. Etilbenzen
- 1031. 1-Fenil-1-etanol
- 1032. 2-Fenil-1-etanol
- 1033. Fenilacetaldehid (sin. Benzenacetaldehid)
- 1034. Acetofenon
- 1035. 2-Hidroksiacetofenon
- 1036. p-Metoksiacetofenon (sin. Acetanizol; Linarodin)
- 1037. Fenilacetatna kiselina
- 1038. Fenilacetonitril
- 1039. Stiren
- 1040. p-Metoksistiren
- 1041. p-Vinilgvaikol
- 1042. Metil-p-anizat
- 1043. Etil-fenilacetat
- 1044. Kumaran (sin. 2,3-Dihidrobenzofuran)
- 1045. 2-Feniletil-acetat
- 1046. 2-Feniletil-propanoat
- 1047. 2-Feniletil-2-metilbutanoat
- 1048. 2-Feniletil-oktanoat
- 1049. Benzofenon
- 1050. Indol

3D: C₆C₃ isparljivi metaboliti

- 1051. *n*-Propilbenzen
- 1052. 2-Propenilbenzen (sin. Alilbenzen)
- 1053. 2-Alil-4-metilfenol
- 1054. 3-Alil-6-metoksifenol
- 1055. Havikol
- 1056. Estragol (sin. Metilhavikol)
- 1057. Eugenol
- 1058. Metileugenol

- 1059. Elemicin
- 1060. 1-Alil-2,3,4,5-tetrametoksibenzen
- 1061. 2-Fenil-2-butenal
- 1062. (*E*)-Cinamilaldehid
- 1063. 4-Metoksicinamaldehid
- 1064. α -Heksil cinamaldehid
- 1065. (*E*)-Anetol
- 1066. (*E*)-Metyl izoeugenol
- 1067. Dihidroeugenil-acetat
- 1068. (*E*)-Cinamil-acetat
- 1069. (*Z*)-Cinamil-alkohol
- 1070. Metil-cinamat
- 1071. (*Z*)-Izoeugenil-acetat
- 1072. Fenilpropil-butanoat
- 1073. Safrol
- 1074. Miristicin
- 1075. Dil apiol
- 1076. Apiol
- 1077. Izomiristicin
- 1078. (*E*)-Izodilapiol
- 1079. 2-Metilbenzofuran
- 1080. Kumarin (sin. 2*H*-1-Benzopiran-2-on)
- 1081. Izobergapten
- 1082. Bergapten
- 1083. Ostol

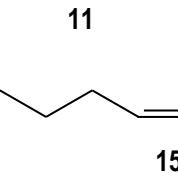
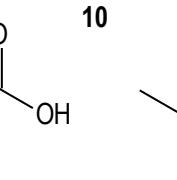
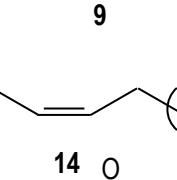
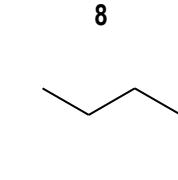
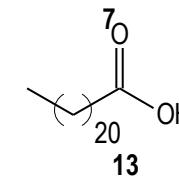
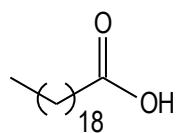
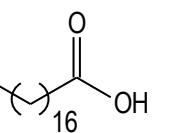
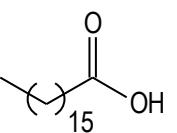
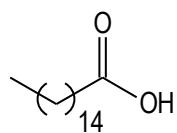
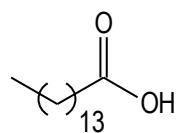
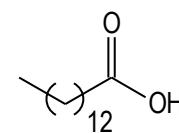
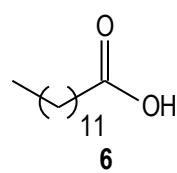
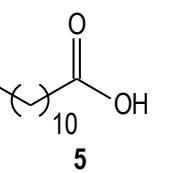
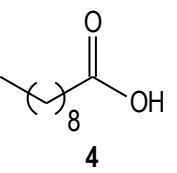
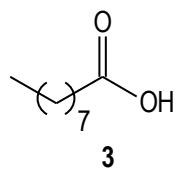
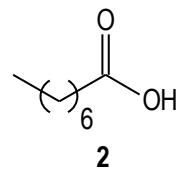
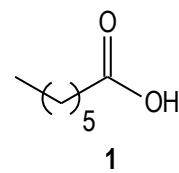
Prilog 4

Neklasifikovani isparljivi metaboliti nastali delovanjem enzima, Majlardovi proizvodi, jedinjenja antropogenog porekla, kontaminanti i dr.

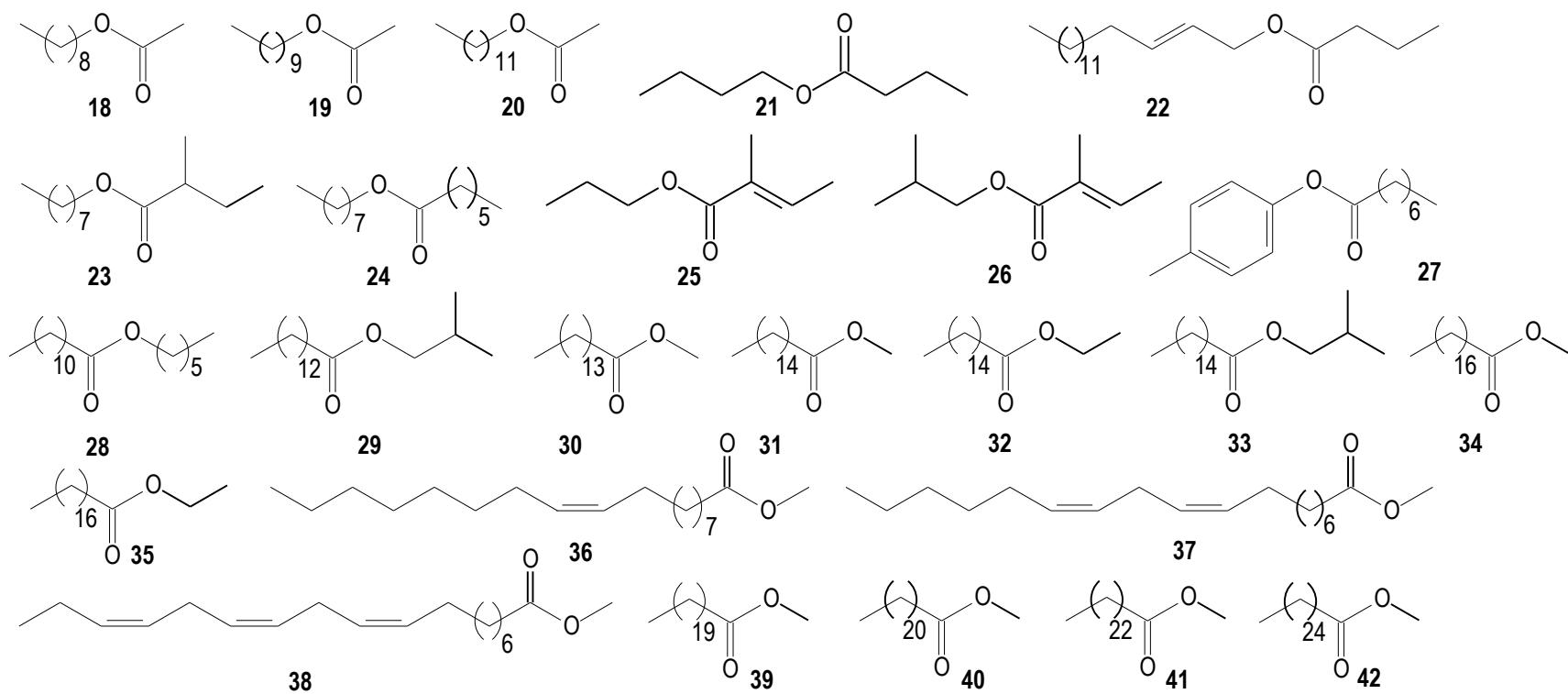
- 1084. 4-Metil-3-penten-2-on (sin. Mezitil-oksid)
- 1085. 4-Hidroksi-4-metil-2-pantanon (sin. Diaceton-alkohol)
- 1086. 2,4-Pentadion (sin. Acetilaceton)
- 1087. Dietildisulfid
- 1088. 3-Metiltiopropanal
- 1089. 1,3-Ditiolan
- 1090. 2-Heksiltiofen
- 1091. 2-Formil-5-metiltiofen
- 1092. 2,5-Tiofendikarbaldehid
- 1093. Metildibenzotiofen
- 1094. Etildibenzotiofen
- 1095. 2-Acetil-tiazol
- 1096. Benzotiazol
- 1097. 3-Metilcikloheksanon
- 1098. Mezitilen
- 1099. Pentametlibenzen
- 1100. o-Toluenaldehid
- 1101. m-Toluenaldehid

- 1102. p-Toluenaldehid
- 1103. 2,4-Dimetilbenzaldehid
- 1104. p-Metilacetofenon
- 1105. o-Krezol
- 1106. p-Krezol
- 1107. 3,5-Dimetilfenol
- 1108. Dibenzofuran
- 1109. Naftalen
- 1110. 1-Metilnaftalen
- 1111. 2-Metilnaftalen
- 1112. 1,3-Dimetilnaftalen
- 1113. 1-Metoksinaftalen
- 1114. Antracen
- 1115. 2-Metilantracen
- 1116. Fenantron
- 1117. 3,6-Dimetilfenantron
- 1118. Piren
- 1119. Nitrobenzen
- 1120. Piridin
- 1121. 2,4-Dimetilpirimidin
- 1122. 2,5-Dimetilpiridin
- 1123. 2,4,6-Trimetilpiridin
- 1124. 2-Etil-3-metilpirazin
- 1125. 6-Metil-6-(3-metilfenil)-heptan-2-on

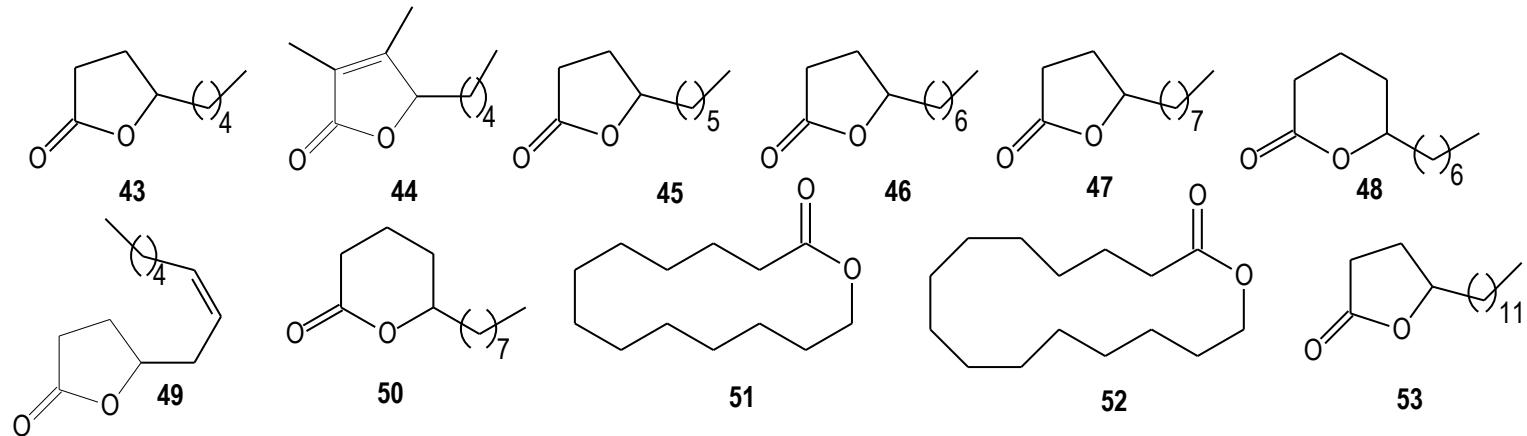
Prilog 1A



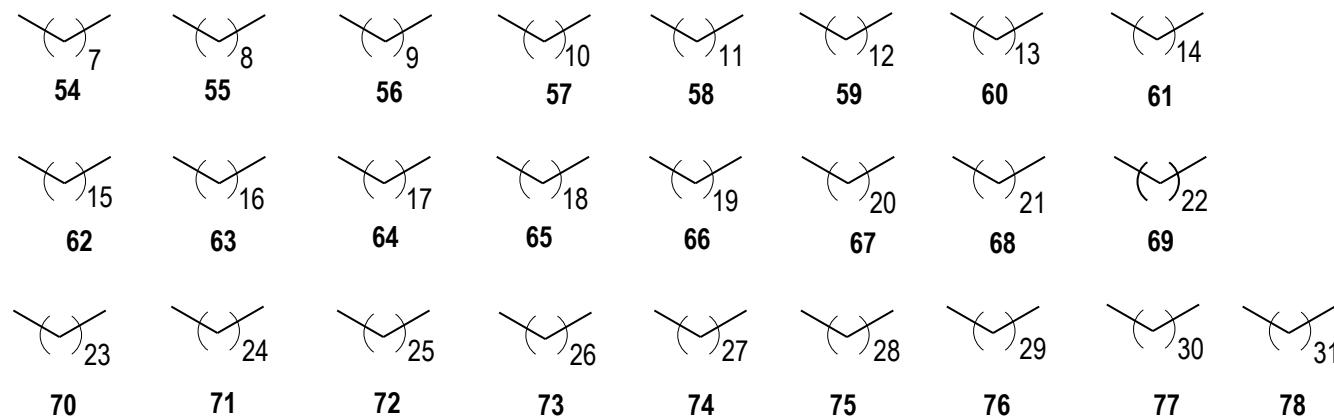
Prilog 1B



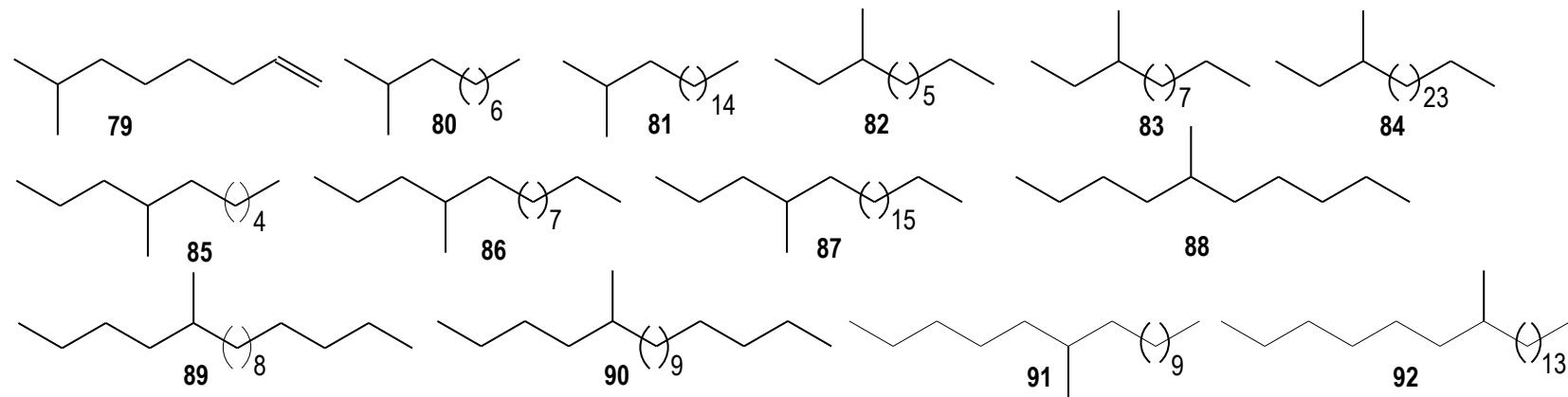
Prilog 1C



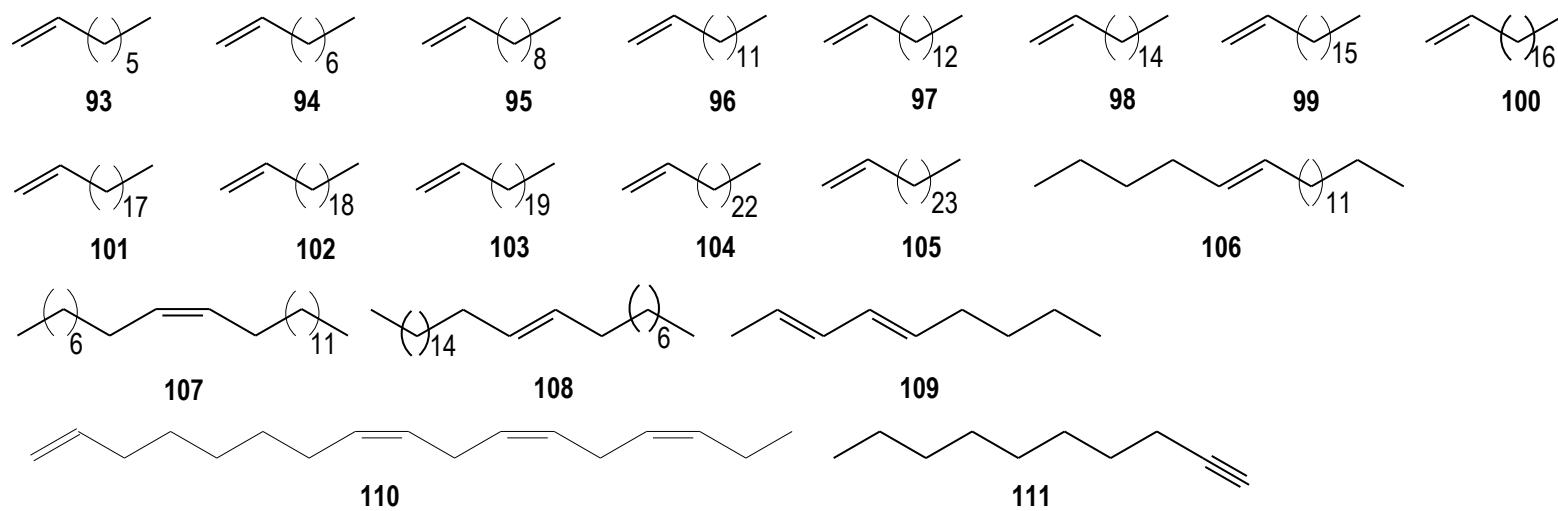
Prilog 1D



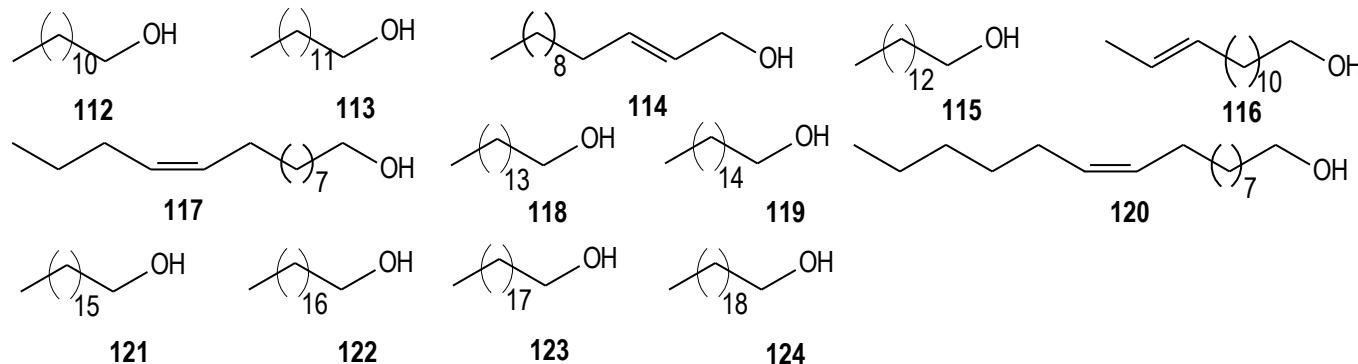
Prilog 1E



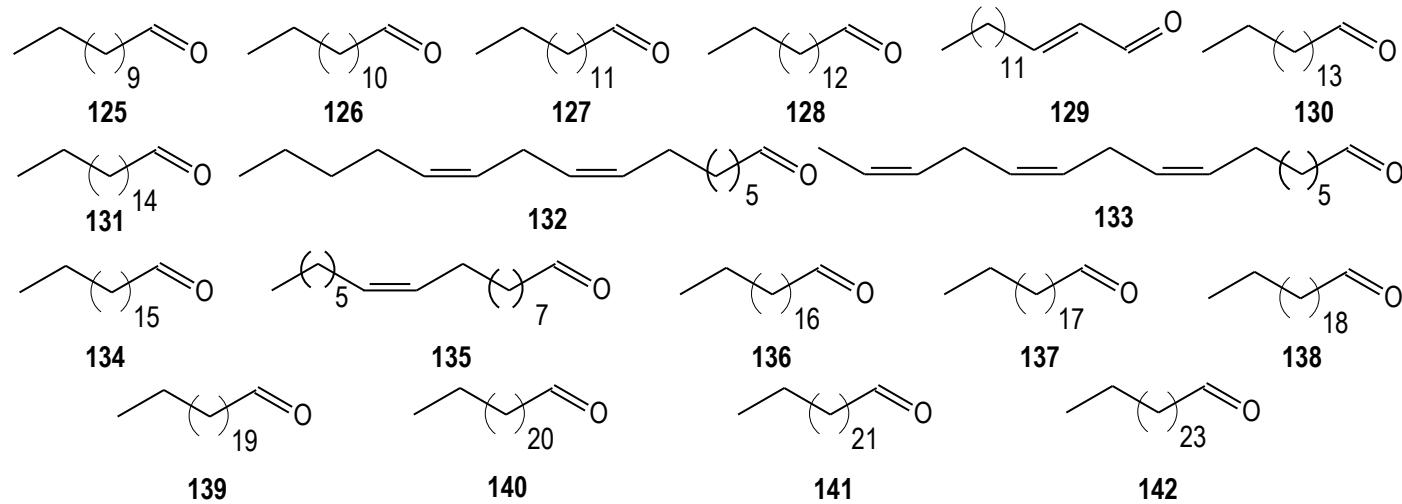
Prilog 1F



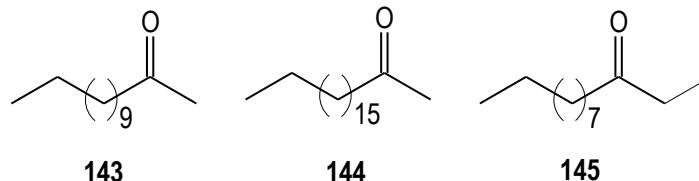
Prilog 1G



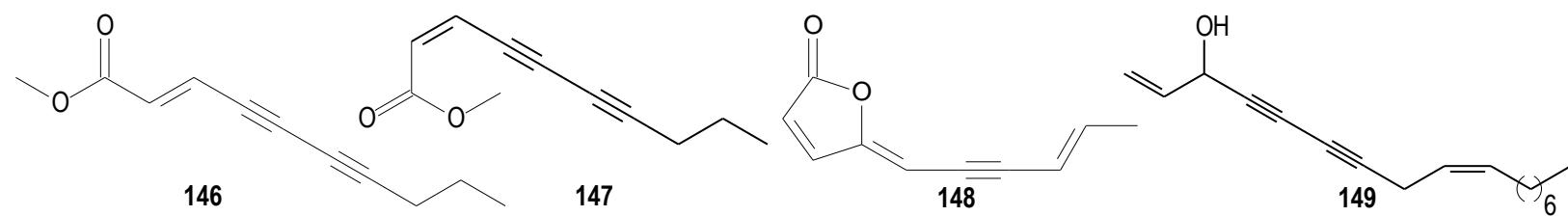
Prilog 1H



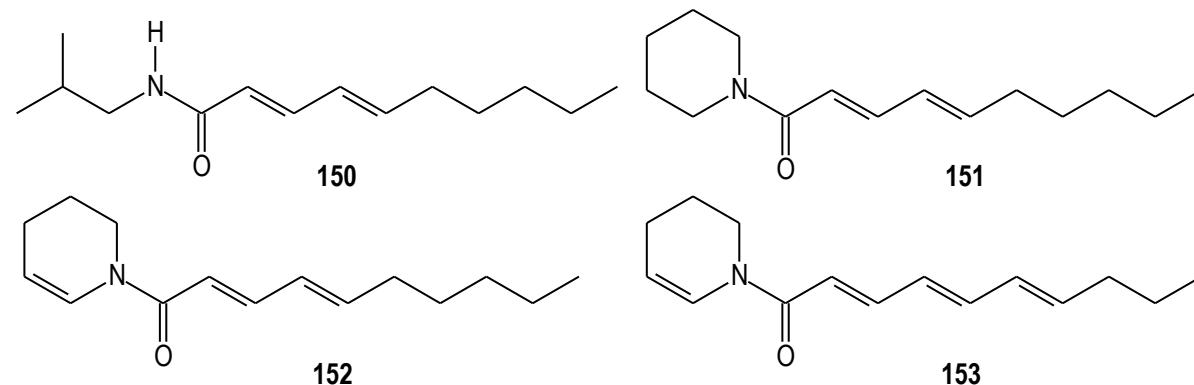
Prilog 1I



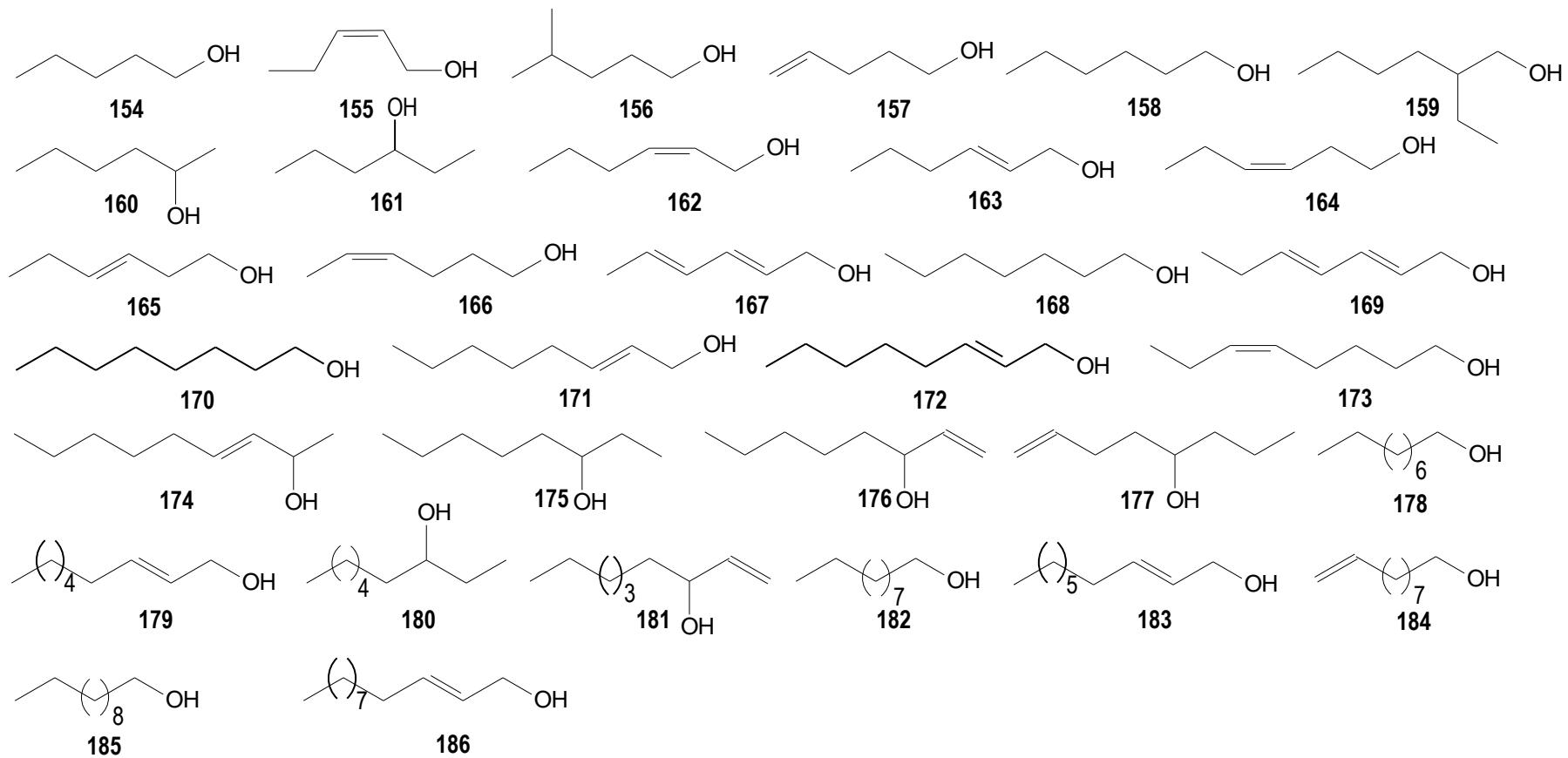
Prilog 1J



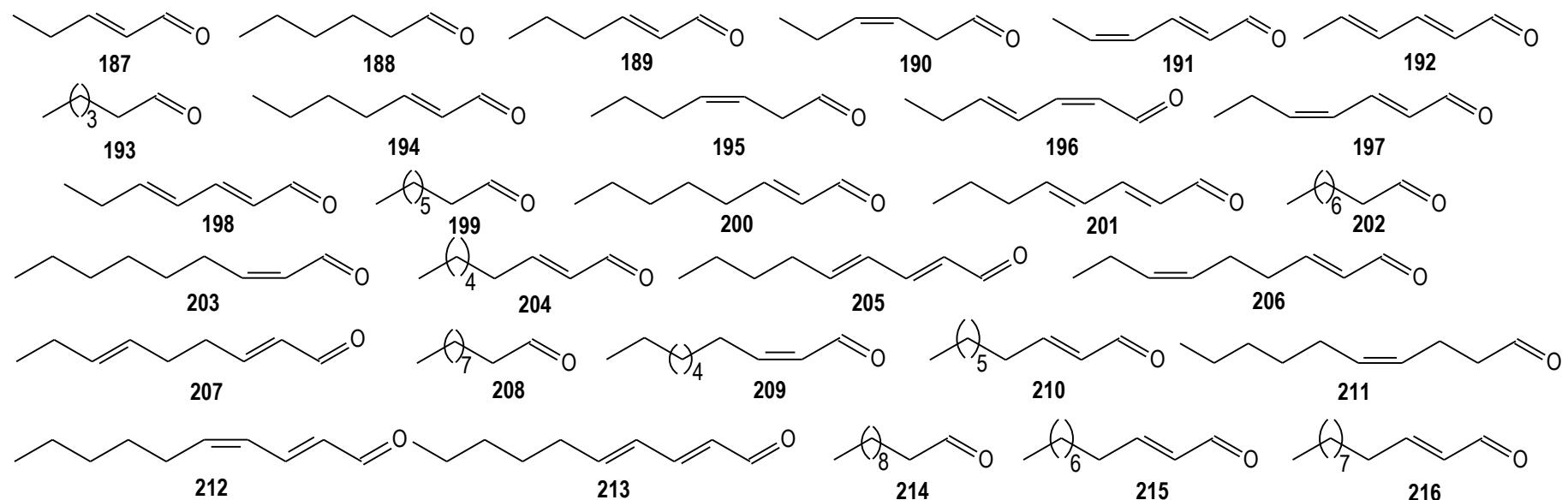
Prilog 1K



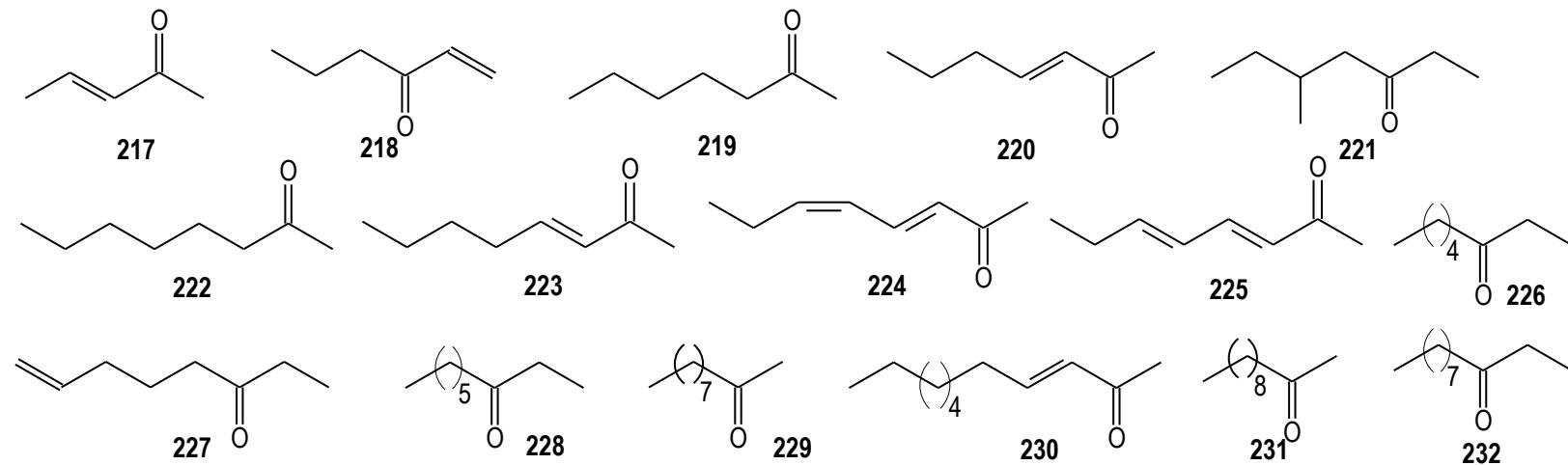
Prilog 1L₁



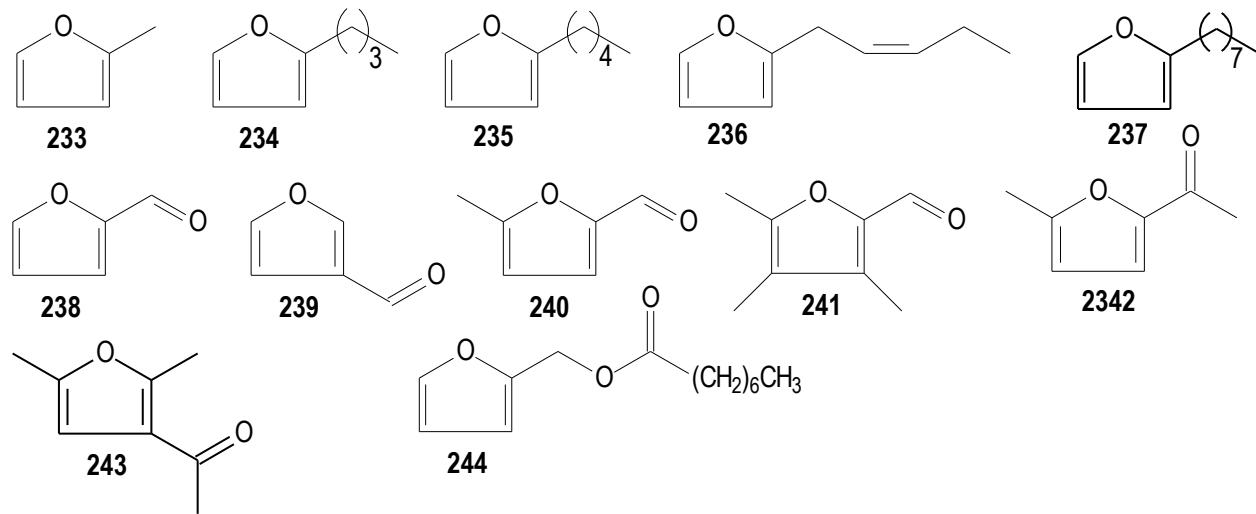
Prilog 1L₂



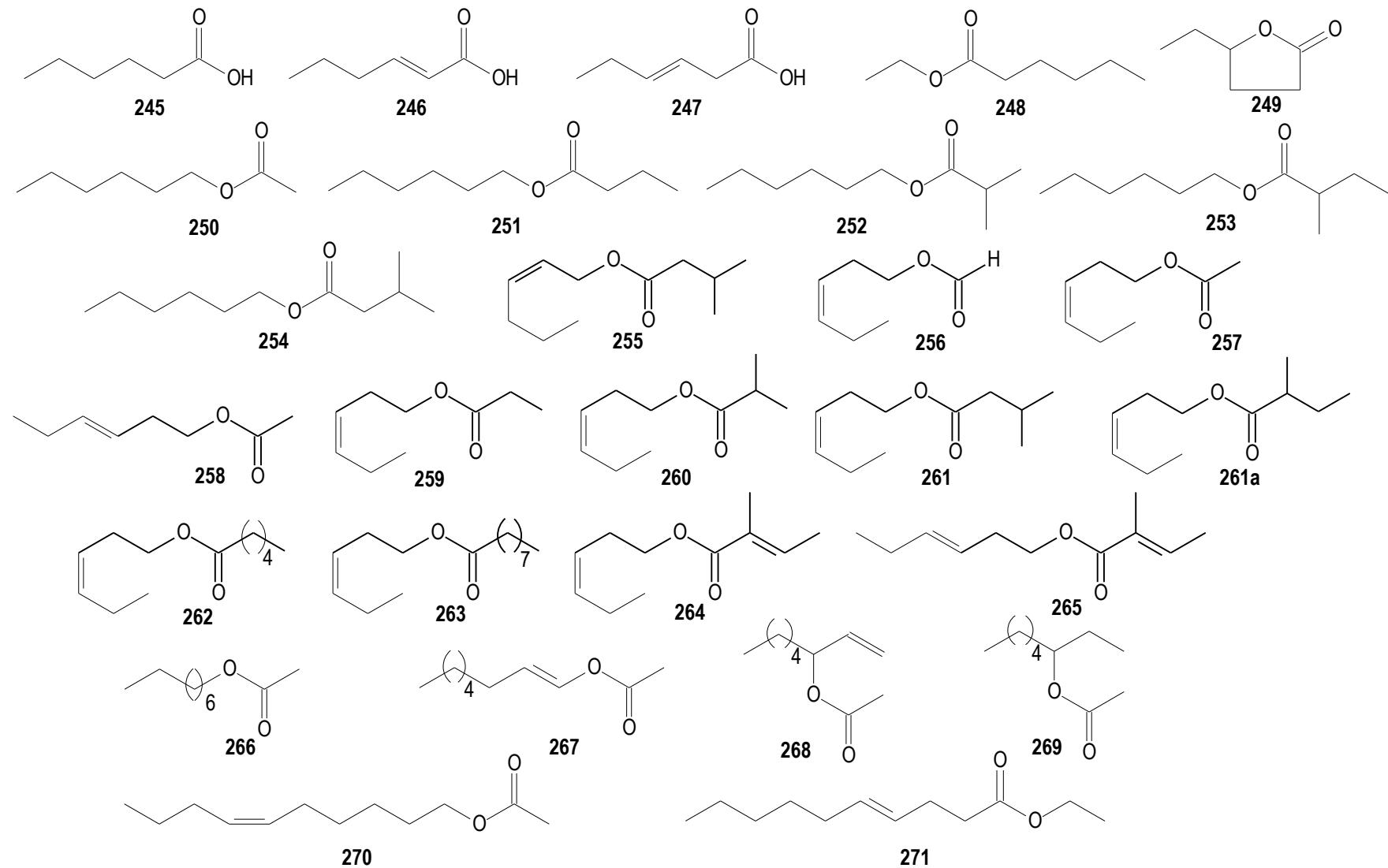
Prilog 1L₃



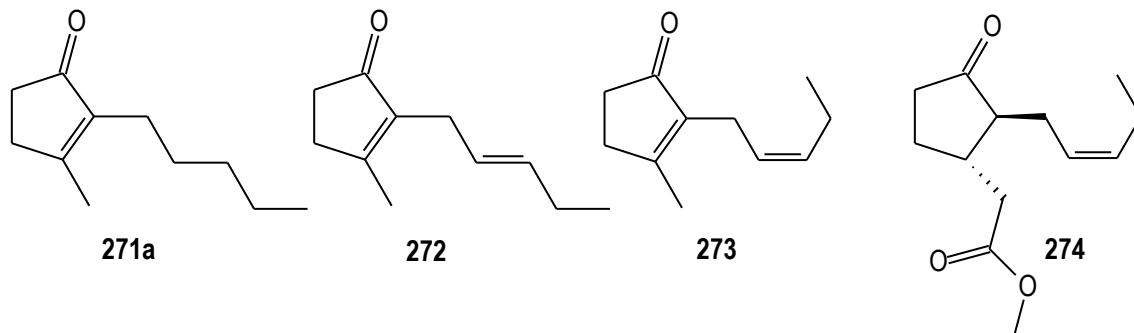
Prilog 1L₄



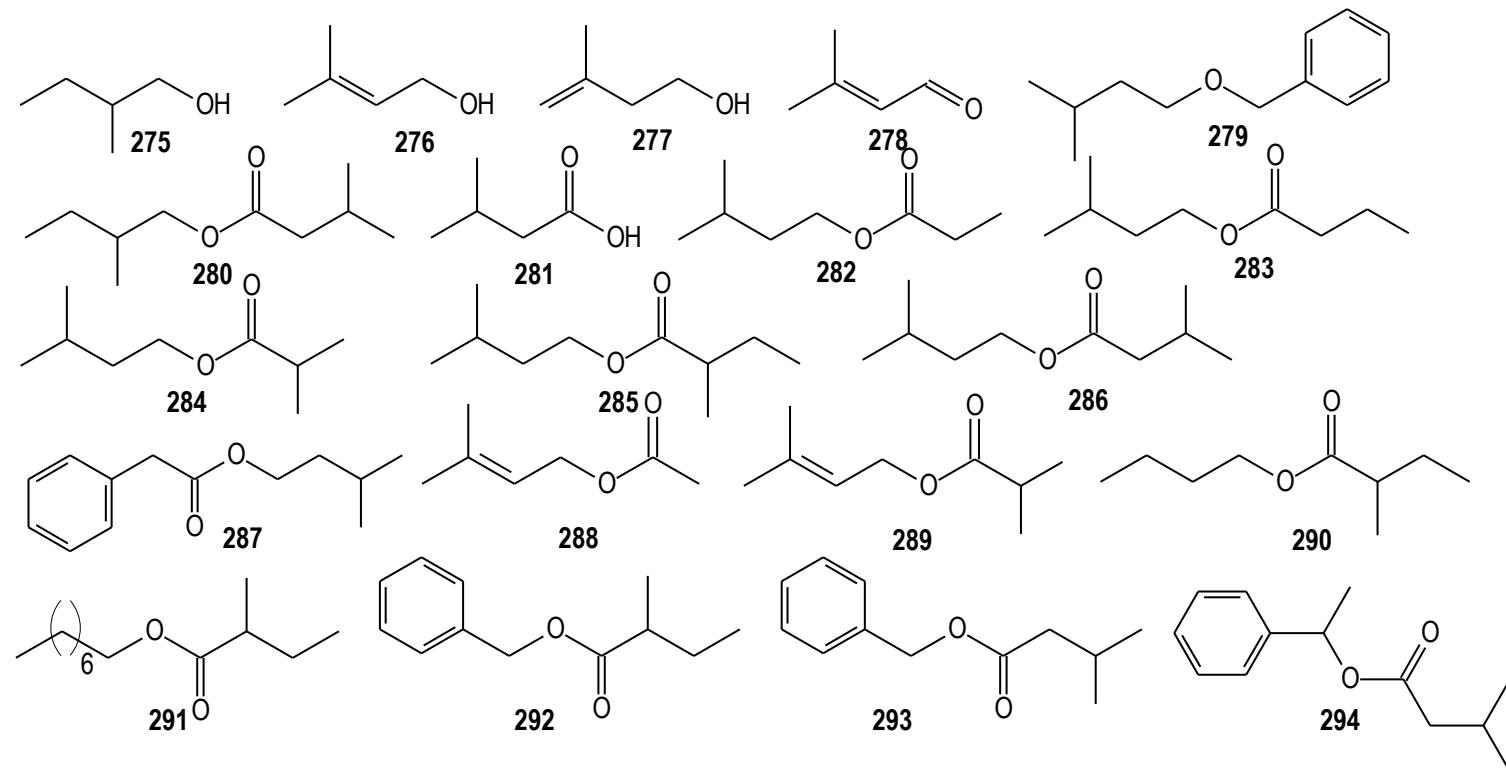
Prilog 1L₅



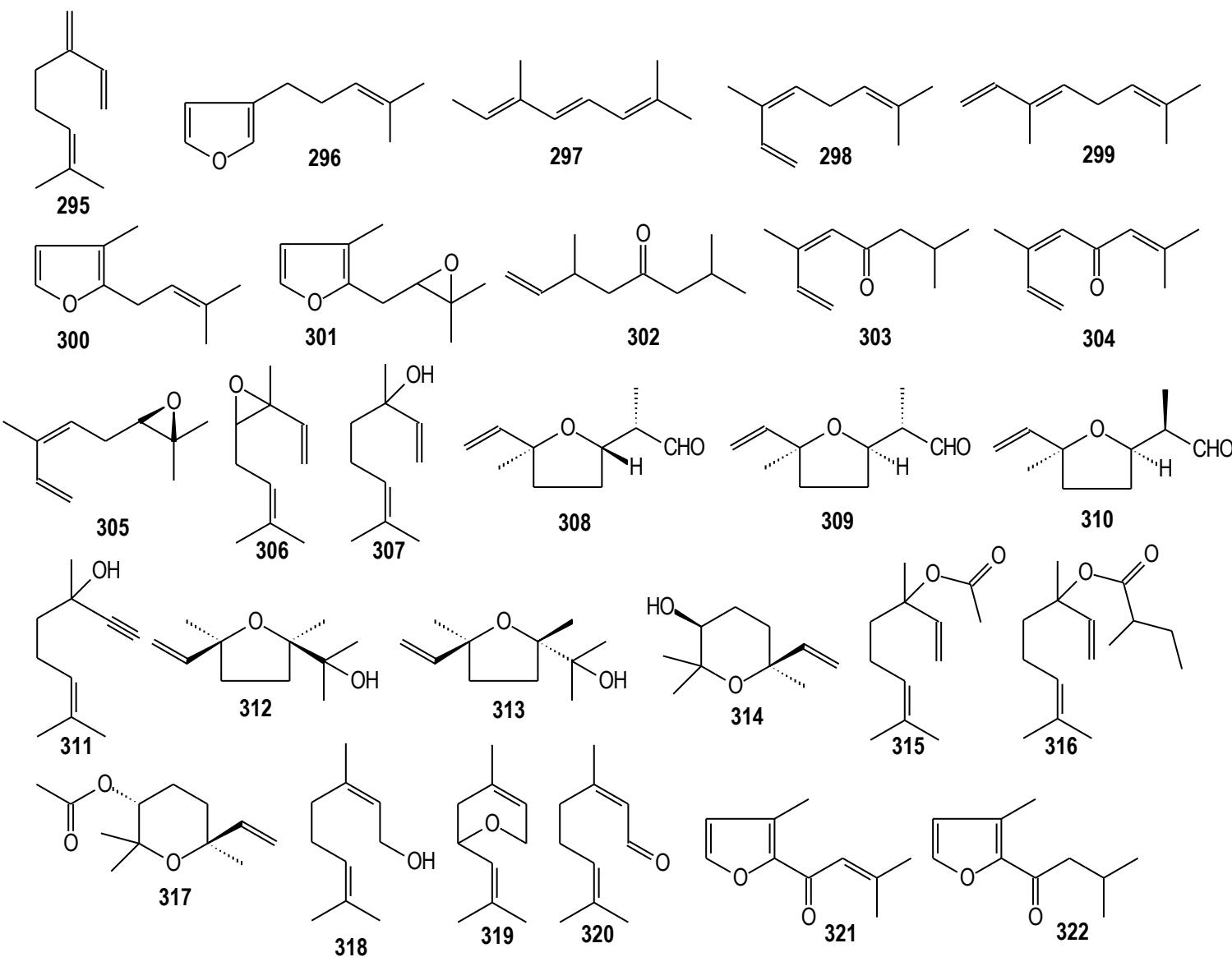
Prilog 1L₆

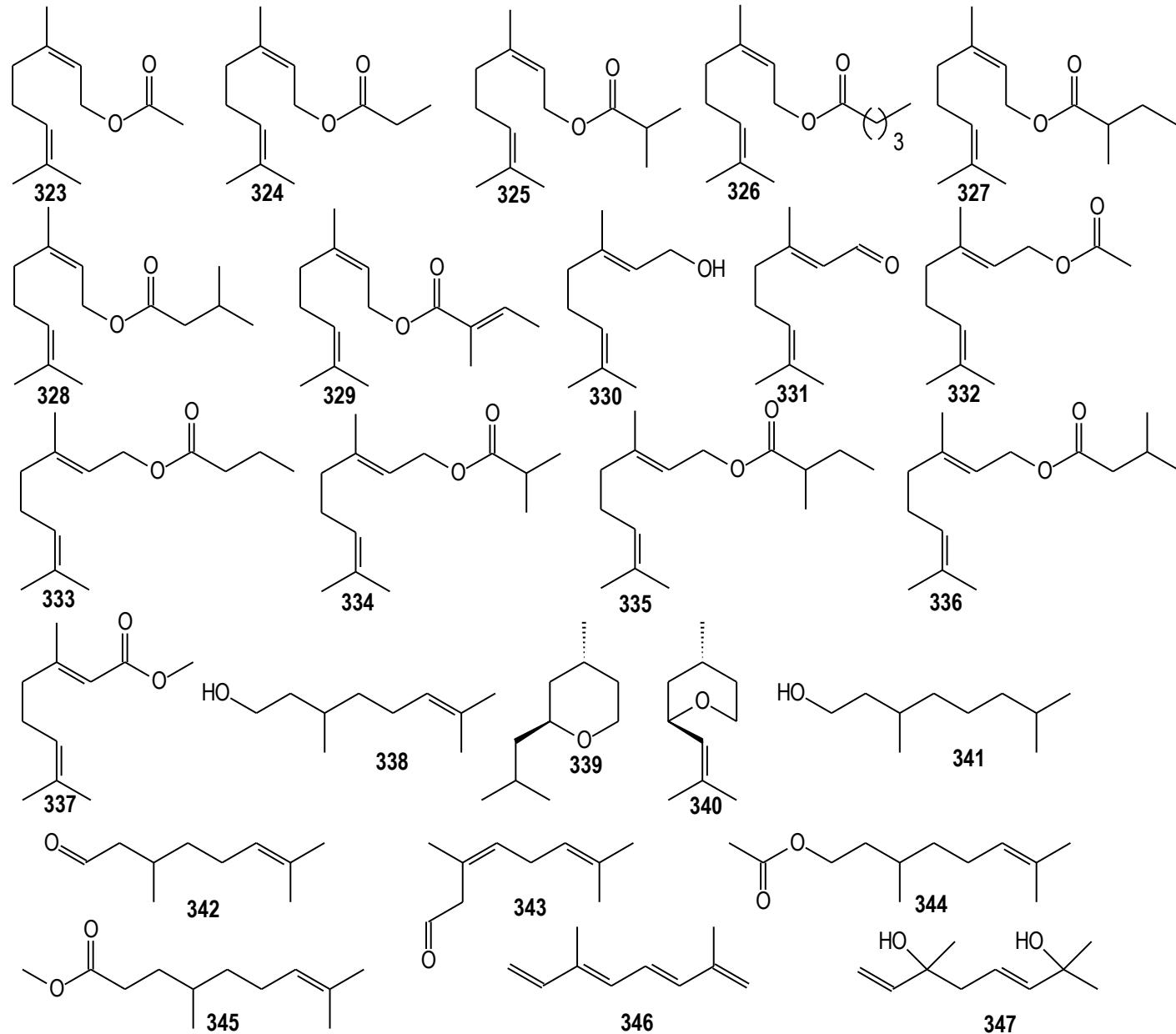


Prilog 2A

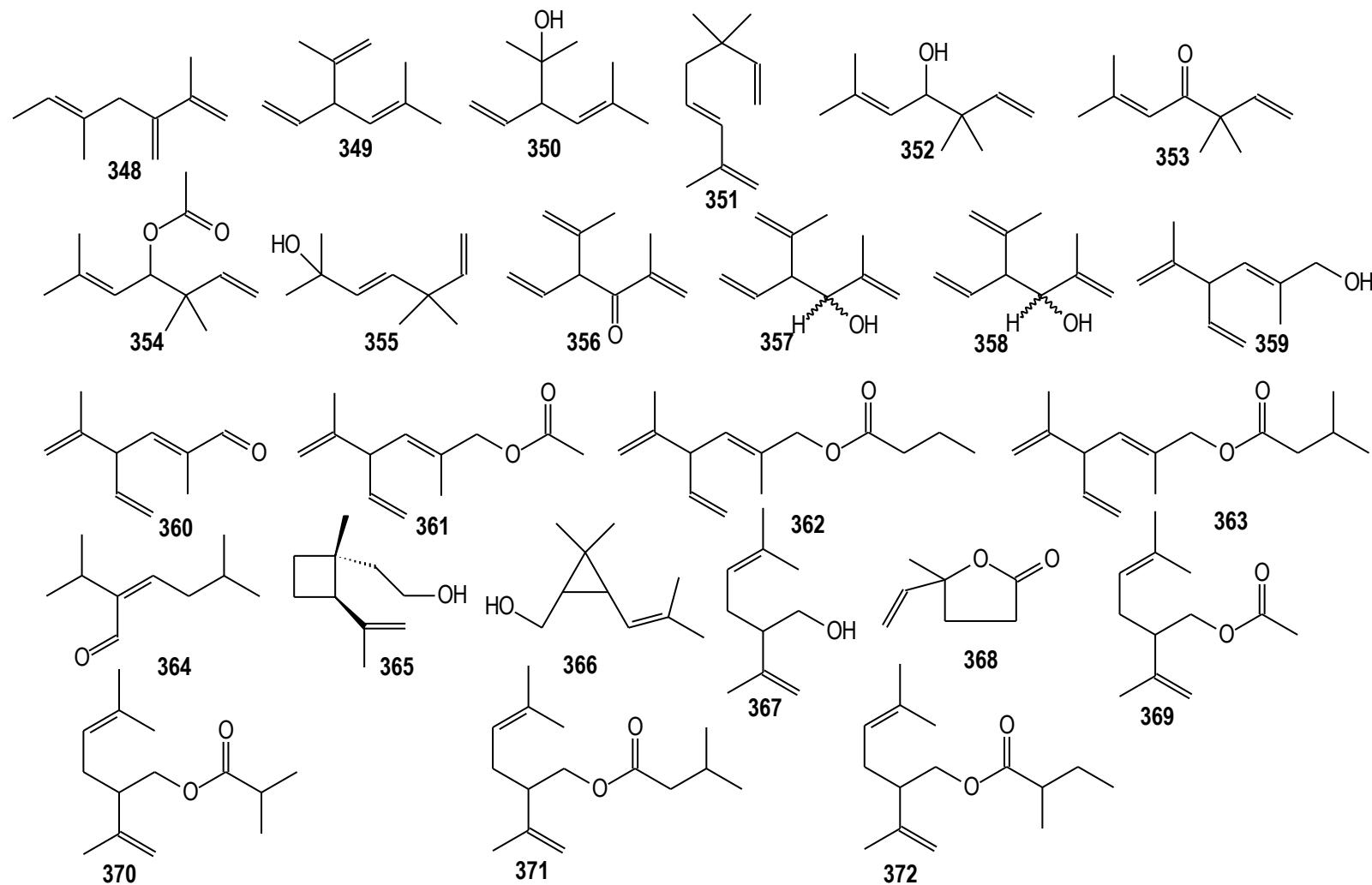


Prilog 2B_{1.1}.

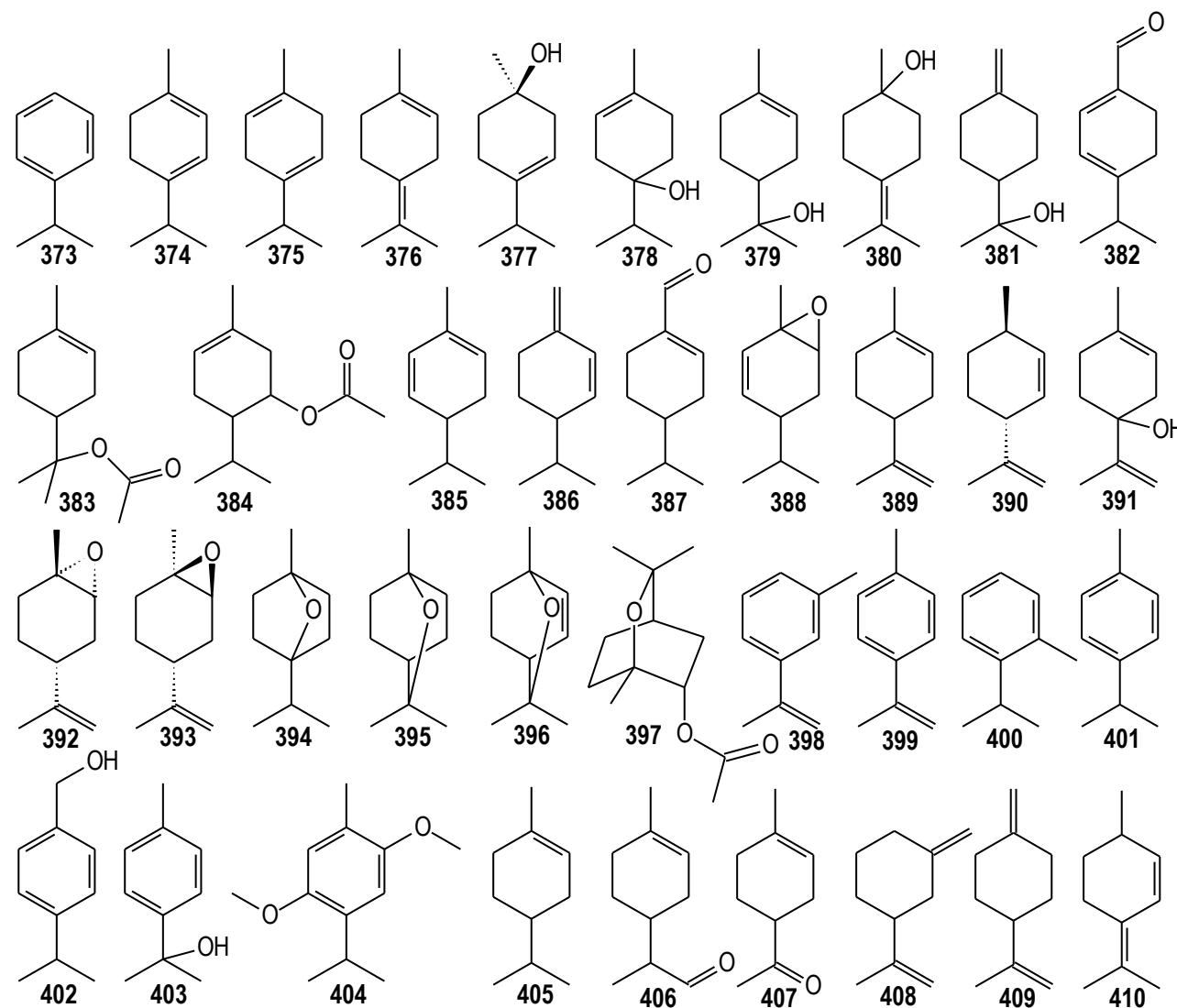


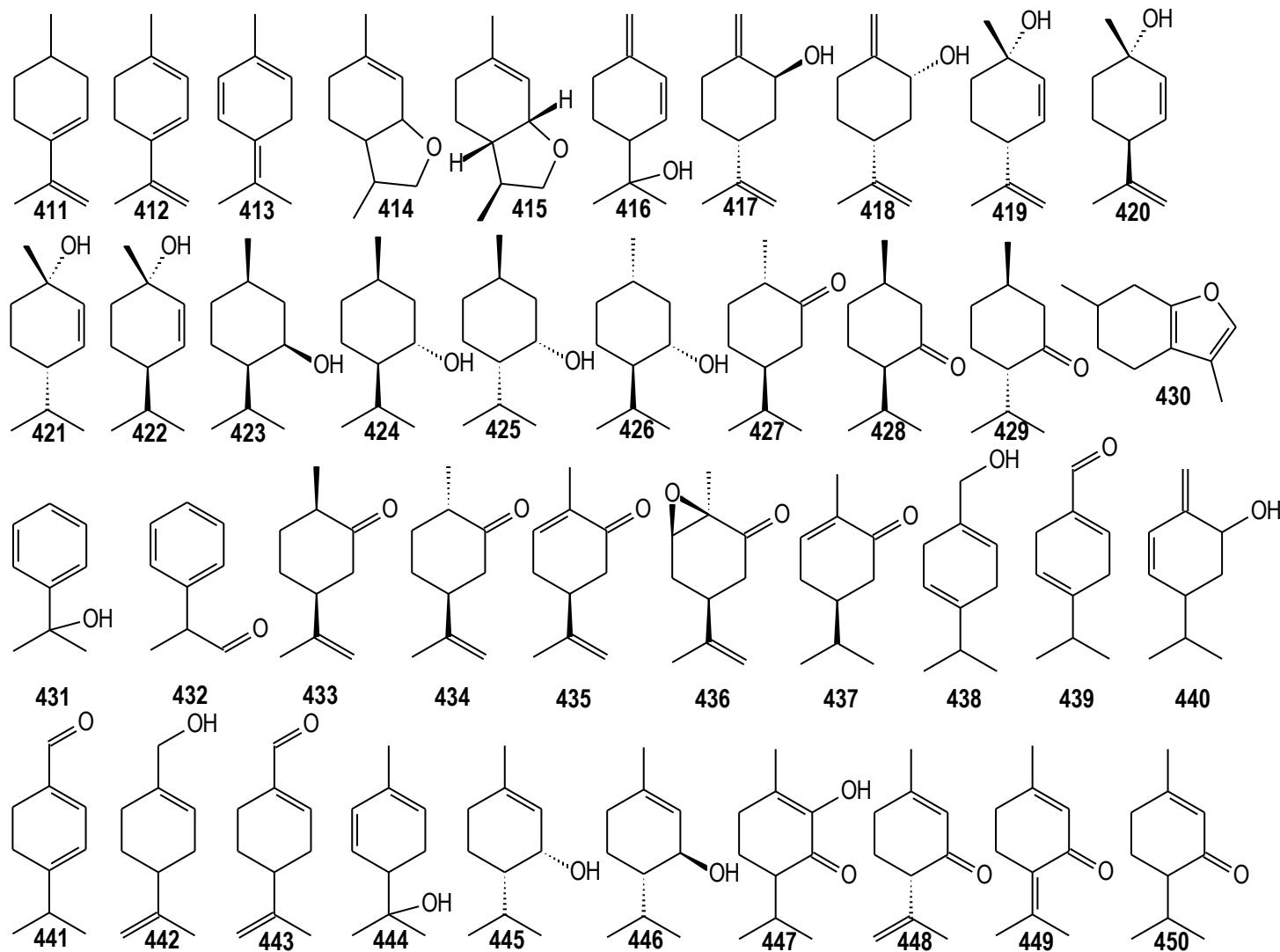


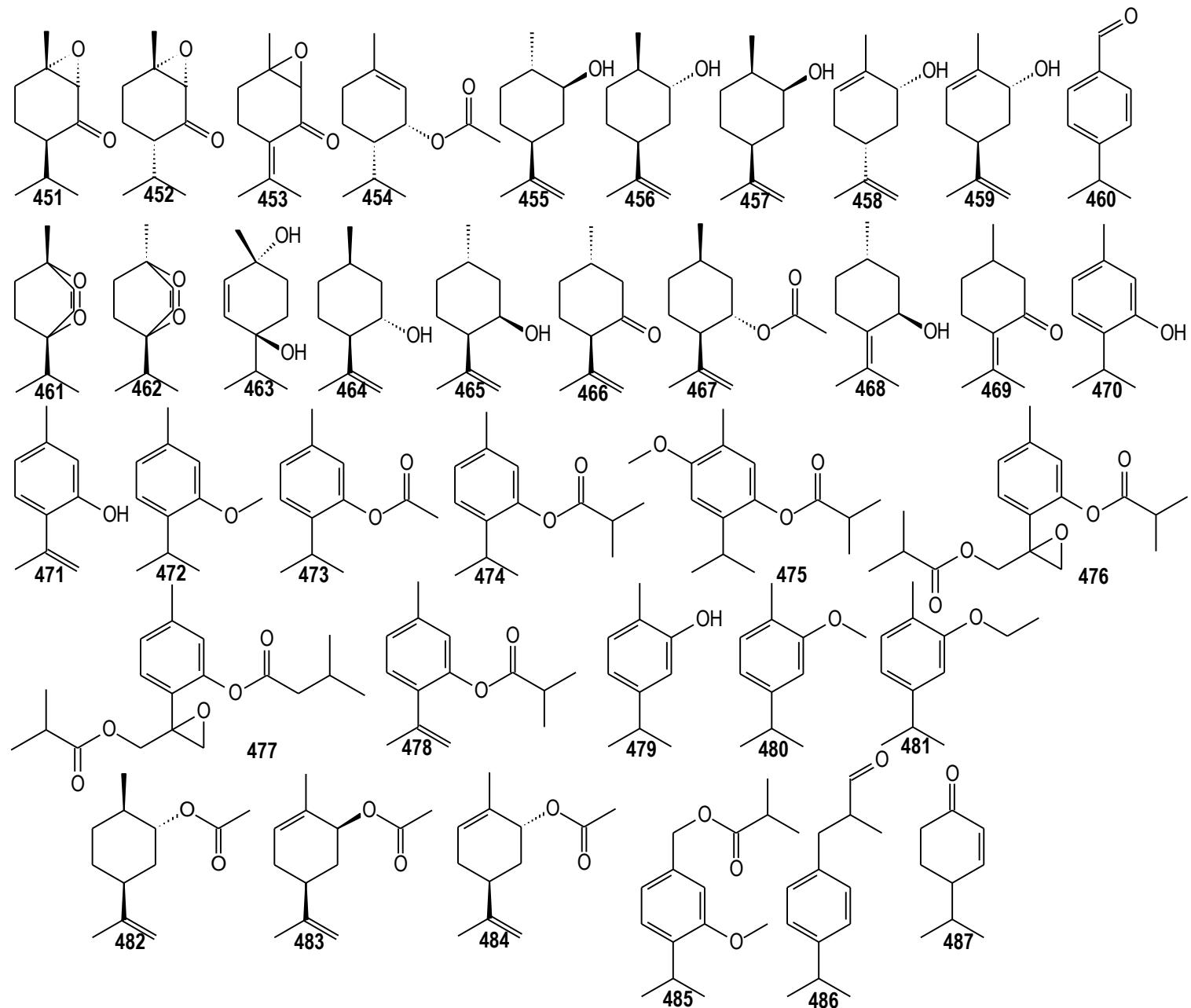
Prilog 2B_{1,2})



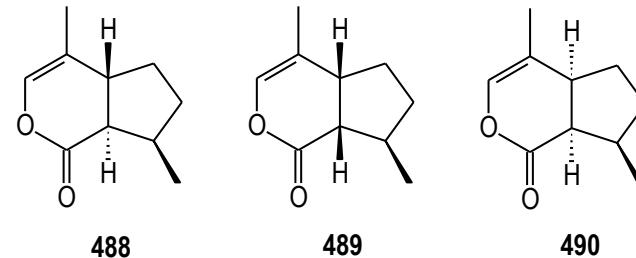
Prilog 2B_{II.1.}



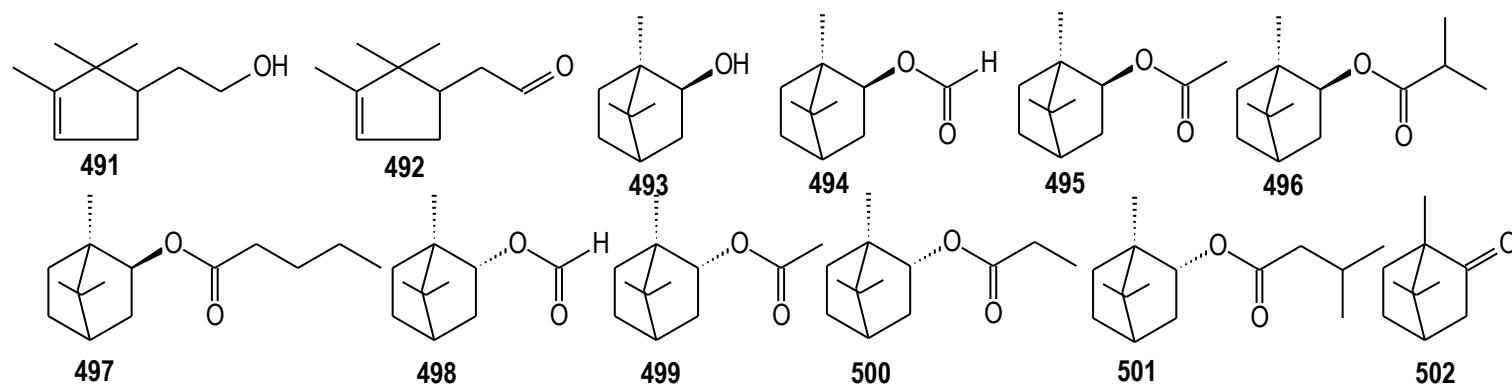




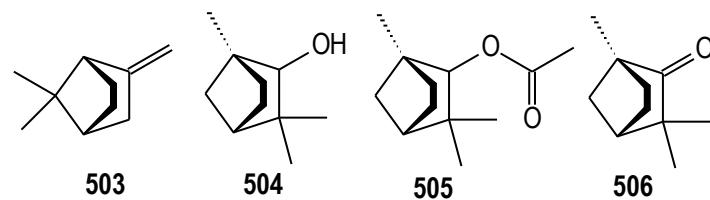
Prilog 2B_{II.2.}



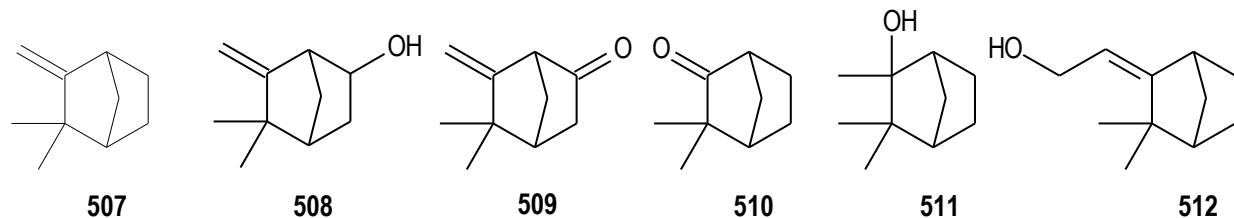
Prilog 2B_{III.1.}



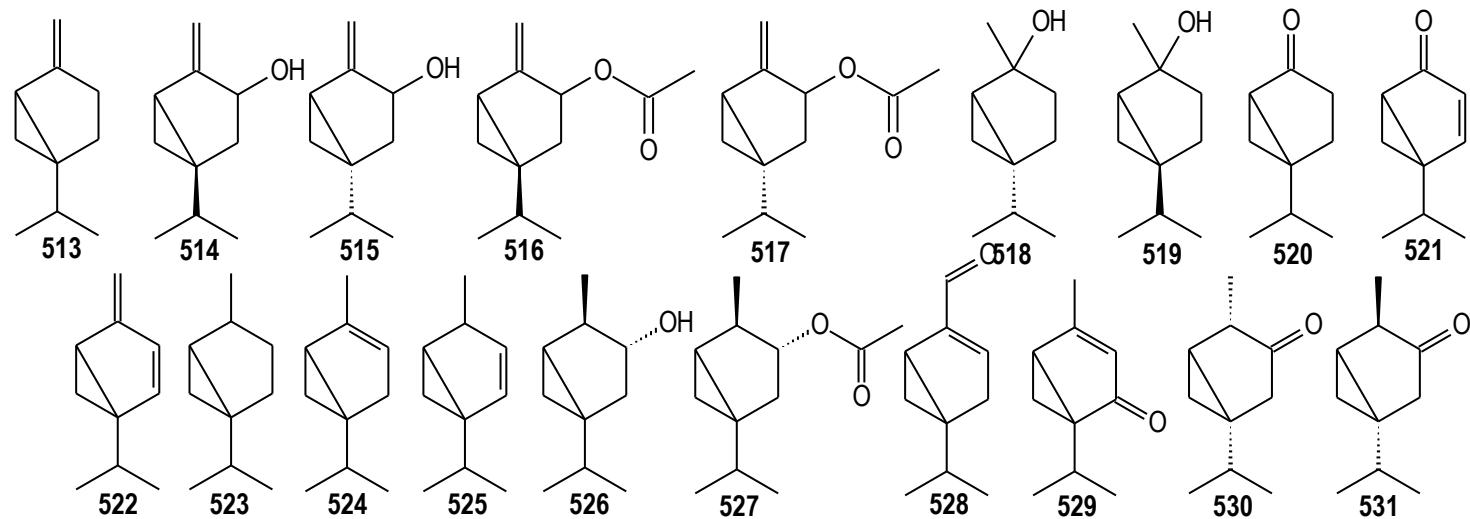
Prilog 2B_{III.2.}



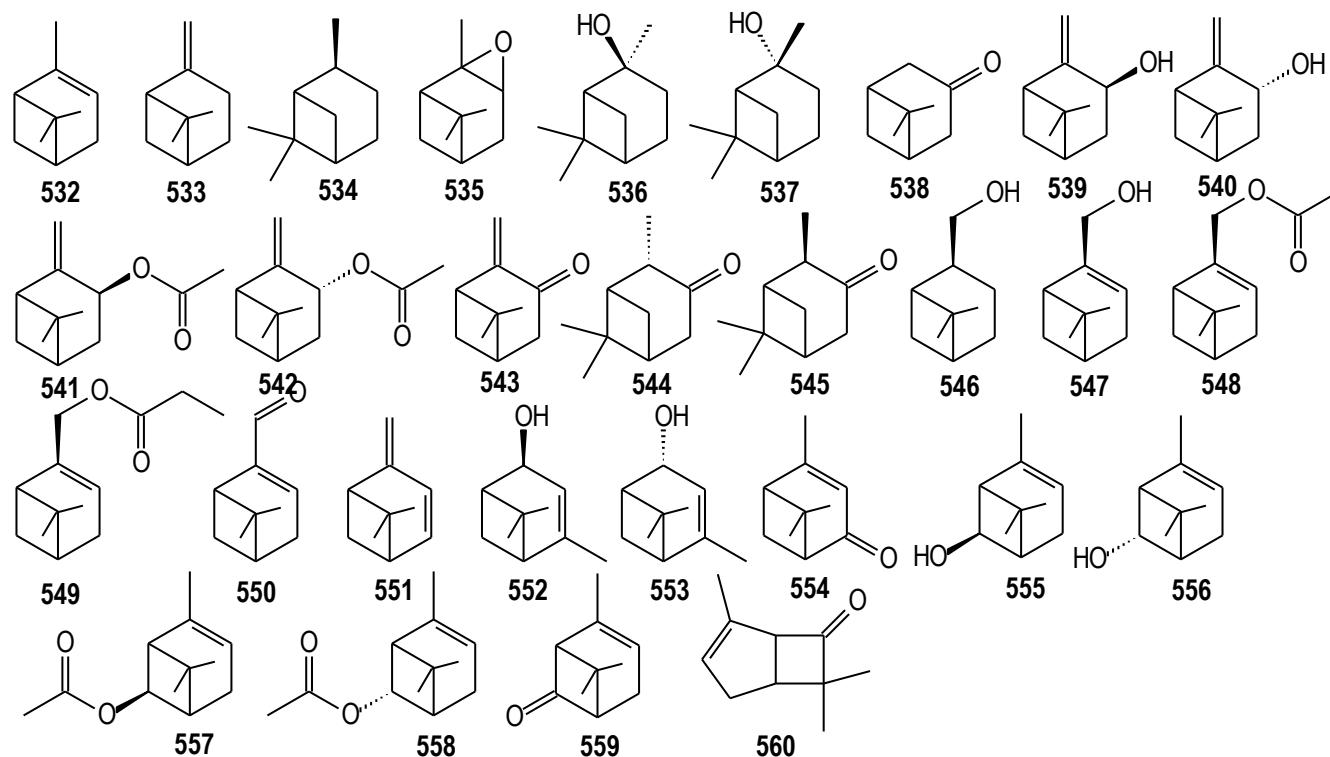
Prilog 2B_{III.3.}



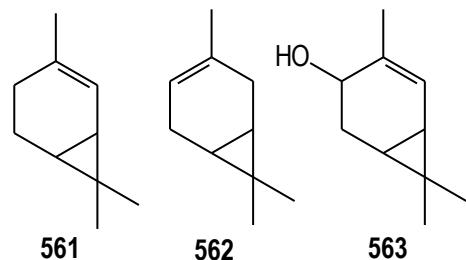
Prilog 2B_{III.4.}



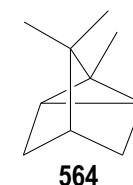
Prilog 2B_{III.5.}



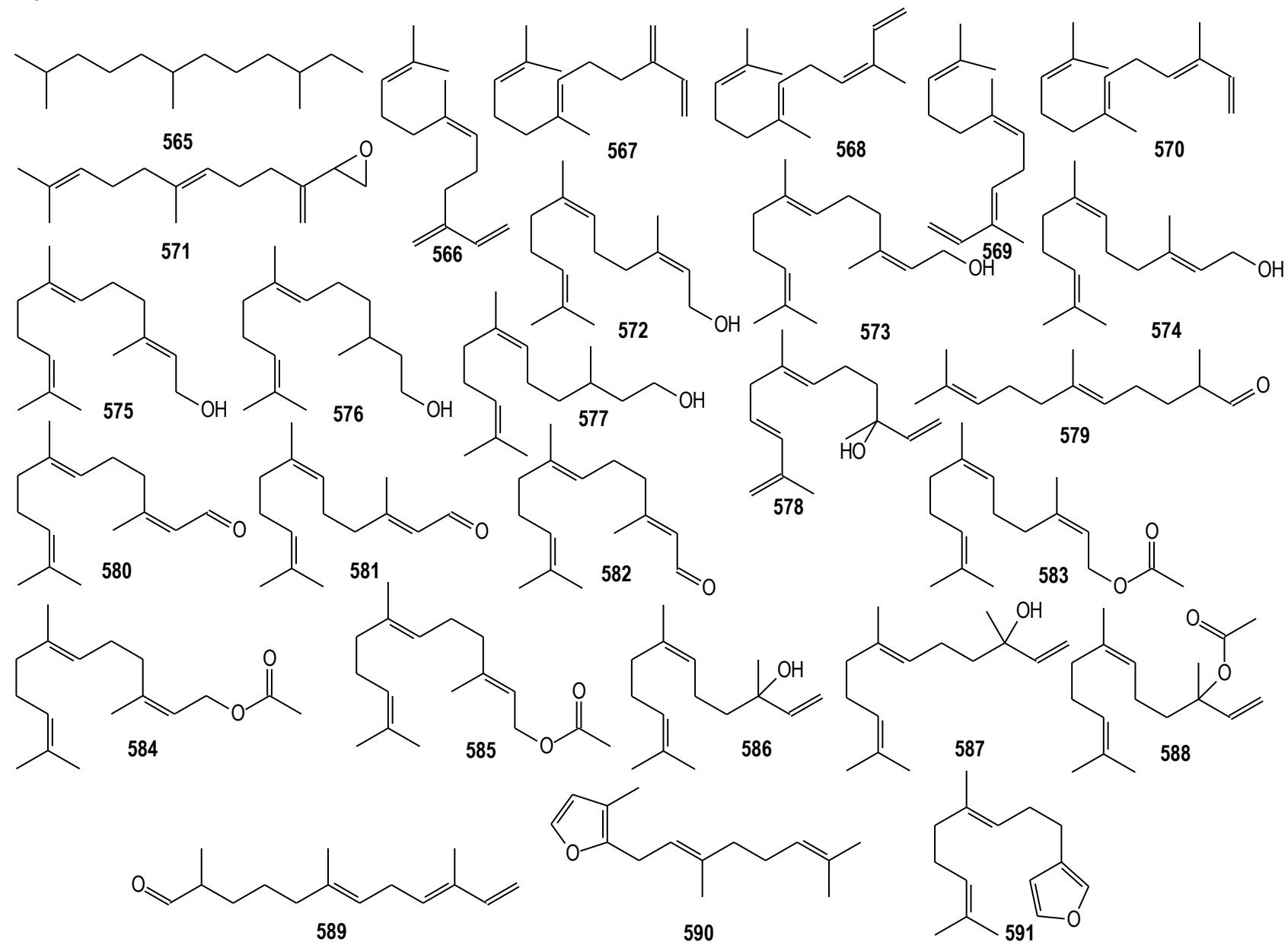
Prilog 2B_{III.6.}



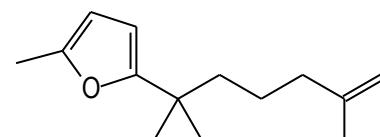
Prilog 2B_{IV}



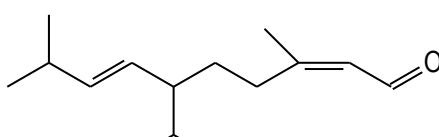
Prilog 2C_{1.1.}



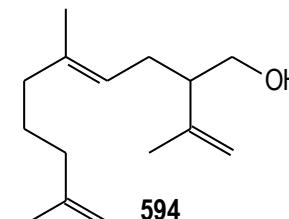
Prilog 2C_{I.2.}



592

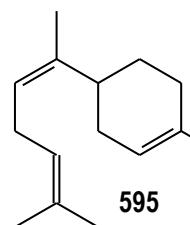


593

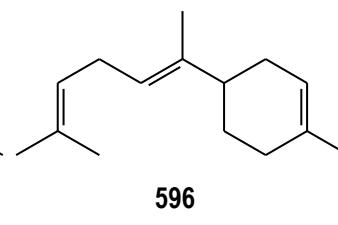


594

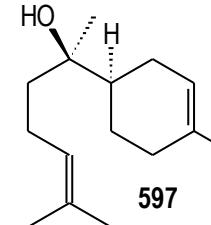
Prilog 2C_{II.1.}



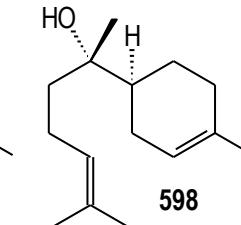
595



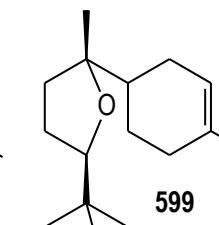
596



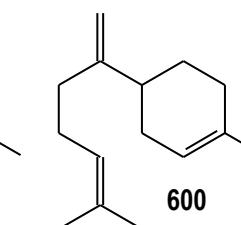
597



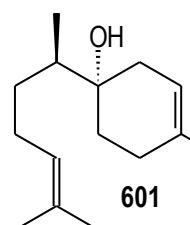
598



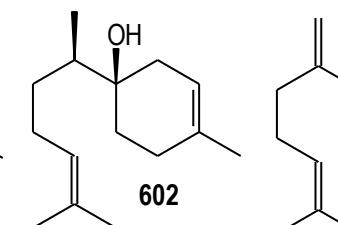
599



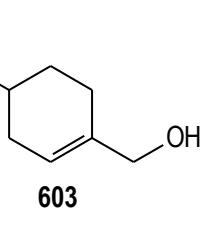
600



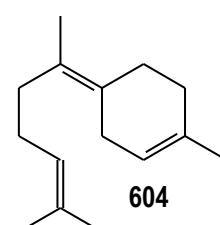
601



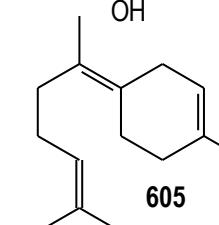
602



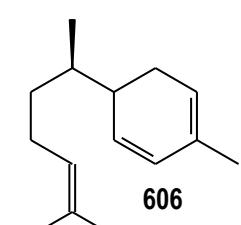
603



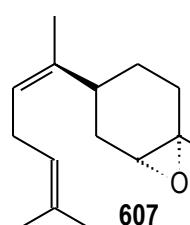
604



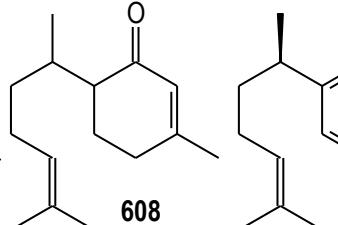
605



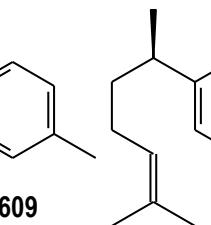
606



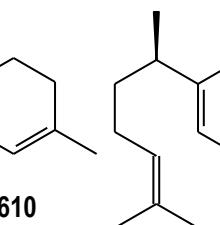
607



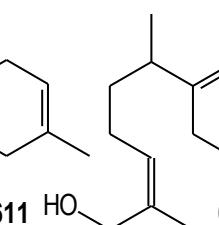
608



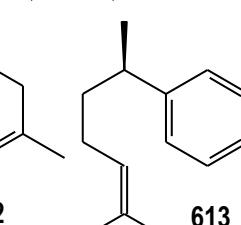
609



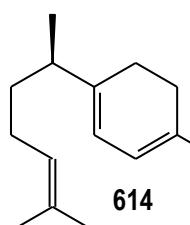
610



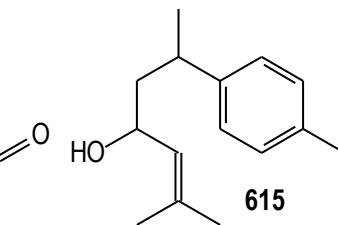
611 HO



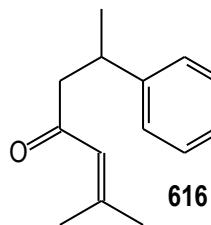
612



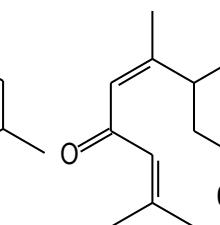
613



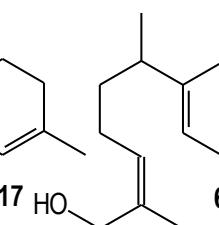
614



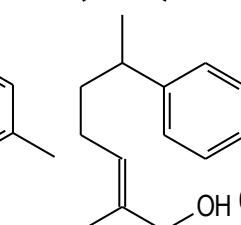
615



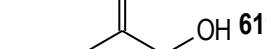
616



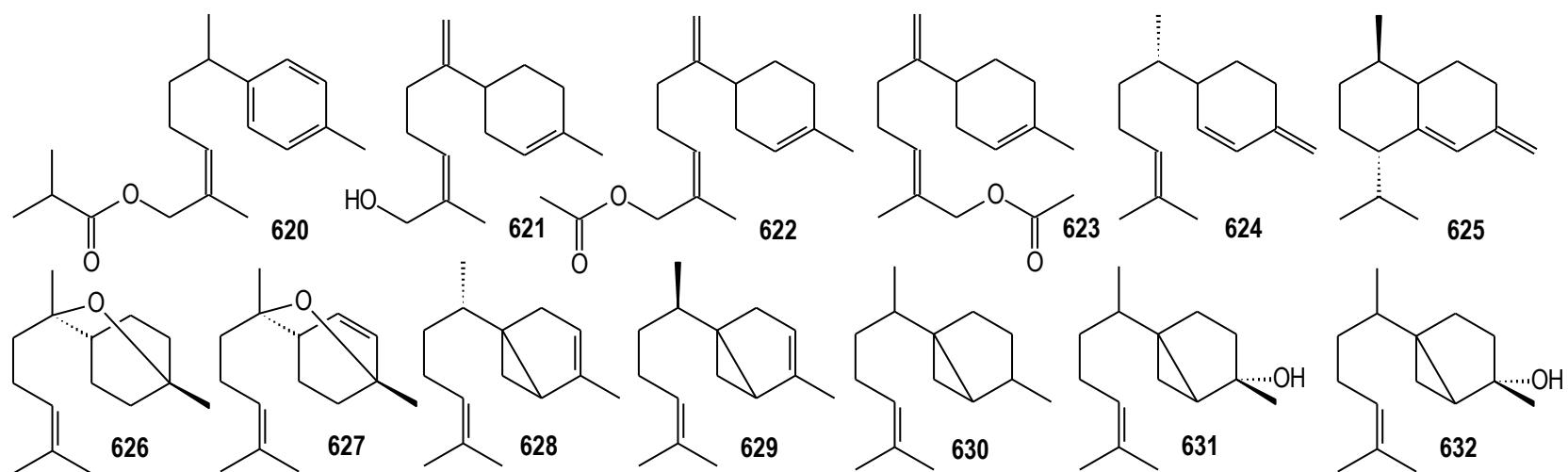
617 HO



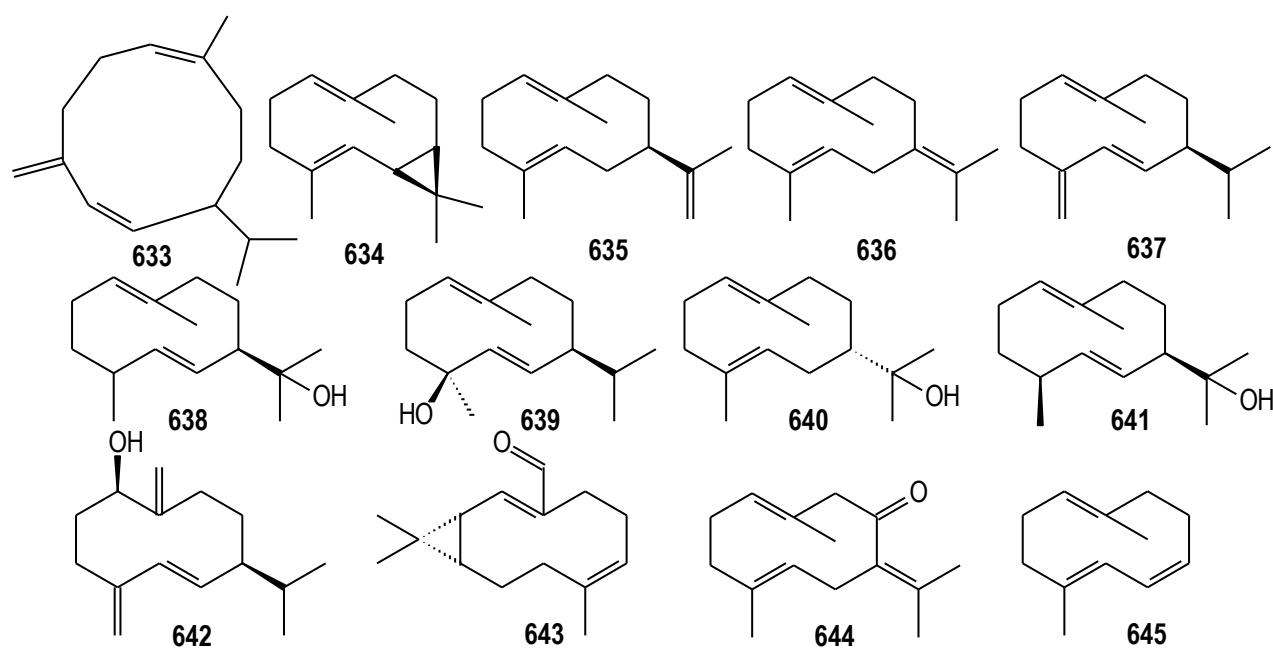
618



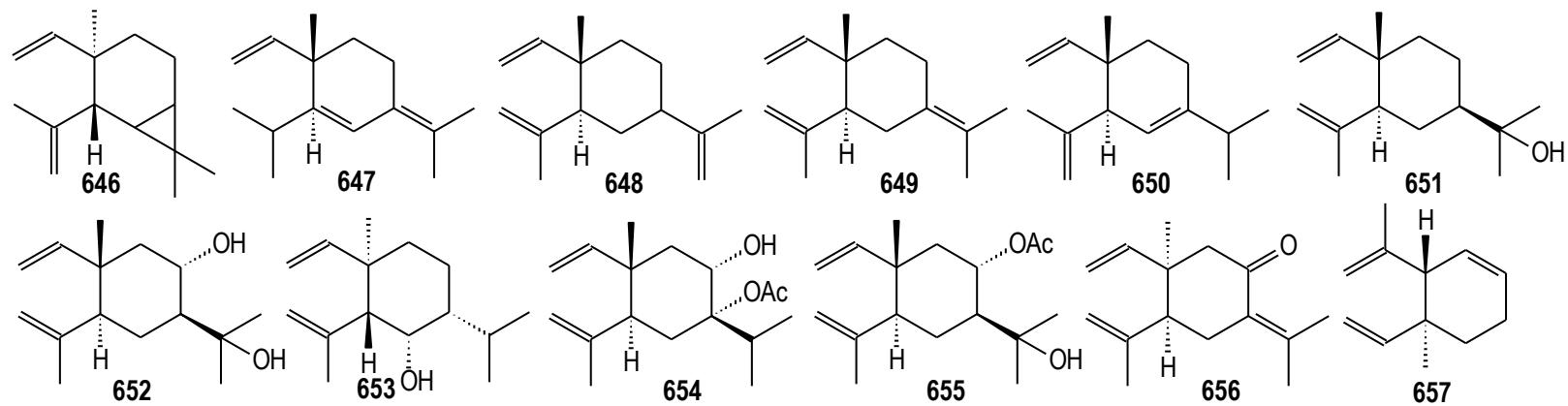
619



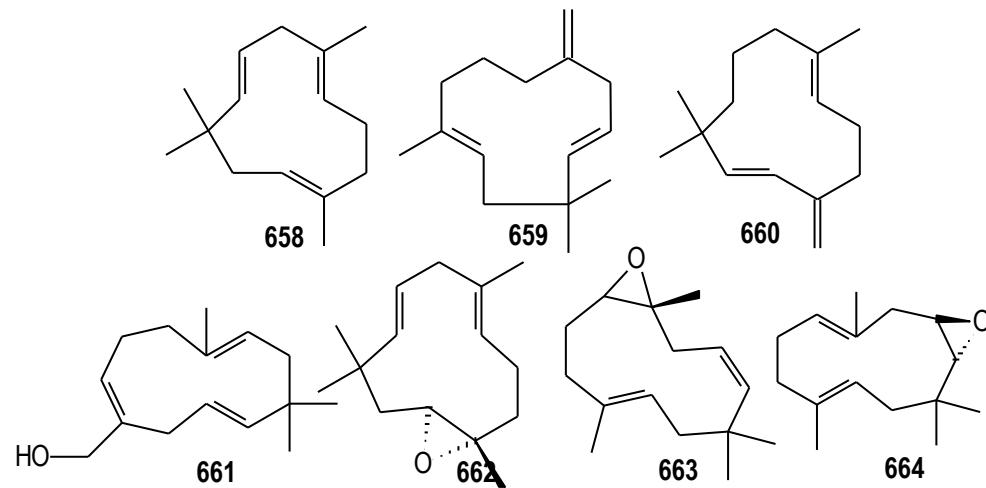
Prilog 2C_{II.2.}



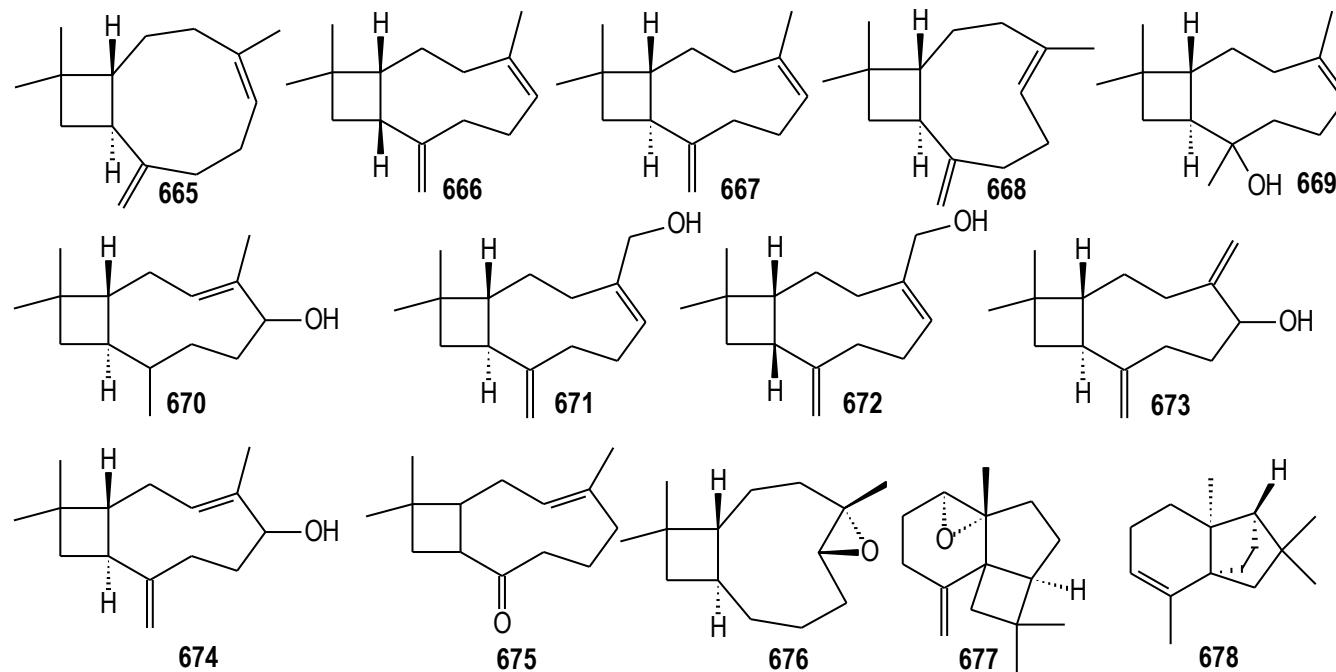
Prilog 2C_{II.3.}



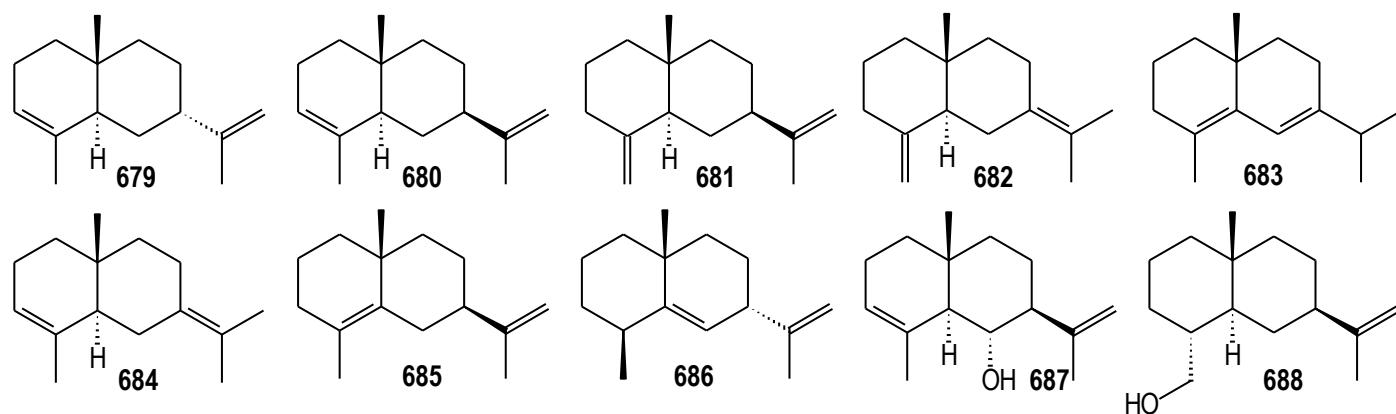
Prilog 2C_{II.4.}

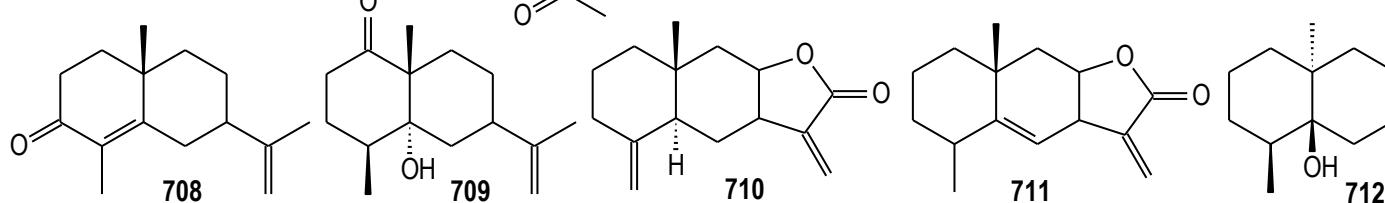
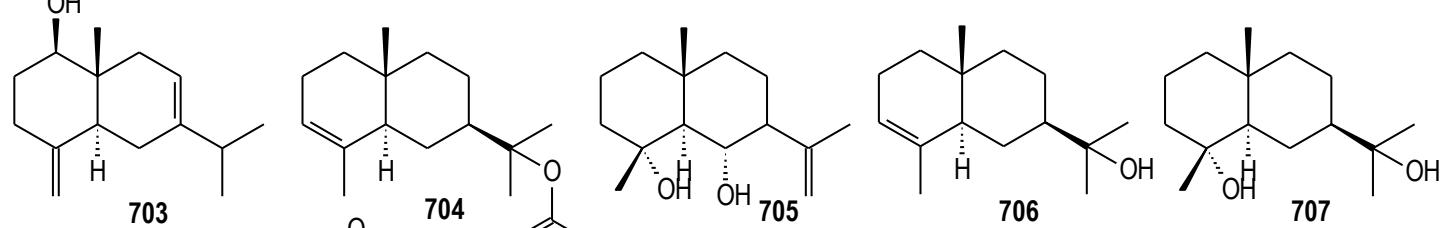
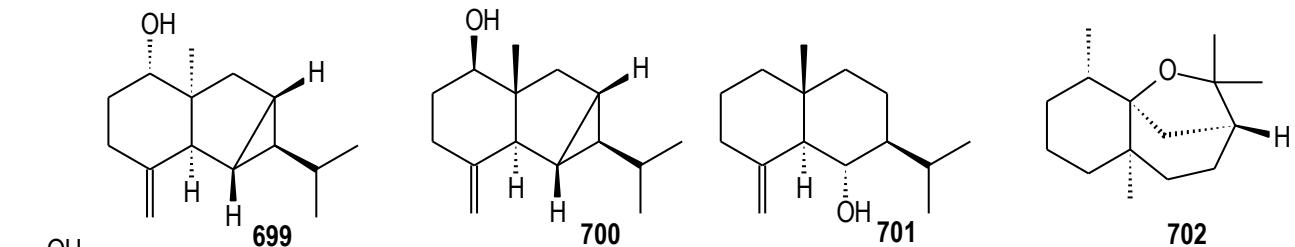
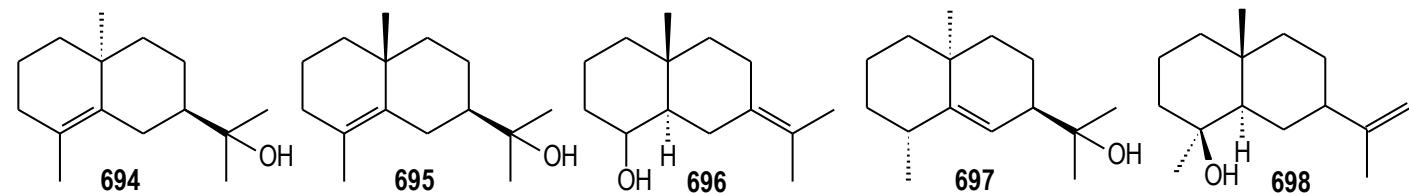
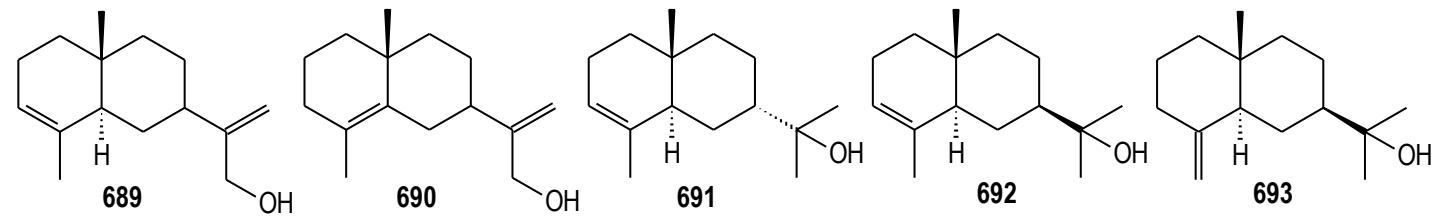


Prilog 2C_{II.5.}

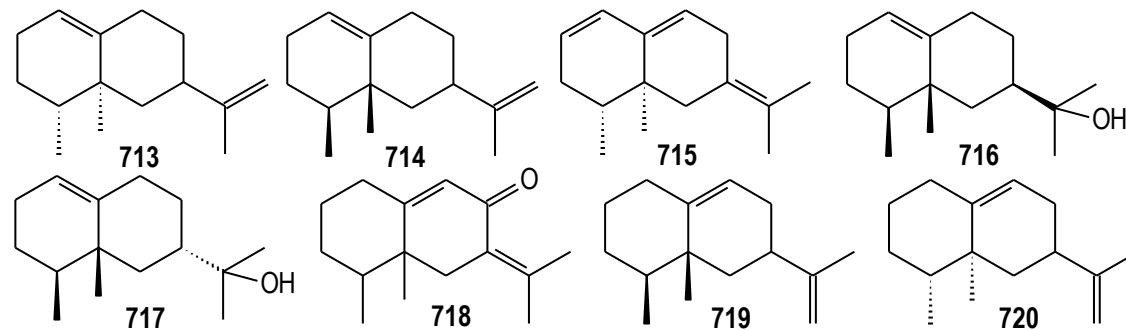


Prilog 2C_{II.6.)}

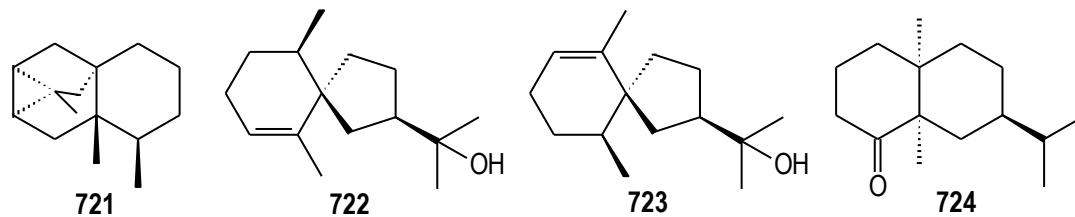




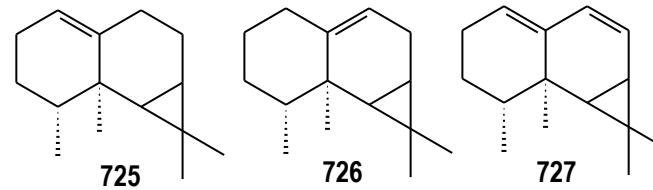
Prilog 2C_{II.7.}



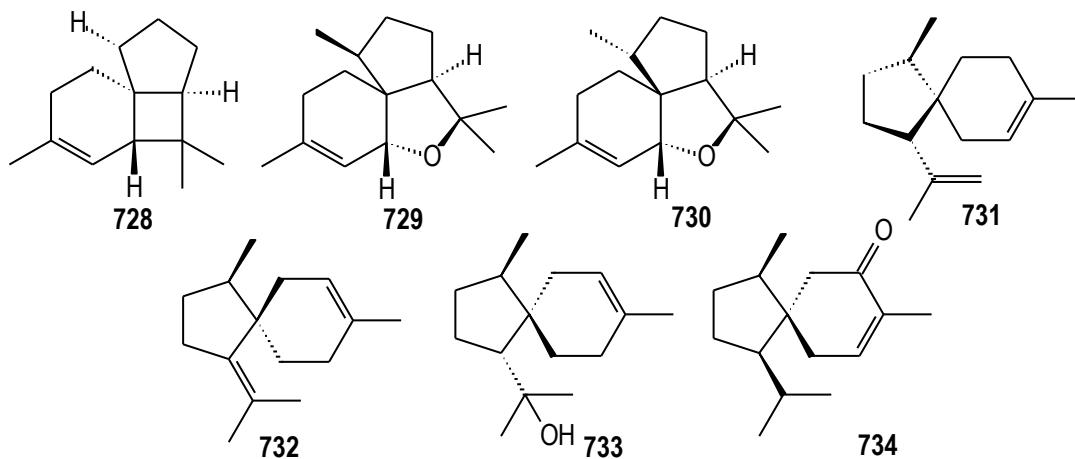
Prilog 2C_{II.8.}



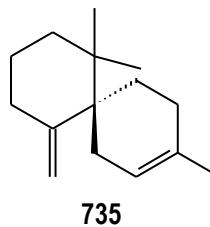
Prilog 2C_{II.9.}



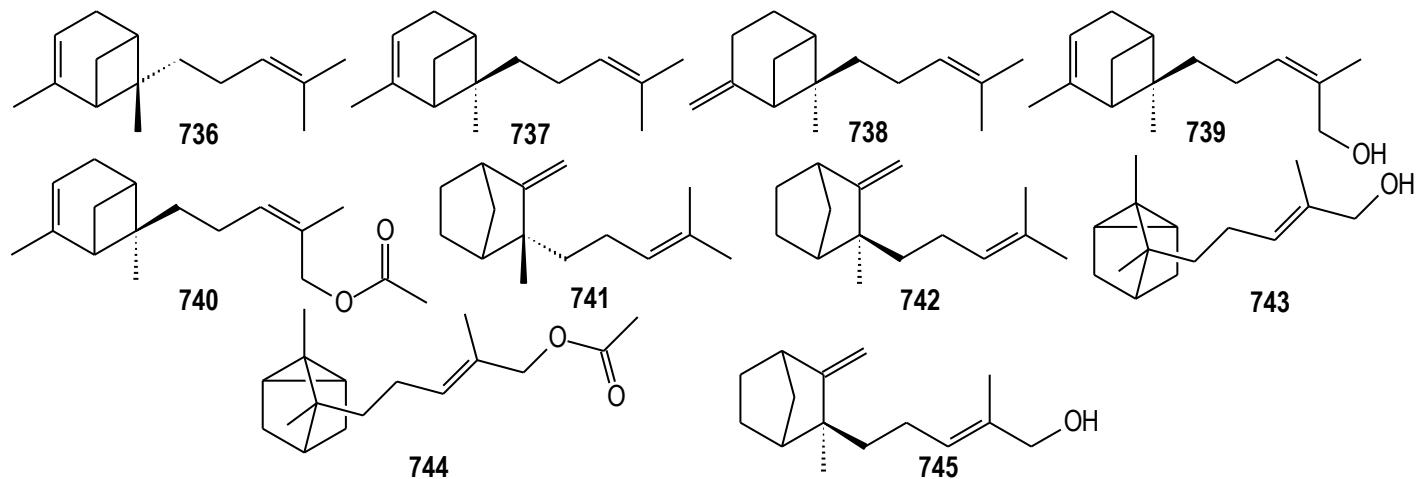
Prilog 2C_{II.10.}



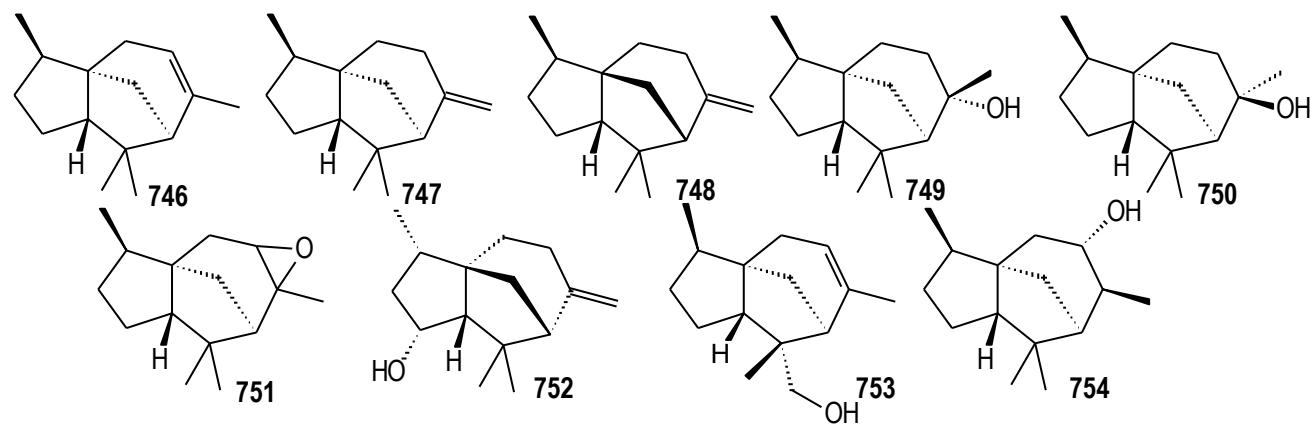
Prilog 2C_{II.11.}



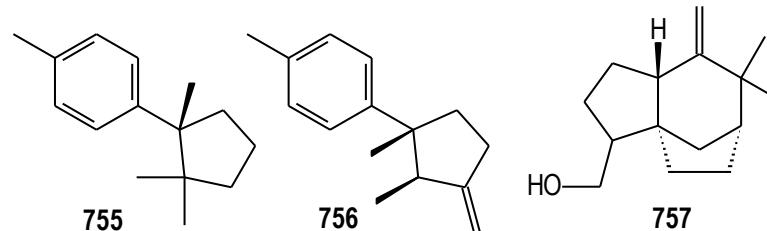
Prilog 2C_{II.12.}



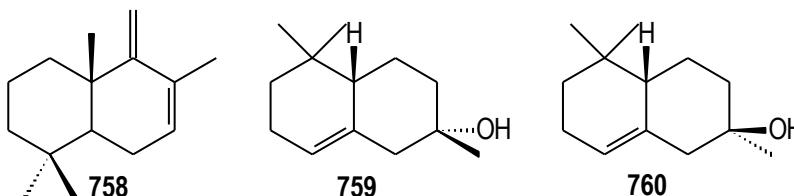
Prilog 2C_{II.13.}



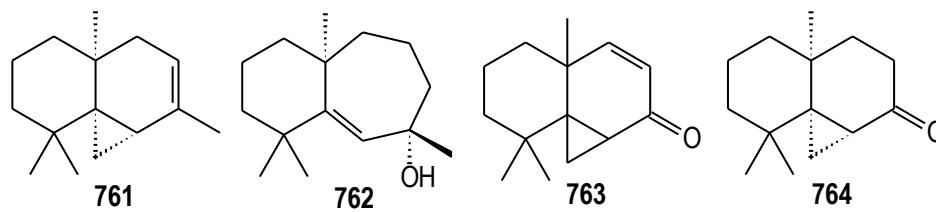
Prilog 2C_{II.14.}



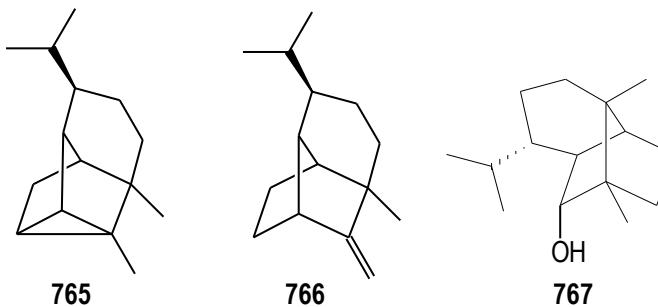
Prilog 2C_{II.15.}



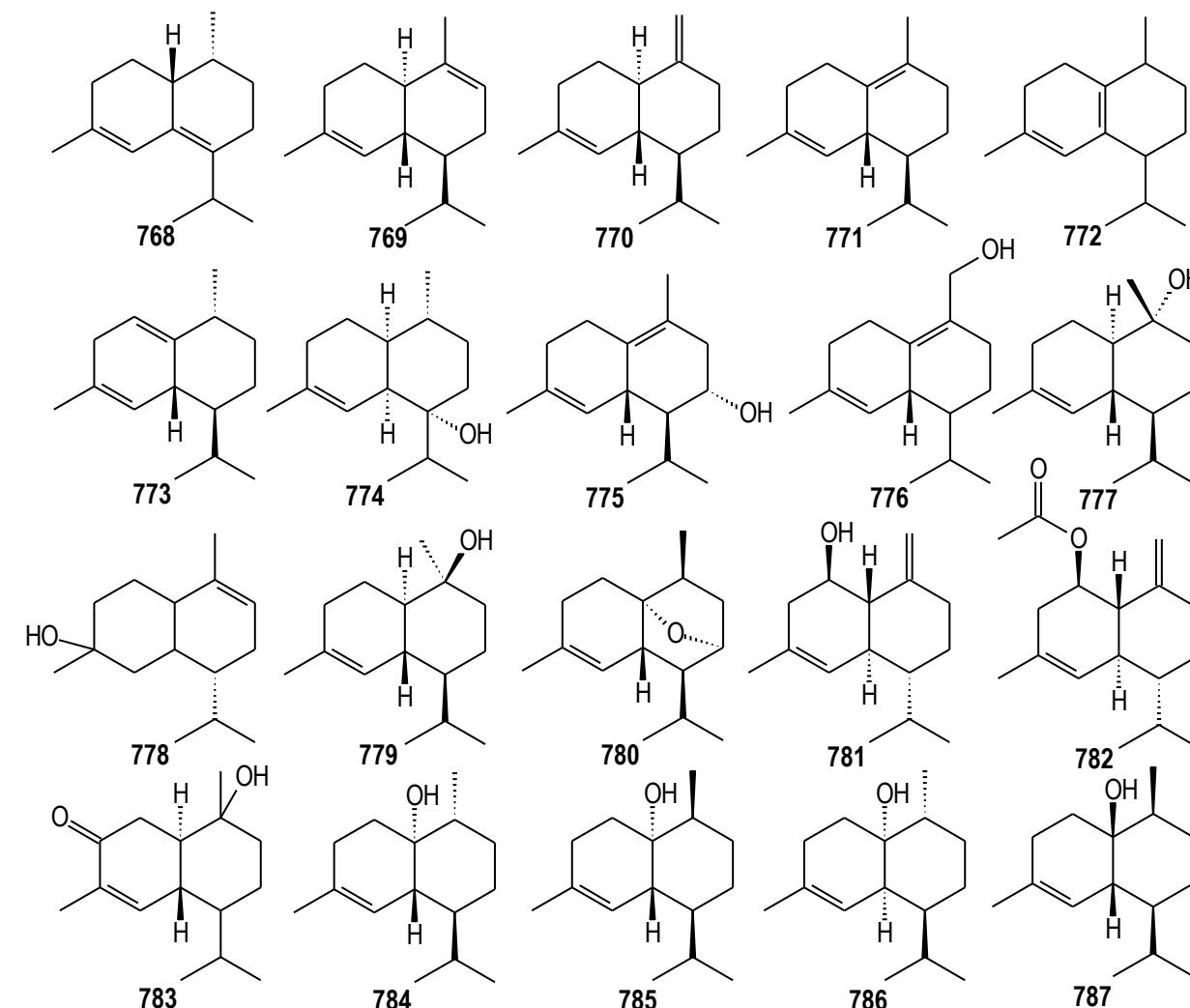
Prilog 2C_{II.16.}



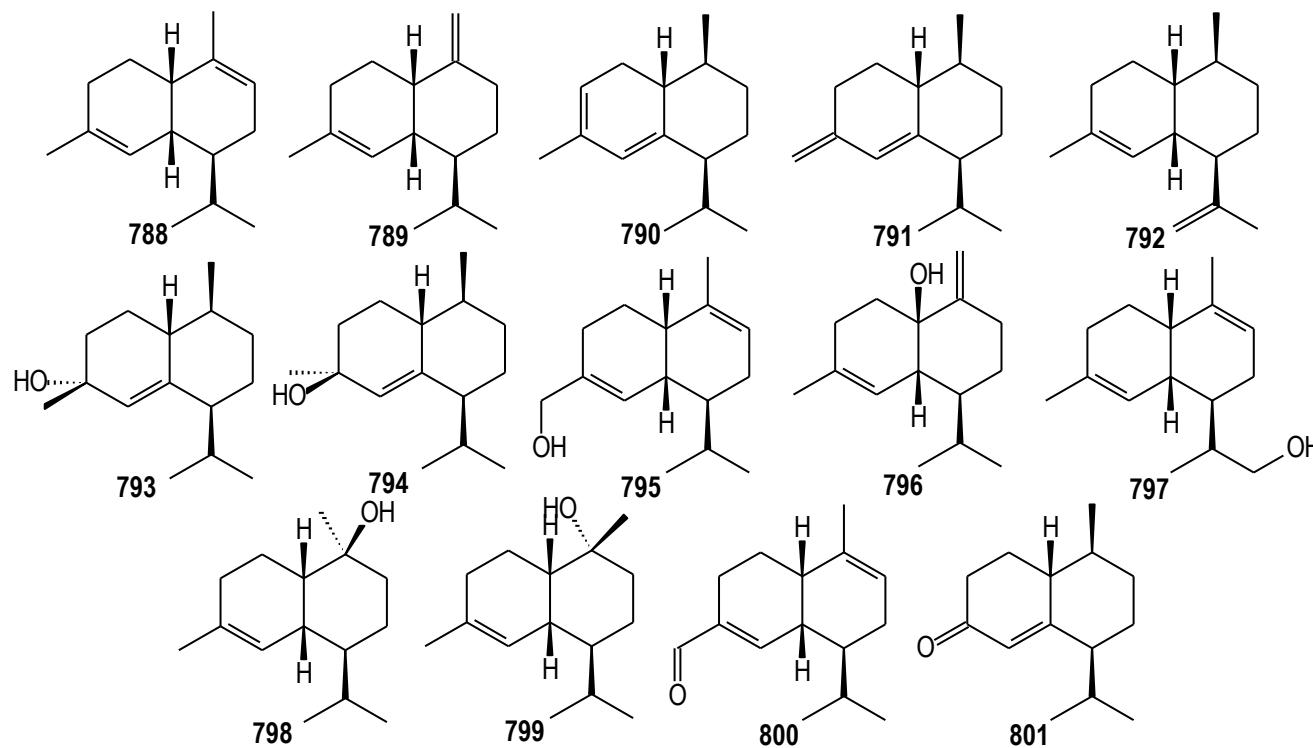
Prilog 2C_{II.17.}



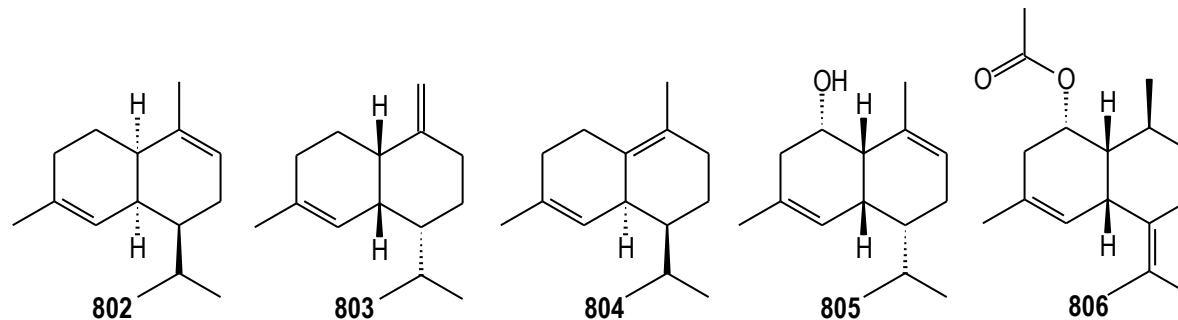
Prilog 2C_{II.18.1.}



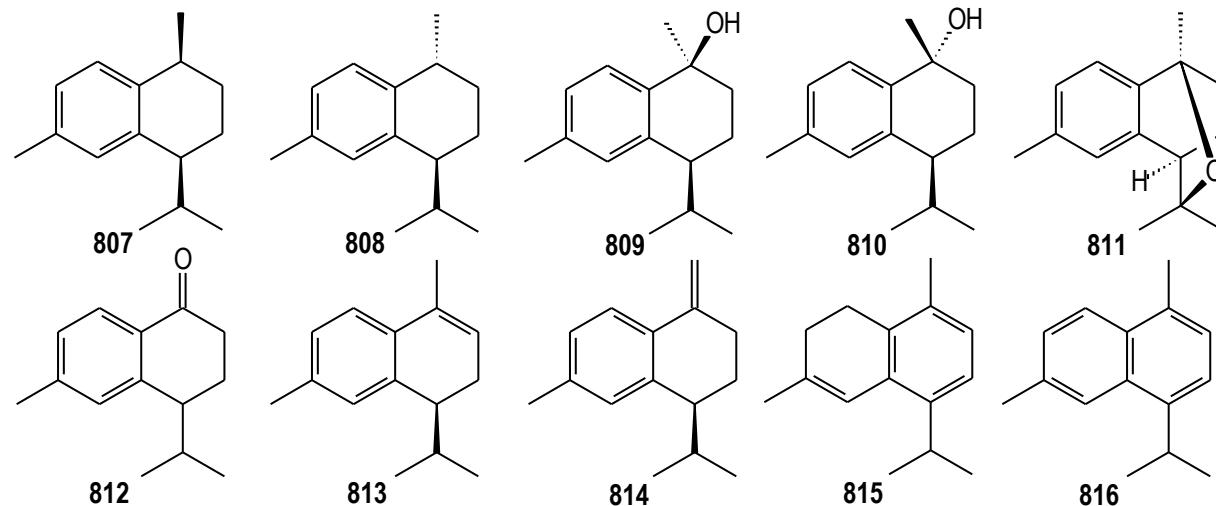
Prilog 2C_{II.18.3.}



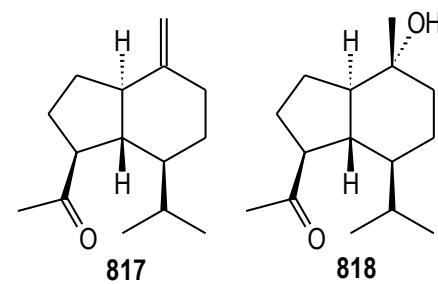
Prilog 2C_{II.18.3.}



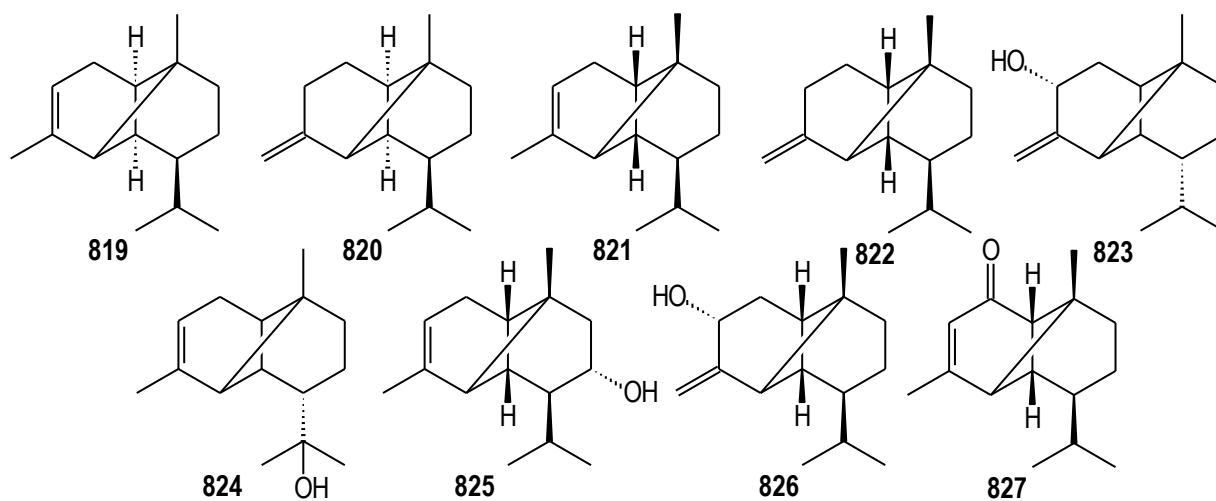
Prilog 2C_{II.18.4.}



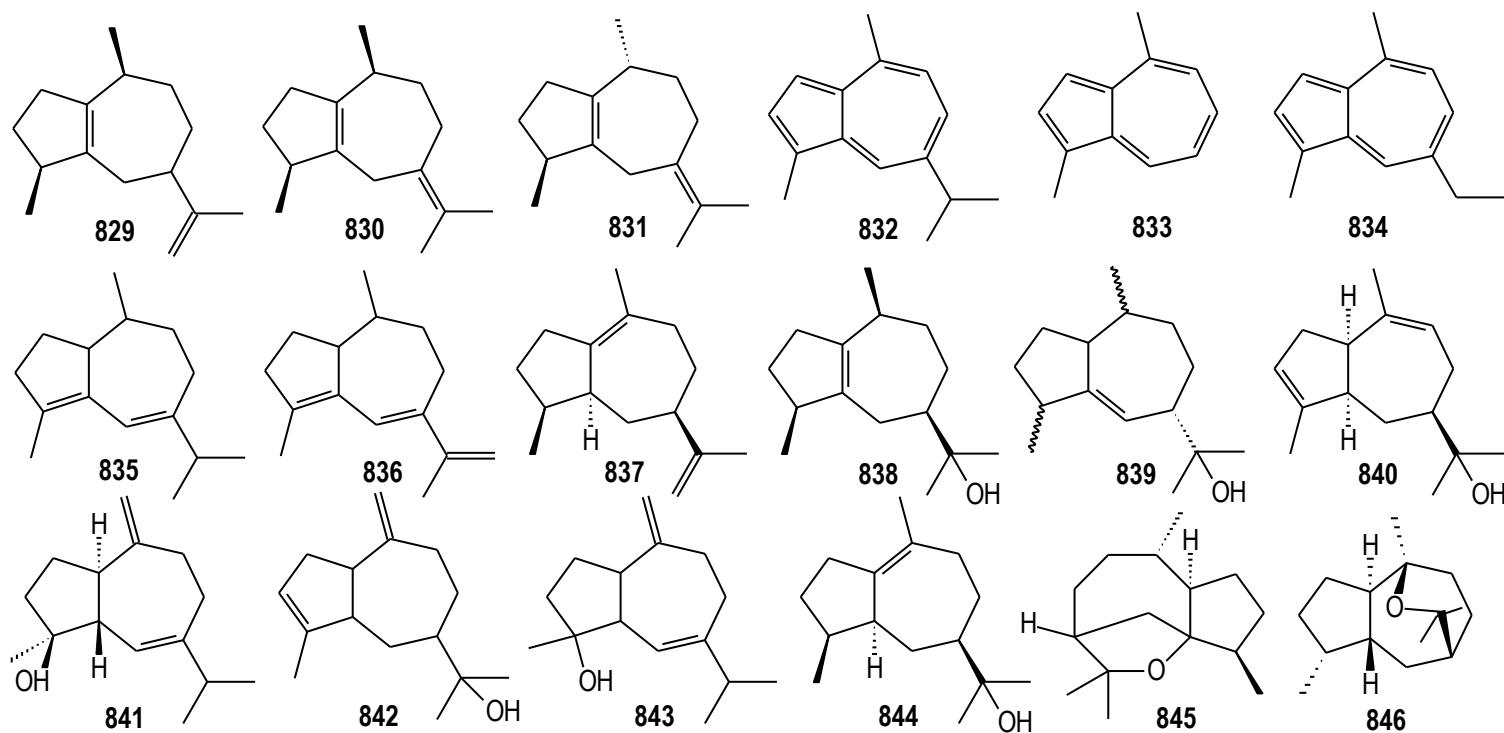
Prilog 2C_{II.19.}



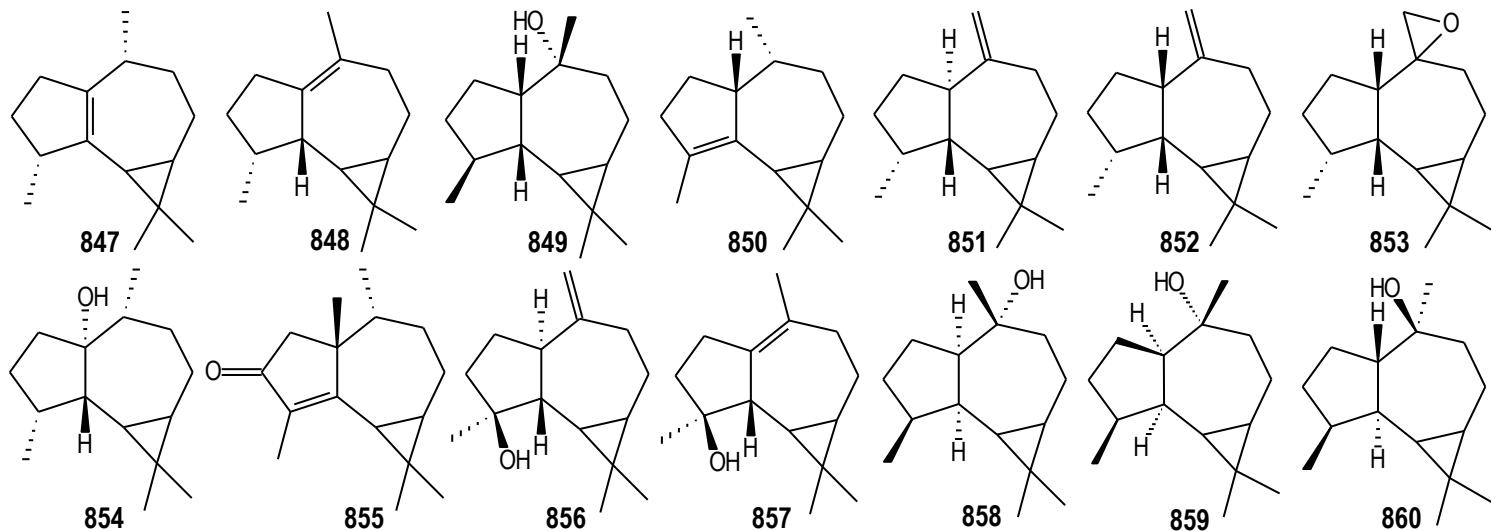
Prilog 2C_{II,20.}



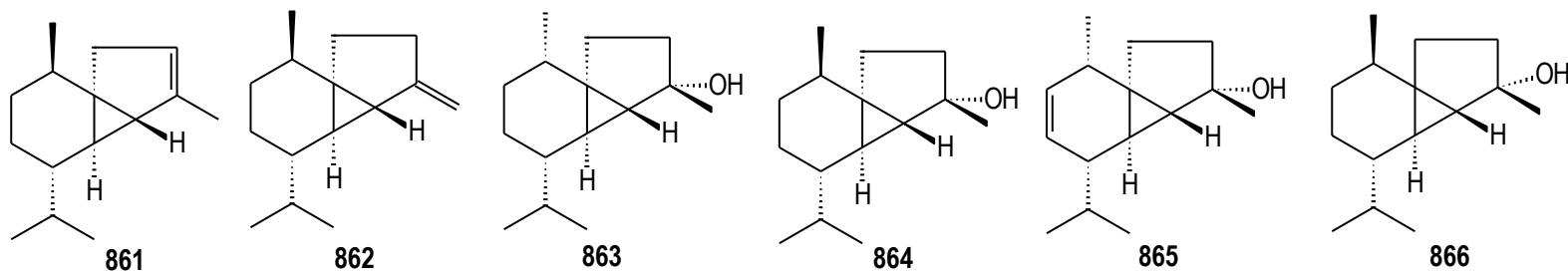
Prilog 2C_{II.21.}



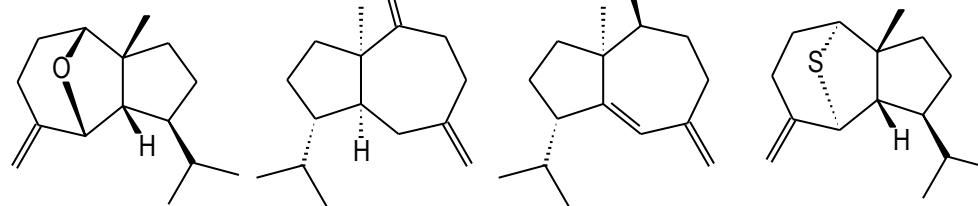
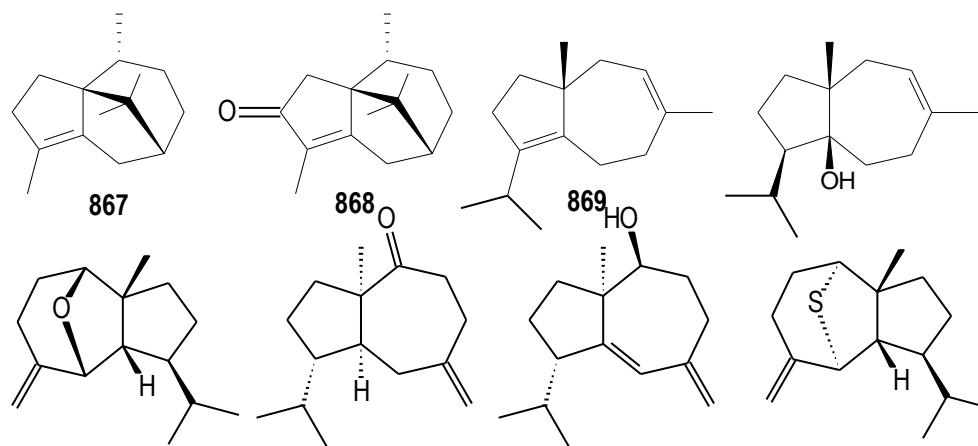
Prilog 2C_{II.22.}



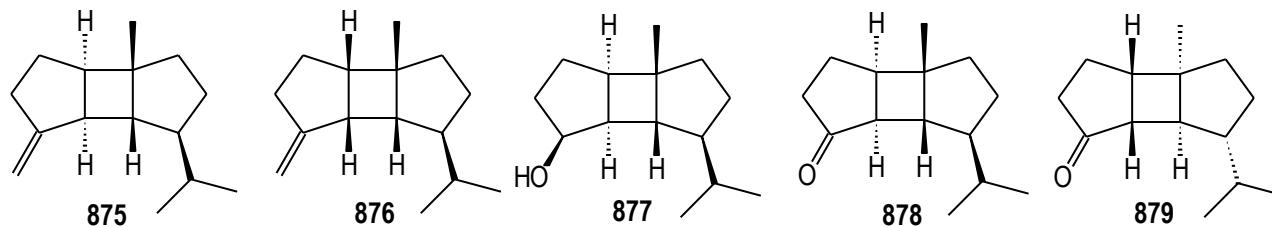
Prilog 2C_{II.23.}



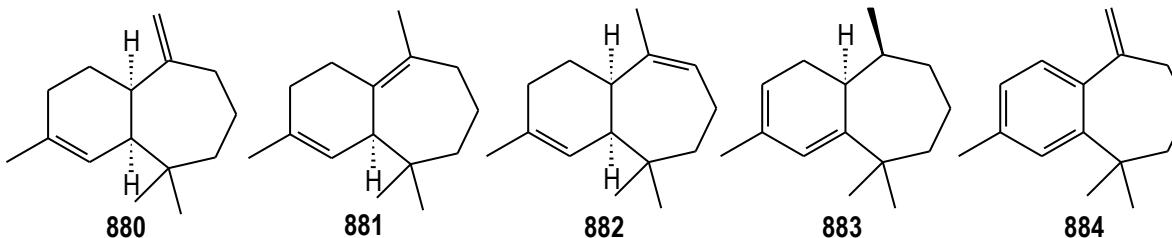
Prilog 2C_{II.24.}



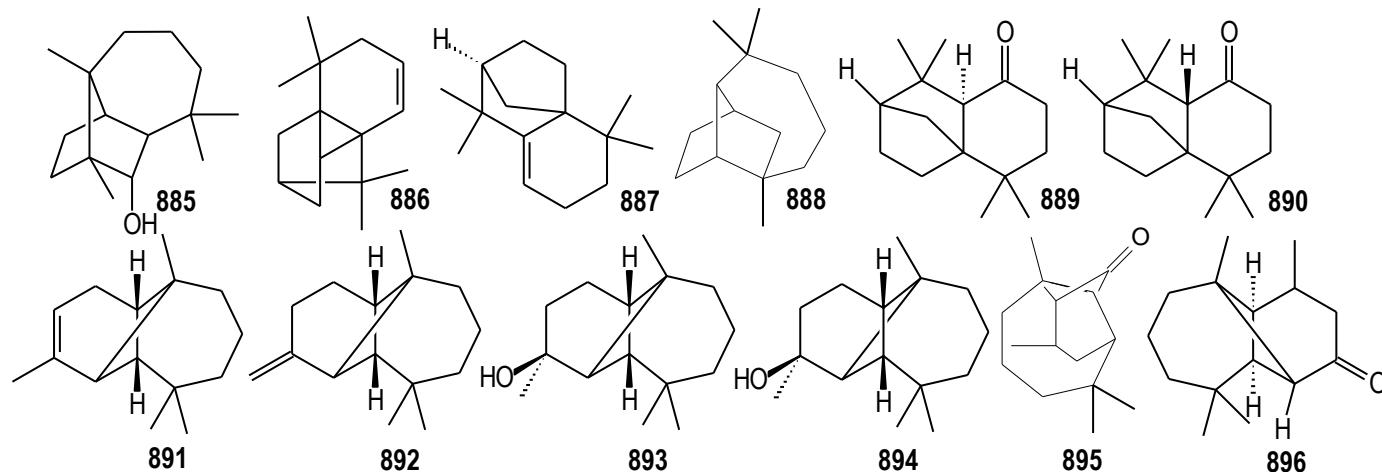
Prilog 2C_{II.25.}



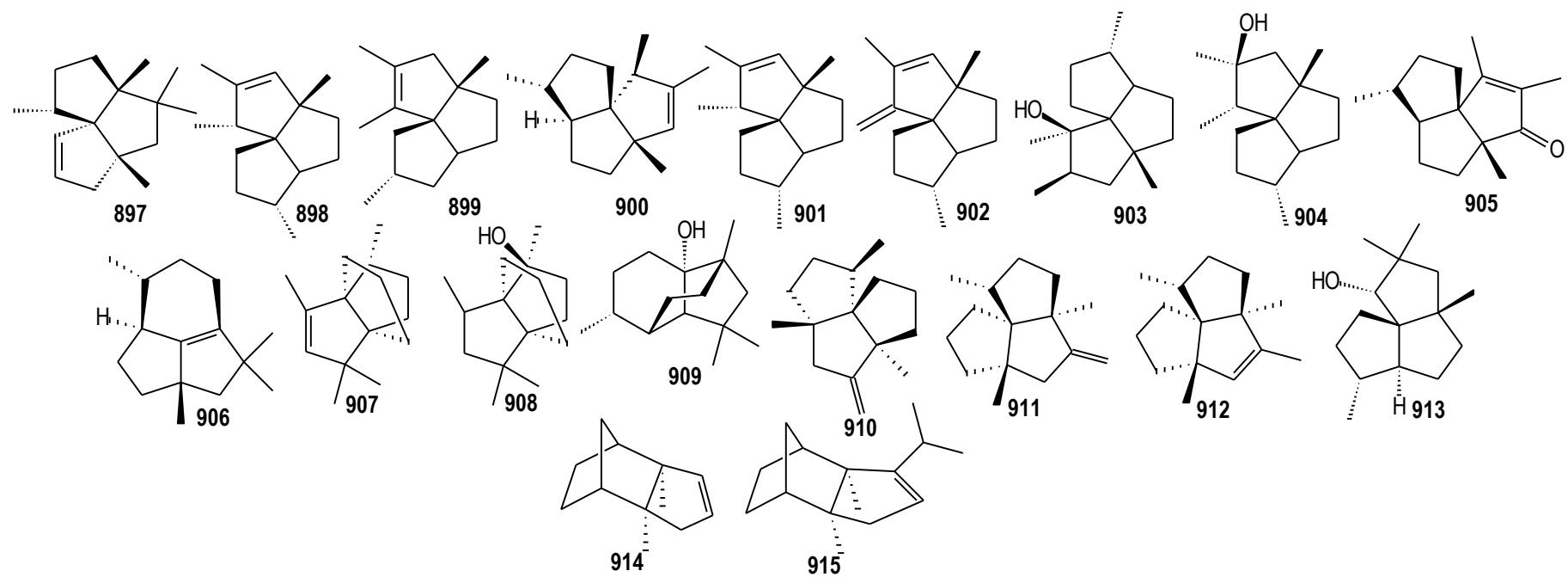
Prilog 2C_{II.26.}



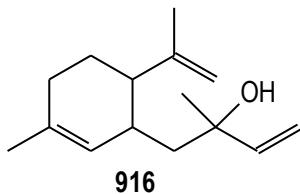
Prilog 2C_{II.27.}



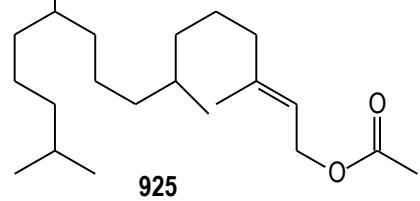
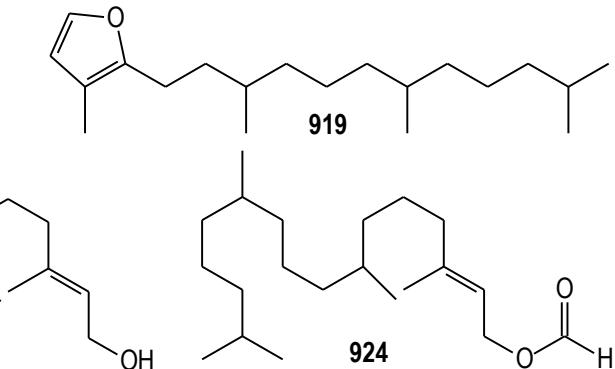
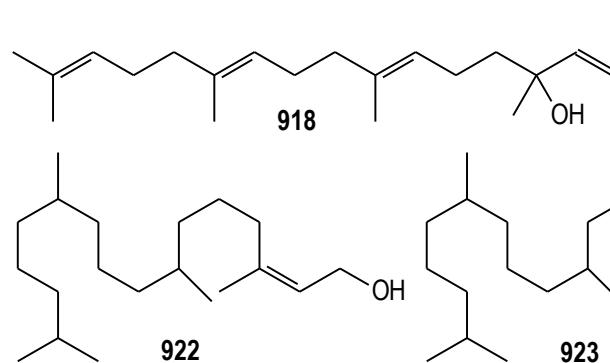
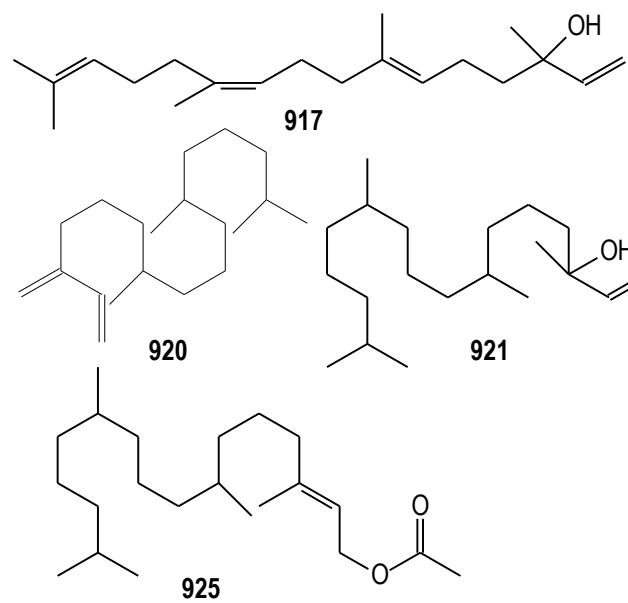
Prilog 2C_{II.28.}



Prilog 2C_{II.29.}

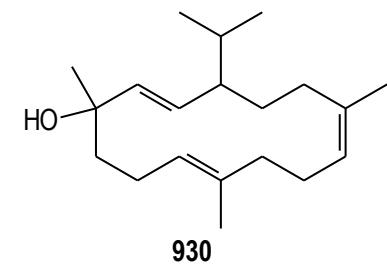
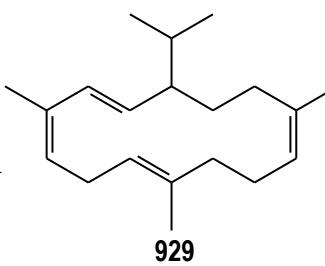
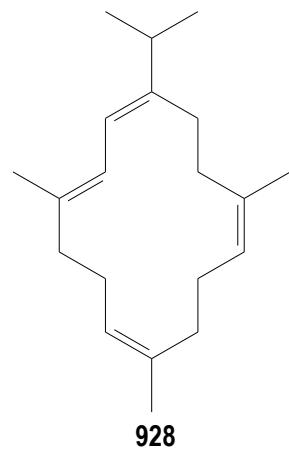
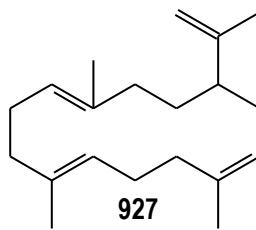
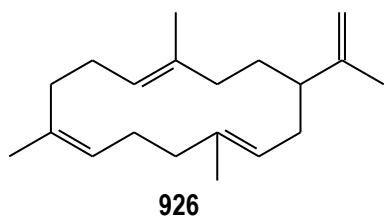


Prilog 2D_{I.1.}

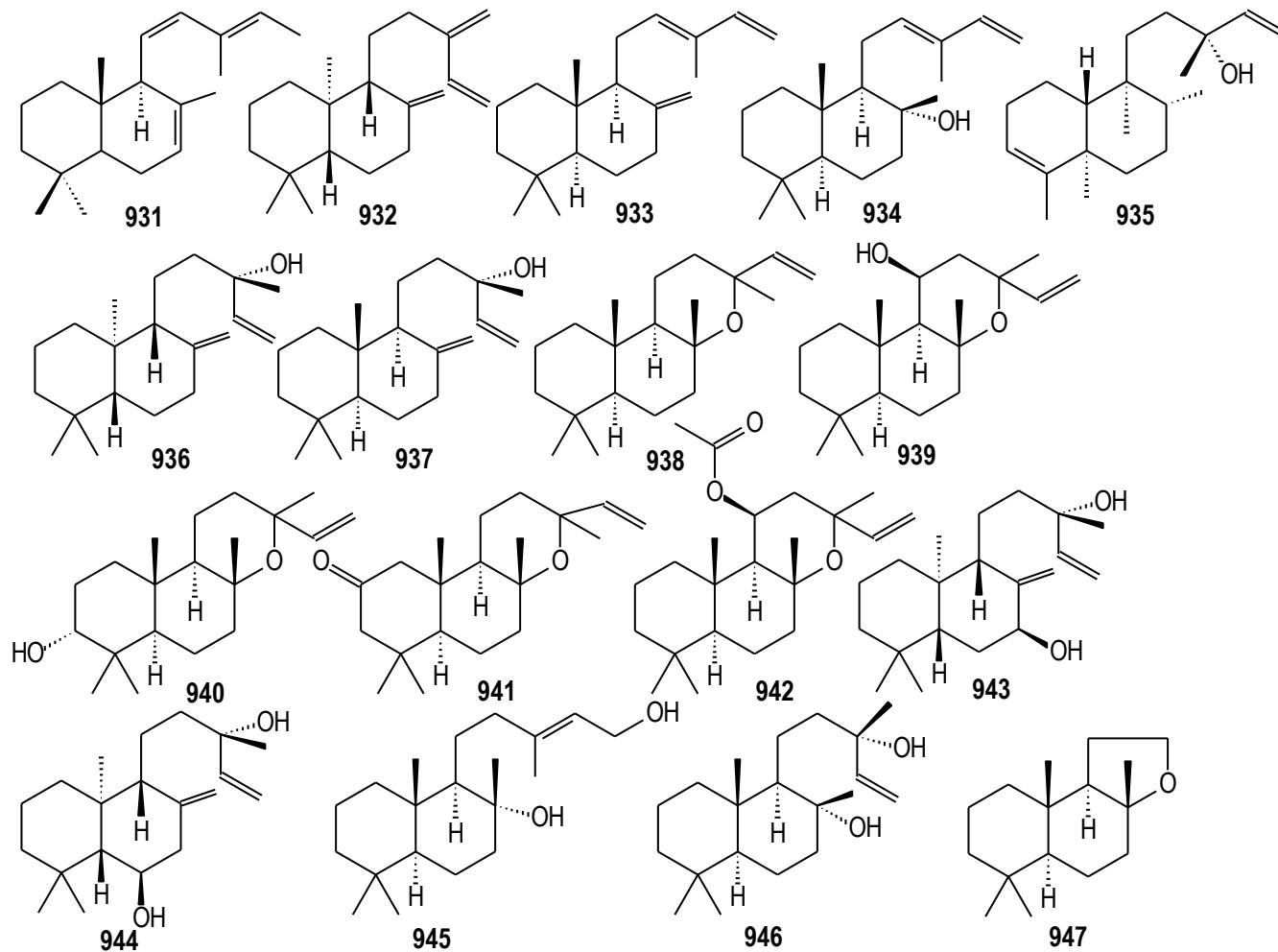


925

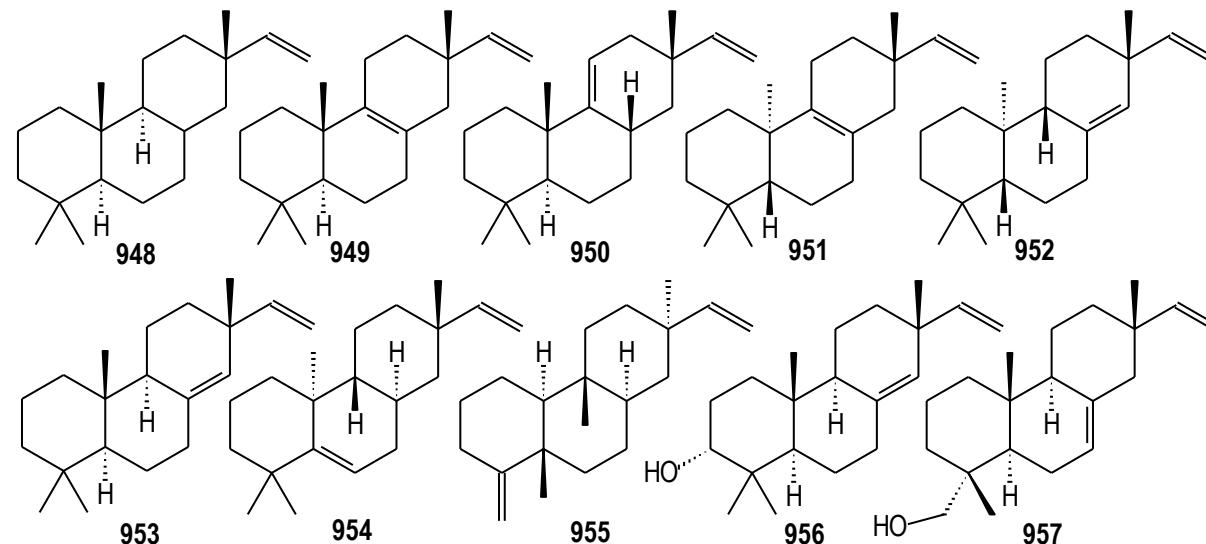
Prilog 2D_{II.1.}



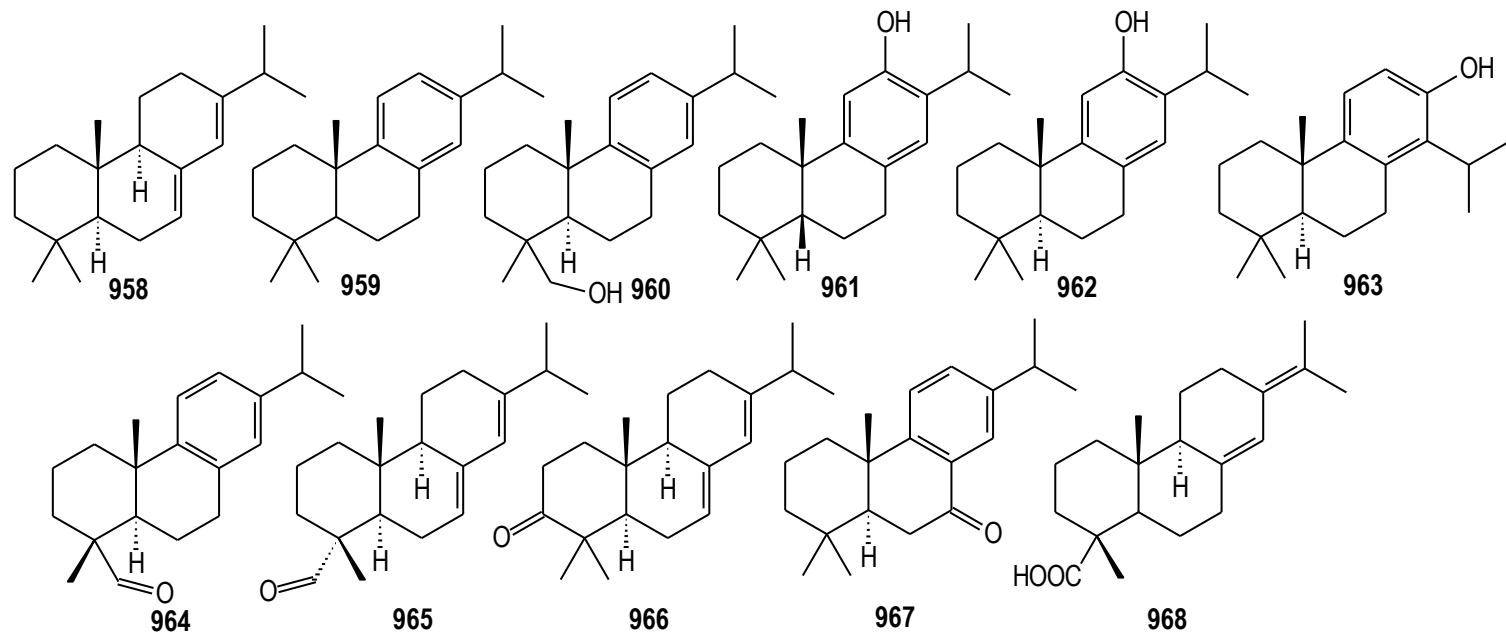
Prilog 2D_{II.2.}



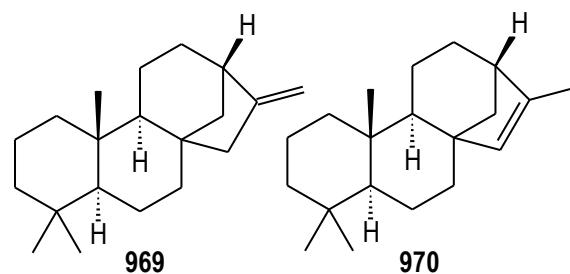
Prilog 2D_{II.3.}



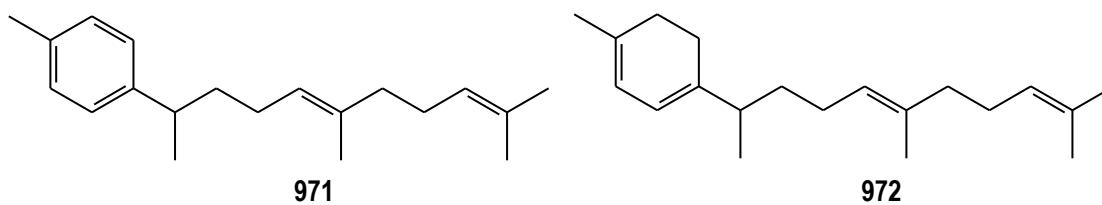
Prilog 2D_{II.4.}



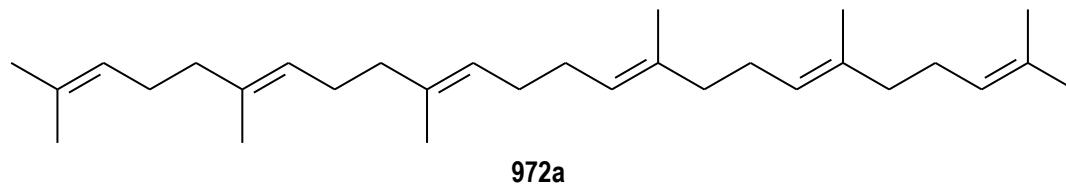
Prilog 2D_{II.5.}



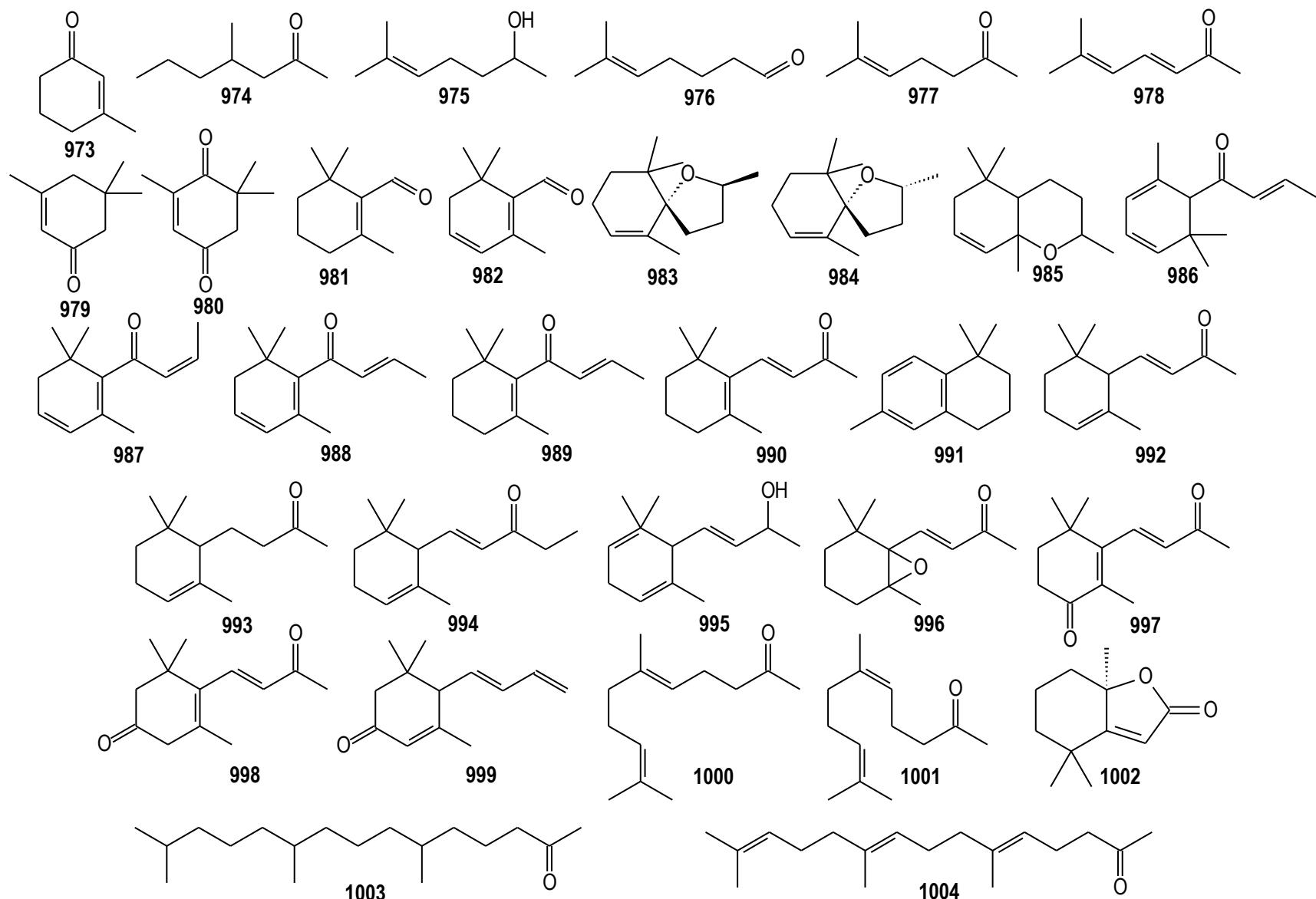
Prilog 2D_{II.6.}



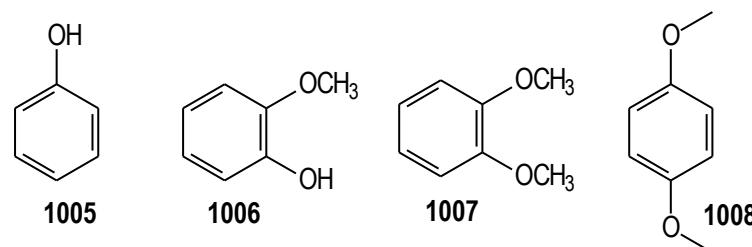
Prilog 2E



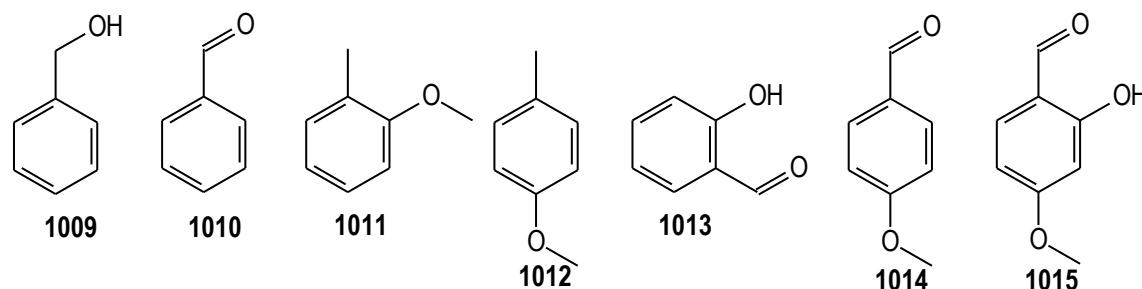
Prilog 2F

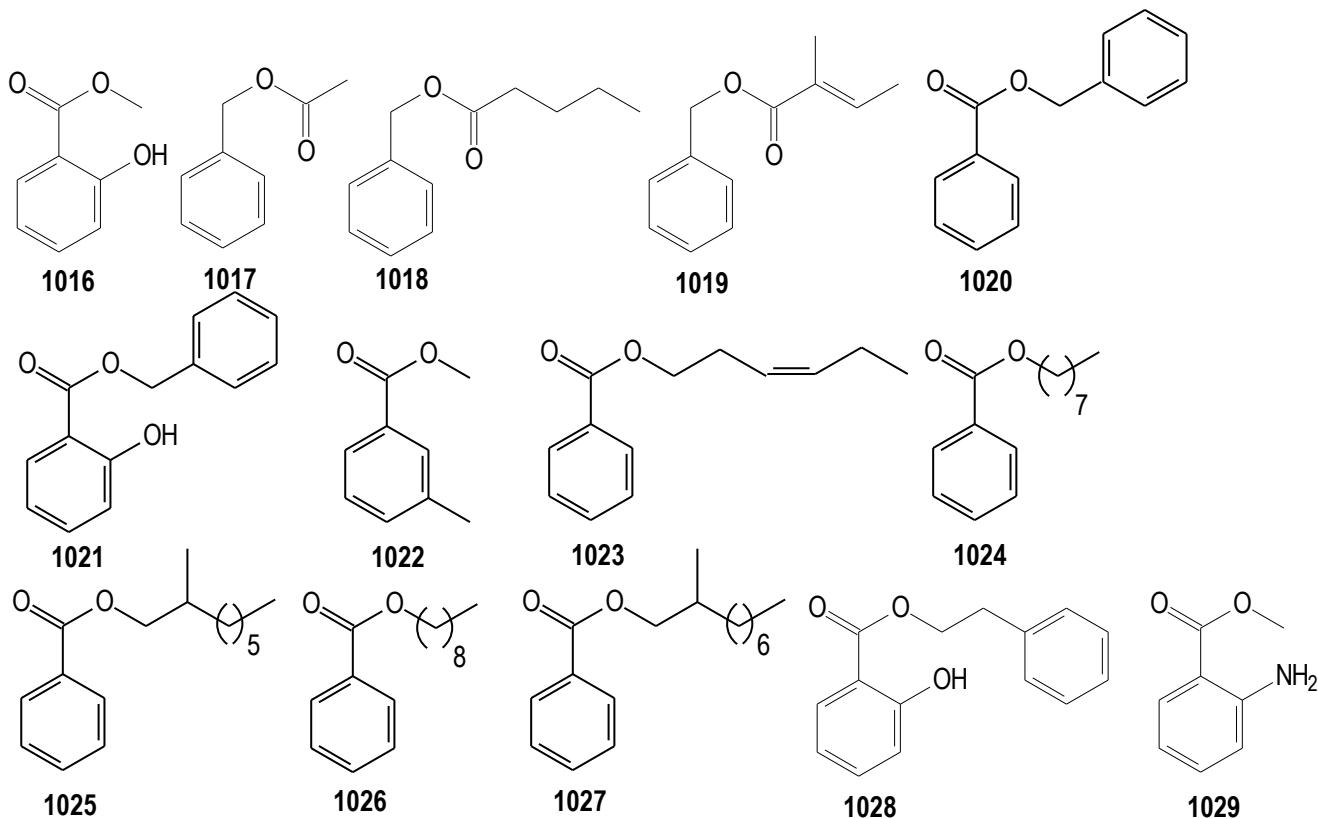


Prilog 3A

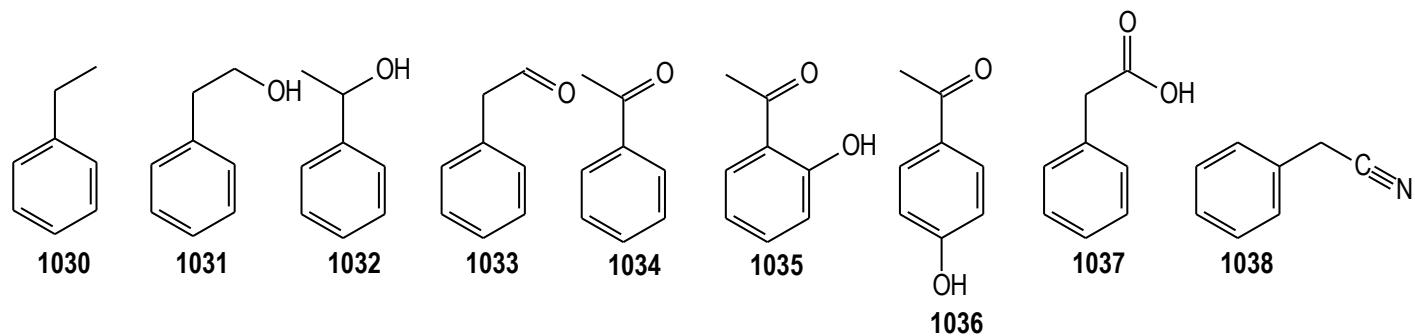


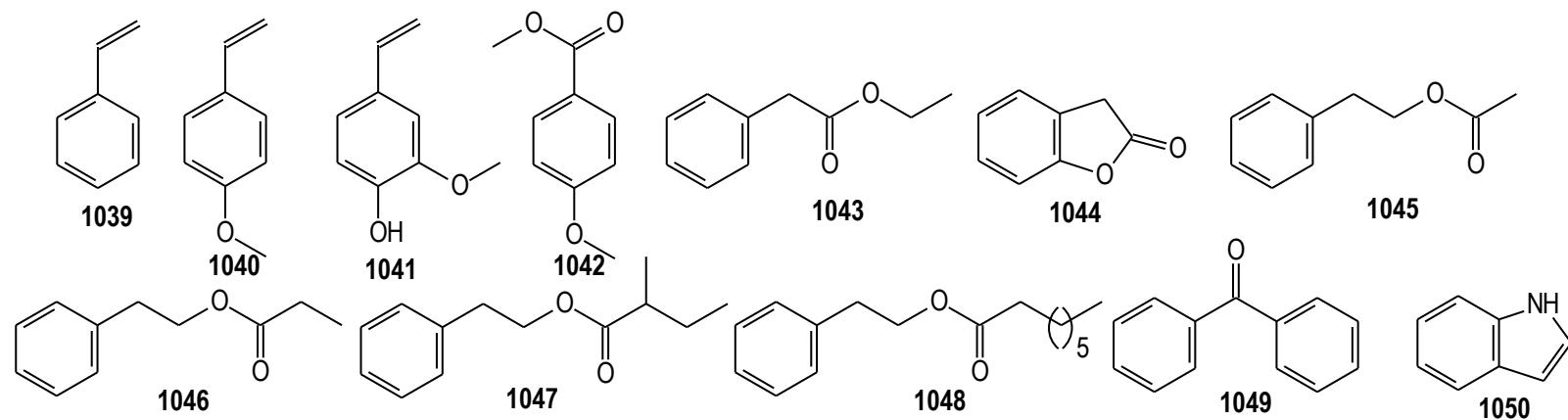
Prilog 3B



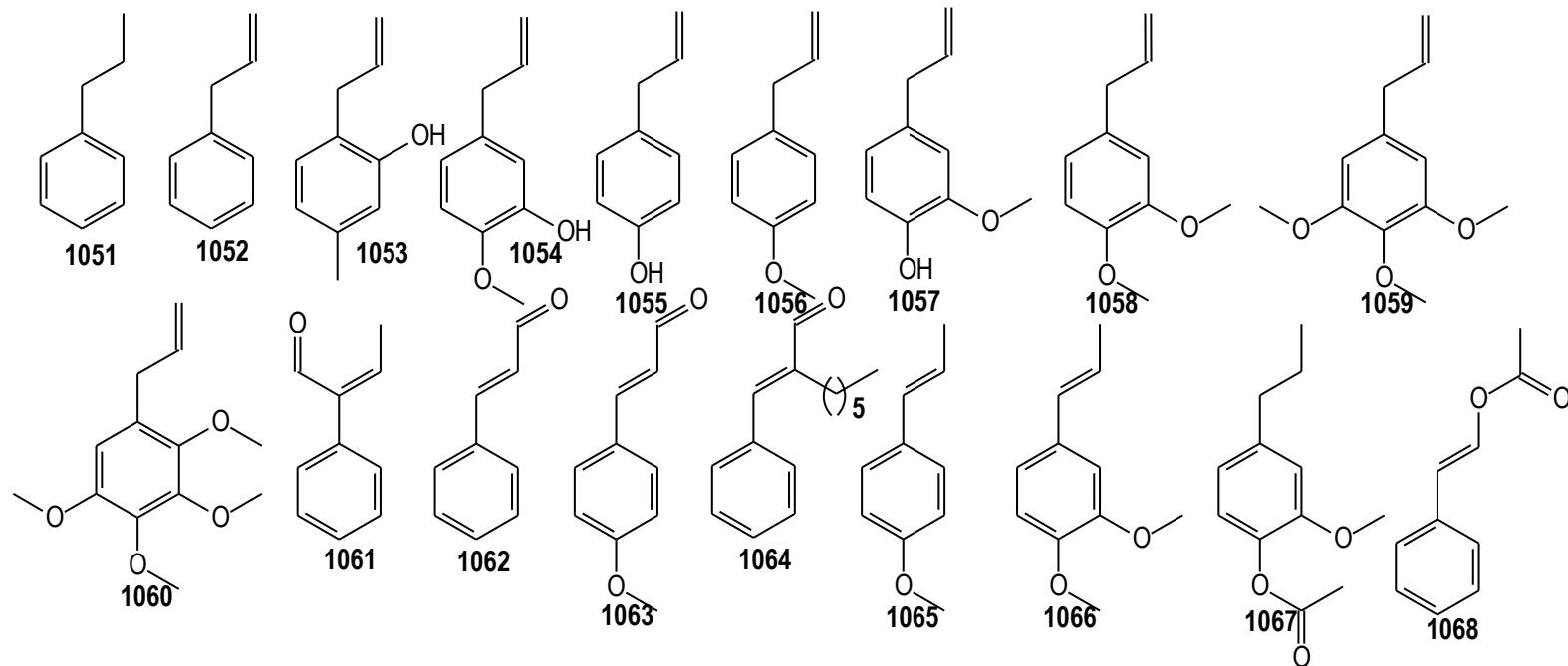


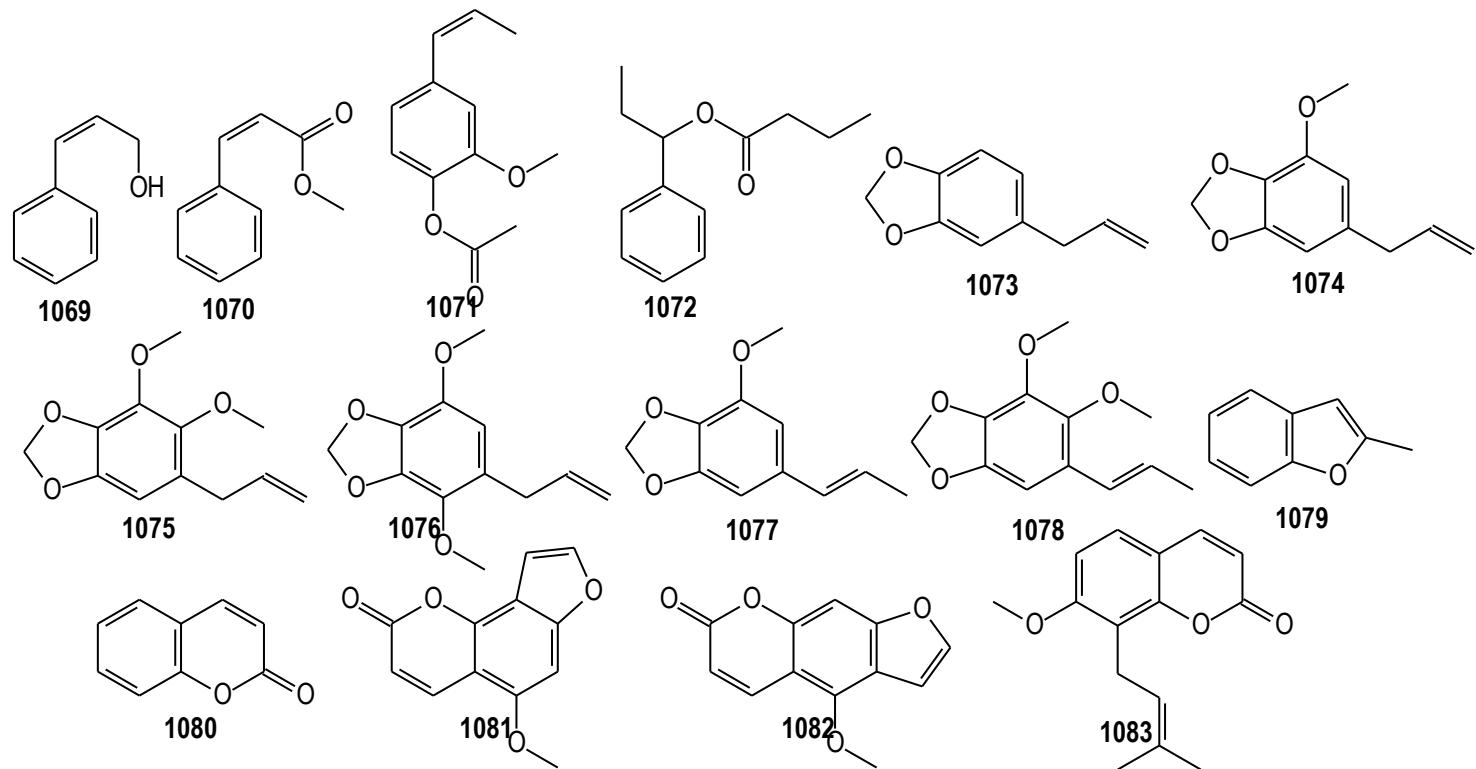
Prilog 3C



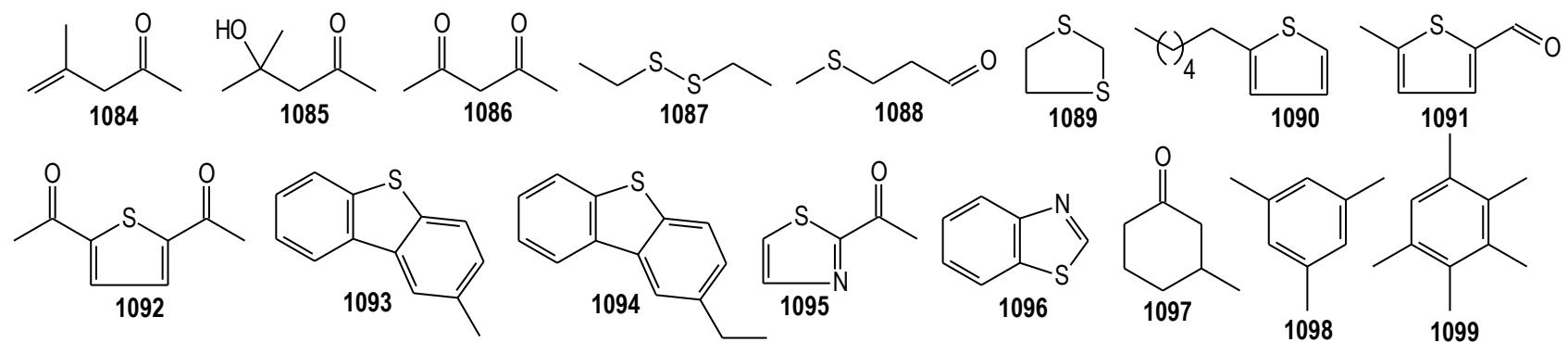


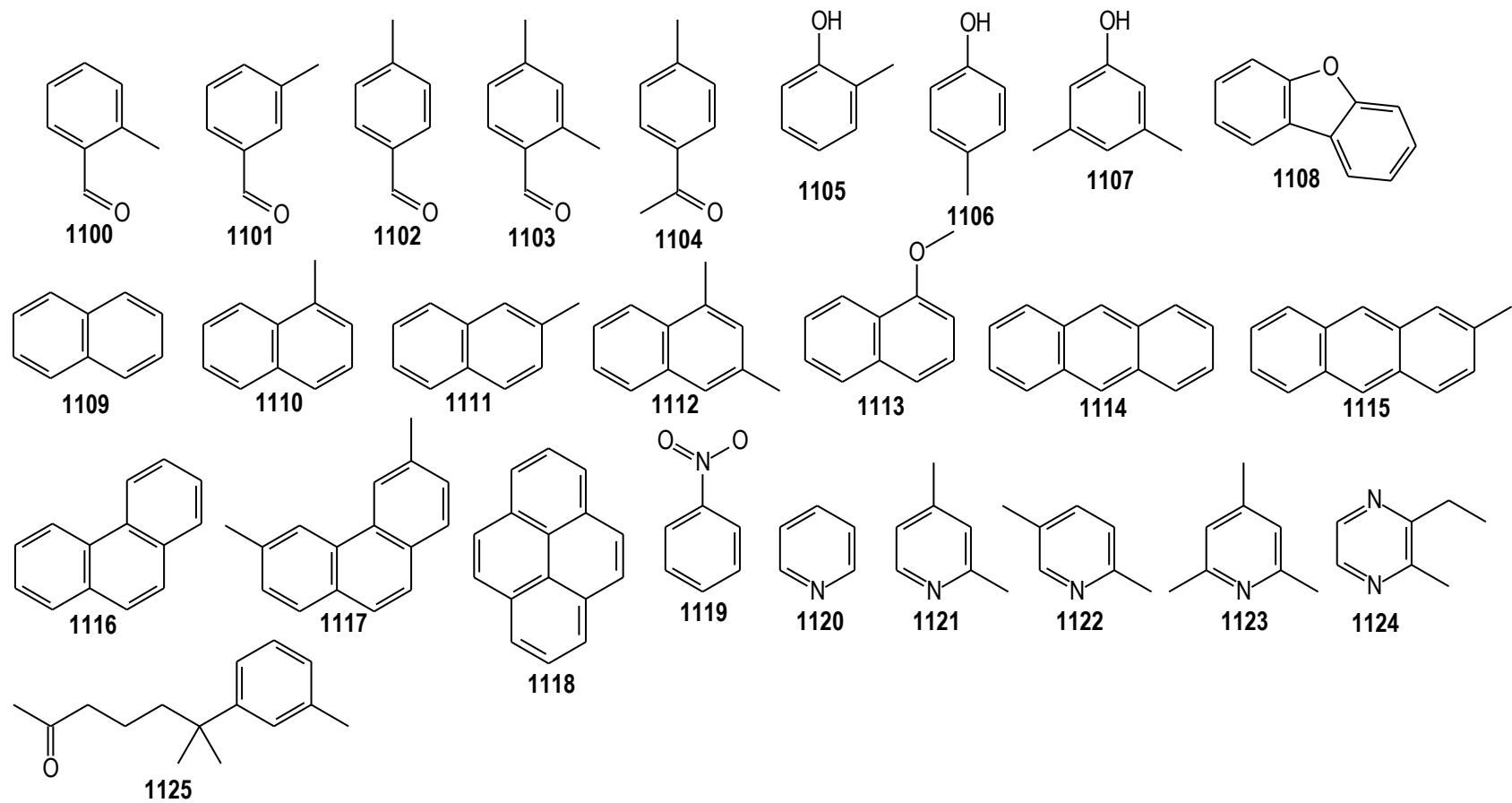
Prilog 3D





Prilog 4





Prilog 5

Tabela 6b. Hemski sastav komponenata identifikovanih u etarskom ulju taksona *Lamium album* L. (L59), *L. amplexicaule* L. (L60), *L. bifidum* Cirillo (L61), *L. galeobdolon* (L.) L. (L62), *L. garganicum* L. subsp. *laevigatum* Arcang. (L63), *L. maculatum* L. (L64), *L. purpureum* L. (L65), *Ajuga laxmannii* (L.) Benth. (L66) i *Stachys recta* L. (L87) analiziranih u svrhu izrade doktorske disertacije- nepublikovani podaci

RI ^a	Identifikovana komponenta	L59 (%)	L60 (%)	L61 (%)	L62 (%)	L63 (%)	L64 (%)	L65 (%)	L66 (%)	L87 (%)	Metod identifikacije
728	(E)-3-Penten-2-on	Tr	0	0	0	0	tr	0	0	0	a,b
762	1-Pentanol	0	0	0	0,1	tr	0	0	tr	tr	a,b,c
764	(Z)-2-Penten-1-ol	Tr	tr	0	tr	tr	tr	0	0,4	0,3	a,b
765	4-Penten-1-ol	0	0	0	0	0	0	0	0	tr	a,b
765	3-Metil-2-buten-1-ol (sin. Preol)	0	0	0	0	tr	tr	0	0,2	0,1	a,b
775	1-Heksen-3-on	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
778	3-Metil-2-butenal (sin. Preanal)	0	0	0	tr	tr	tr	0	0,1	0	a,b
783	2,4-Pentadion (sin. Acetil-aceton)	0	0	0	0	0	tr	0	0	0	a,b,c
794	3-Heksanol	0	0	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
801	Heksanal	0	0	0	0	tr	0	0	0,1	0	a,b,c
812	3-Furaldehid	0	tr	0	0	0	0	0	0	0	a,b
828	Furfural	0,4	0	tr	0,1	tr	0,1	0	0,2	0,3	a,b,c
830	4-Metilpentan-1-ol	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
831	4-Hidroksi-4-metil-2-pantanon	0	tr	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
844	(E)-3-Heksen-1-ol	0	0	0	tr	tr	0	tr	tr	0,1	a,b
844	(Z)-3-Heksen-1-ol	3,2	0,6	2,5	3,6	4,6	1	2,2	14,1	10	a,b
851	(E)-2-Heksen-1-ol	0	0	0,5	0	tr	tr	0	0	tr	a,b
859	(Z)-2-Heksen-1-ol	0,4	0,1	0	0,4	0	0	0,2	tr	2	a,b
862	1-Heksanol	0	0	tr	tr	0,3	0,1	tr	tr	tr	a,b,c
863	Etilbenzen	0	0	tr	tr	0	0	0	0	0	a,b
874	2,4-Dimetilpirimidin	0	0	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
901	3-Metiltiopropanal	Tr	0	0	tr	0	tr	0	0	tr	a,b
903	Heptanal	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b,c
911	(E,E)-2,4-Heksadienal	0	0	0	tr	tr	tr	0	tr	0,3	a,b
918	(E,E)-2,4-Heksadien-1-ol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	a,b
918	(Z)-3-Heksenil-formijat	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
922	3-Metil-2-buten-1-il-acetat	0	0	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
930	3-Metil-4-heptanon	0	0	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
935	(E)-3-Hepten-2-one	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	a,b
937	α-Pinen	0	0	0	tr	tr	tr	0	tr	0	a,b,c
955	(E)-2-Heptenal	0	0	0	tr	tr	0	0	tr	0	a,b
963	Benzaldehid	Tr	tr	tr	0,1	0,2	tr	tr	0,2	0,1	a,b,c
965	Heksanska kiselina	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b,c
967	1-Heptanol	0	0	0	tr	tr	0	0	0	0	a,b,c
971	1,3-Ditiolan	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
972	3-Metilbutil-propanoat	0	0	0	0	tr	0	0	tr	0	a,b
976	1-Oktien-3-ol	0,4	0	0,6	3,2	13,8	0,7	0,4	15,5	1,9	a,b
978	Fenol	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	a,b,c
982	β-Pinen	0	0	0	0,4	0	0	0	tr	0	a,b,c

987	3-Oktanon	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0	a,b
991	(E)-3-Okten-2-ol	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	a,b
992	6-Metil-5-hepten-2-ol	0	0	0	0	0,1	0	0	tr	0	a,b
995	3-Oktanol	0	0	0	0,1	0,2	tr	0	0,6	0	a,b
996	2,4,6-Trimetilpiridin	Tr	tr	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
1006	(E)-3-Heksenil-acetat	0	0	tr	tr	tr	0	0	0,1	0	a,b
1012	(E,E)-2,4-Heptadienal	Tr	0	0	tr	0,1	0	0	0,1	tr	a,b
1019	α -Terpinen	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	a,b,c
1021	2-Acetil-tiazol	0	tr	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1021	p-Cimen	0	0	0	1	0	0	0	0	0	a,b,c
1026	2-Etil-heksan-1-ol	0	tr	0,1	tr	tr	0	0	0,2	tr	a,b
1032	p-Ment-1-en (<i>sin.</i> Kavomenten)	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	a,b
1035	Benzil-alkohol	Tr	0,5	0,3	0,2	0,3	0,1	tr	1	0,2	a,b,c
1037	2-Acetyl-5-metilfuran	0	0	0	0	0	0	0	0	tr	a,b
1039	(E)-3-Okten-1-ol	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1046	Fenilacetaldehid	1,4	0,1	0,1	0,6	0,2	1,3	0,1	1,5	8,2	a,b,c
1047	Salicilaldehid	0	0	0	0	0	0	0	tr	0	a,b,c
1048	(E)- β -Ocimen	0	0	0	0	0	tr	0	0	0	a,b,c
1054	o-Krezol	0	tr	0	0	0	0	0	0	0	a,b
1055	5-Metildekan	0	0	tr	0	0	tr	0	0,1	0	a,b
1055	2-Metildekan	0	0	0	0	0	0	0	0	tr	a,b
1057	(E)-2-Oktenal	0	0	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
1061	γ -Terpinen (<i>sin.</i> p-Menta-1,4-dien)	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b,c
1066	(E)-2-Okten-1-ol	0	0	0,1	0,1	0,1	0	tr	0,4	0	a,b
1068	Acetofenon	0	tr	0,3	tr	0	0	0	0,6	0,1	a,b,c
1070	cis-Sabinen-hidrat	0	0	0	0	0,6	0	0	0	0	a,b
1070	(Z)-5-Okten-1-ol	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	a,b
1072	p-Menta-3,8-dien	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	a,b
1075	cis-Linalool-oksid (furanoid)	0	0	0	tr	0	0	0	0	0,1	a,b,c
1075	p-Krezol	0	0,1	0	0	0	0	tr	tr	0	a,b,c
1076	4-Metilbenzaldehid (<i>sin.</i> p-Toluenaldehid)	0	0	0	0	0,3	0	0	0	0	a,b
1087	2-Formil-5-metiltiofen	0	tr	0	0	0	0	0	0	0	a,b
1089	α -Kumil-alkohol (<i>sin.</i> 2-Fenil-2-propanol)	0	0	tr	0	0	0	0	0	0	a,b
1091	trans-Linalool-oksid (furanoid)	0	0	0	tr	tr	0	0	0	tr	a,b,c
1092	3-Nonanol	0	tr	0	0	0	0	0	0	0	a,b
1094	o-Gvajakol	0	tr	tr	0	tr	0,1	tr	0	0	a,b
1095	1-(2,5-Dimetil-3-furil)-etanon	0	0	0	0	0	0	0	0,4	0,1	a,b
1096	3-Acetil-2,5-dimetilfuran	Tr	0,2	0,1	0,1	tr	0	tr	0	0	a,b
1100	Undekan	0	0	0	0	0	0	tr	0	0	a,b,c
1101	Linalool	Tr	0,1	0,1	0,6	0,6	0,3	0,1	13,7	1,1	a,b,c
1103	trans-Sabinen-hidrat	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1105	Nonanal	0	tr	tr	tr	tr	tr	0	0,1	0	a,b,c
1108	6-Metil-3,5-heptadien-2-on	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	a,b
1116	2-Fenil-etanol	0	tr	0	0,3	0,3	0	tr	1,1	0,8	a,b
1116	3,4,5-Trimetil-2-furfural	0,2	0,6	0,2	0	0	0	tr	0	0	a,b
1120	p-Metilanizol	0	0	0	0	0	0	0	0	tr	a,b
1125	Izoforon	0	0	tr	0	0	0	0	0	0	a,b
1143	trans-p-Ment-2-en-1-ol	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1144	trans-Pinokarveol	0	0	0	tr	tr	0	0	0	0	a,b

1146	4-Ketoizoforon	0	tr	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
1146	cis-Verbenol	0	0	0	0	0,2	0	tr	0	0	a,b,c
1149	trans-Verbenol	0,2	0	0	0	1,1	tr	0,2	0,1	0	a,b,c
1153	p-Menta-1(7),2-dien-8-ol	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	a,b
1154	1-Fenil-etanol	0	0	0	0	0	0	0	0,3	0	a,b,c
1155	p-Metoksistiren	2,3	0	0	0	0	0	0	0	0	a,b,c
1160	2-Fenil-propenal (<i>sin.</i> Kumen aldehid)	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	a,b
1161	(E)-2-Nonenal	0	0	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
1167	2-Hidroksi-acetofenon	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0	a,b
1169	3,5-Dimetil-fenol	0	0,1	tr	tr	0	0	0	0	0	a,b
1171	p-Menta-1,5-dien-8-ol (<i>sin.</i> α-Felandren-8-ol)	0	0	0	0	0,1	0	tr	0	tr	a,b
1176	2-Metilbenzofuran	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1	a,b
1178	Umbelulon (<i>sin.</i> 3-Tujen-2-on)	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1182	Terpinen-4-ol	0	0	0	0	1,3	tr	0,2	0	0	a,b,c
1189	p-Cimen-8-ol	0	tr	0	0	tr	0	tr	0	0	a,b
1194	α-Terpineol	Tr	tr	tr	0,1	0,2	0,2	tr	0,5	0,5	a,b,c
1199	Metil-salicilat	0	0	tr	tr	0,4	0,6	0	0	tr	a,b,c
1201	2,5-Tiofendikarbaldehyd	Tr	0,1	0	0	0	0	tr	0	0	a,b
1203	Mirtenol	0	0	0	tr	tr	0	0,2	0	0	a,b,c
1206	Safranal	0	0	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
1207	Dekanal	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1211	Verbenon	0	tr	0	0	0,2	0	0	0	0	a,b
1211	γ-Terpineol	0	0	0	0	0	0	tr	0	0	a,b
1217	Metil-3-metilbenzoat	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1220	Kumaran	0	0,1	0	0,1	0	0	0	0	0	a,b
1225	β-Ciklocitral	0	0	0	tr	0	0	0	tr	0	a,b
1230	Nerol	0	0	0	0	0	0	0	0	tr	a,b
1231	cis-p-Menta-1(7),8-dien-2-ol	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	a,b
1252	Fenilacetatna kiselina	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	a,b,c
1257	Linalil-acetat	0	0	0	0	0	0,3	0	0	0	a,b
1257	Geraniol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	a,b
1258	cis-Hrizantenil-acetat	0	0	0,1	0	0,1	0,1	0	0	0	a,b
1259	Piperiton (<i>sin.</i> p-Ment-1-en-3-on)	0	0	0	0	0	0	0	tr	0	a,b
1260	2-Fenil-etil-acetat	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	a,b
1279	3-Metil-dodekan	0	0	0,1	0,1	0	0	0	0,1	0	a,b
1281	(E)-2-Decen-1-ol	0	tr	0	0	0	0	0	0	0	a,b
1282	Pregejeren B	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0	a,b
1299	Indol	0	0	0	0	0	0	tr	0	0	a,b
1300	Tridekan	0	0,1	tr	0	0,1	0	tr	0	0	a,b,c
1300	Dihidroedulan	Tr	0	0	tr	0	0	0	0	0,2	a,b
1309	Undekanal	0	0	0	tr	tr	0	0	0	0	a,b
1317	p-Vinilvajakol	0,3	0,2	0,4	0,6	0,2	tr	tr	0,8	tr	a,b,c
1318	(E,E)-2,4-Dekadienal	0	0	0	tr	tr	0	0	tr	0	a,b
1318	2-Oktil-furan	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	a,b
1325	(E)-3-Heksenil-tiglat	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	a,b
1334	p-Metoksiacetofenon	2,8	0	tr	0	0	0	0	0	0	a,b
1342	δ-Elemen	0	0	0	0,1	0	0	0,1	0	0	a,b
1355	α-Kubeben	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1360	Eugenol	0	0	0	0	0	tr	0	1	0,2	a,b,c

1378	α -llangen	Tr	0	0	0	0	0	0	0	0	a,b
1381	α -Kopaen	Tr	tr	0,1	0,1	0,5	0,2	0,2	0	0,2	a,b
1385	Geranil-acetat	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	a,b
1390	(E)- β -Damascenon	Tr	tr	0	0	tr	tr	0	0	0	a,b
1392	β -Burbonen	0,5	tr	tr	0,2	0,3	0,4	0,4	0	1,1	a,b
1396	β -Kubeben	0	0	0	0	tr	tr	0	0	0	a,b
1396	β -Elemen	0,3	tr	tr	1,2	0,4	0,4	tr	0	0,7	a,b
1400	Tetradekan	0	tr	0	0	0	tr	0	0	0	a,b,c
1402	(Z)-Jasmon	0	0,2	tr	tr	0,1	0	tr	0	0,1	a,b
1407	Dodekanal	0	0	0	tr	tr	0	0	0	0	a,b
1410	Geosmin	0	0	0,1	0	0	0	0,2	0	0	a,b
1414	(Z)-Kariofilen (<i>sin.</i> Izokariofilen)	0	0	0	0,4	0	0	0	0	0	a,b
1417	α -Gurjunen	0	0	0	0	0	tr	0	0	0	a,b
1418	(E)- β -Damaskon	0	0	0	0	tr	0	0	0	tr	a,b
1419	cis- α -Bergamoten	0	0	0	0	0	0	0	0	0,4	a,b
1422	β -llangen	0	tr	0	0	0	0	0,3	0	0	a,b
1426	β -Kariofilen	4,6	0,1	1,2	0,7	3,6	4,5	tr	0,1	7,1	a,b,c
1427	Longifolen	0	0	0	0	0	0	0	0	tr	a,b
1435	β -Kopaen	Tr	0	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0,1	a,b
1439	γ -Elemen	0	0	0	0,1	tr	0	0	0	0	a,b
1441	trans- α -Bergamoten	0	0	0	0	tr	tr	0,2	0	tr	a,b
1443	Kumarin	0	0	0	0	0	0	0	22,7	0	a,b,c
1443	α -Gvajen	0	0	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
1448	(Z)- β -Farnezen	0	0	0	0	tr	0	0	0	0,1	a,b
1451	2-Metil-5-(1,1,5-trimetil-5-heksenil)-furan	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	a,b
1453	Izogermakren D	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	a,b
1457	Geranilaceton	0	0	tr	0	0,1	0	tr	0	0	a,b
1458	(E)- β -Farnezen	1,1	0,1	tr	0	4,5	tr	0,6	0	1,8	a,b
1460	α -Humulen (<i>sin.</i> α -Kariofilen)	0,9	0,4	1,5	0,2	tr	2,7	tr	0	0,1	a,b,c
1461	4-Metil-tetradekan	0,9	tr	0	tr	tr	0	0	0,4	0	a,b
1463	Farnezan (<i>sin.</i> 2,6,10-Trimetildodekan)	0	0	0	0	0	0	1	0	0	a,b
1467	allo-Aromadendren	0	0	0	0,8	0	0	0	0	0	a,b
1469	cis-Muurola-4(14),5-dien	0	0	0	0	0	0	0	0	tr	a,b
1469	9-epi-(E)-Kariofilen (<i>sin.</i> 2-epi-(E)- β -Kariofilen)	0	0	0	0	0	0,7	0	0	0	a,b
1474	Selina-4,11-dien	0	0	0	0,6	0	0	0	0	0	a,b
1474	1-Dodekanol	0	0	0	0	0,3	0	0	0	0	a,b
1481	γ -Muurolen	0	0	0	0	tr	0,2	0	0	0,1	a,b
1482	(E)-2-Dodecen-1-ol	0	0	0	0	0	0	0,2	0	0	a,b
1487	α -Kurkumen (<i>sin.</i> ar-Kurkumen)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	a,b
1489	(E)- β -Jonon	Tr	0	0	0	0	0	tr	0,2	0,1	a,b
1489	Germakren D	35,6	2,2	22,1	12,1	7,3	43,4	32,3	0	10,3	a,b,c
1490	trans- β -Bergamoten	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1492	1-Tetradecen	0	0	0	0	tr	tr	0	0	0	a,b
1493	β -Selinen	0	0	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
1495	2-Tridekanon	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	a,b
1497	(3Z,6E)- α -Farnezen	0	0	0	2,6	0	1,7	0	0	0	a,b
1497	α -Zingiberen	1,4	0,1	0,6	3,4	2,1	0	tr	0	0	a,b
1499	α -Selinen	0	0	0	0,7	0	0	0	0	0	a,b
1500	Pentadekan	Tr	0,1	tr	0	tr	0	0,5	0	0	a,b,c

1501	Biciklogermakren	0,2	0	0,2	2,5	0,9	5,1	0,5	0	1,1	a,b
1505	α -Muurolen	0	0	0	0	tr	tr	tr	0	0	a,b
1503	Benzil-tiglat	0	0	0	0	0	0	0	0	tr	a,b
1509	(3E,6E)- α -Farnezen	1,8	0,1	0,5	tr	0	2,2	tr	0	0,3	a,b
1511	Germakren A	Tr	0	0	1,9	0	0,7	1,5	0	0,6	a,b
1513	β -Bisabolen	0	0	0,8	0	1,4	0	0	0	0	a,b
1518	Dibenzofuran	0	0	0	0	0	0	tr	tr	0	a,b
1520	γ -Kadinen	0	0	0	0	tr	0,2	0	0	tr	a,b
1521	Kubebol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	a,b
1523	3,4-Dimetil-5-pentil-2(5H)-furanon	0	0,1	0	0	0,3	0	0	0,2	0	a,b
1524	7- <i>epi</i> - α -Selinen	0	0	0	0,4	0	tr	tr	0	0	a,b
1527	δ -Kadinen	0,3	0,1	0,2	1,3	1,1	0,8	0,2	0	0,6	a,b
1539	<i>trans</i> -Kadina-1,4-dien	0	0	0	0	0	tr	0	0	0	a,b
1544	α -Kadinen	0	0	0	0	0	tr	0	0	0	a,b
1547	α -Kopaen-11-ol	0	0	0	0,3	0	0	0	0	0	a,b
1555	Hedikariol	0	0	0	0,2	0,2	0	0	0	0	a,b
1565	Germakren B	0	1,2	0	1,8	1,8	0,7	0	0	0	a,b
1565	(<i>E</i>)-Nerolidol	0	0	tr	0	0	0	0,2	0	0,6	a,b
1569	15-nor-4-Burbonanon	0	0,2	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1571	γ -Undekalakton	0	0,3	0	0	0	0	0	0	0	a,b
1574	(<i>Z</i>)-3-Hekseni-benzoat	0	0	0	tr	0	tr	0,2	0	0,6	a,b
1580	(<i>Z</i>)-Dihidro-apofarnezol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	a,b
1583	Germakren D-4-ol	0,5	0,4	0,2	1,2	0,6	4,1	0,1	0	0	a,b
1585	Spatulenol	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0,1	a,b,c
1592	Kariofilen-oksid	0,6	0,1	0	0	1,5	0,2	0	0	0,5	a,b,c
1599	Kubeban-11-ol	0	0	0	0	0	0	0	0	tr	a,b
1600	Heksadekan	Tr	0,1	0	0	0	0	tr	0	0	a,b,c
1601	Globulol	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	a,b
1603	Rozifoliol	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1609	Vidrol	0	0	0	0	0,3	0	0	0	0	a,b
1610	LEDOL	0	0	0	0,1	0	0,4	0	0	0	a,b
1614	Tetradekanal	0	0,2	tr	0	0,3	0	tr	0	0	a,b
1618	Humulen-epoksid II	0	0,6	0	0	0,6	0	0	0	0	a,b
1623	1,10-di- <i>epi</i> -Kubenol	0	0	0	0	0	0,3	0	0	0	a,b
1627	Junenol	0	0	0	0	0	0	tr	0	0	a,b
1629	10- <i>epi</i> - γ -Eudezmol	0	0	0	0	0,2	0	0	0	0	a,b
1631	Megastigmatrienon	0	0,1	0	0,1	0	0	tr	0	0	a,b
1634	1- <i>epi</i> -Kubenol	0	0	0	0,1	tr	0	0	0	tr	a,b
1646	<i>cis</i> -Gvaja-3,9-dien-11-ol	0	0	0	2,9	0	0	0	0	0	a,b
1648	τ -Kadinol (<i>sin.</i> α -Kadinol)	0	0,2	0,1	0	tr	0	tr	0	0	a,b
1650	<i>epi</i> - α -Murrolol (<i>sin.</i> τ -Muurolol)	0	0	0	0,3	0,8	0,5	0	0	0,4	a,b
1651	Kubenol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	a,b
1653	α -Muurolol (<i>sin.</i> Toreiol)	0	0,1	0,2	0	0,2	0,1	0	0	0	a,b
1657	Agarospirol	0	0	0	0	0	0	tr	0	0	a,b
1662	(<i>E</i>)-4-Oksob- β -jonon	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0	a,b
1663	α -Kadinol	Tr	0,6	0	1,5	2,2	1,5	0,5	0	0,4	a,b
1664	7- <i>epi</i> - α -Eudezmol	0	0	0	4	0	0	0	0	0	a,b
1668	<i>ar</i> -Turmeron	0	0	0	0	0	0	0	0	tr	a,b
1669	Intermedeol (<i>sin.</i> Eudezm-11-en-4-ol)	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b

1671	(Z)-9-Tetradecen-1-ol	0	0,1	0	0	0,7	0,2	tr	0	0	a,b
1675	γ -Dodekalakton	0	0	0	0,4	0	0	0	0	0	a,b
1677	1-Tetradekanol	0	0,3	tr	0	0,1	0,1	0,5	0	0	a,b
1677	Gvaja-3,10(14)-dien-11-ol	0	0	0	0,3	0	0	0	0	0	a,b
1679	14-Hidroksi-9- <i>epi</i> -(E)-kariofilen	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1681	Bulnezol	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	a,b
1687	(E)-12-Tetradecen-1ol	0	0,2	0	0	0	0	tr	0	0	a,b
1690	α -Bisabolol	0	0	0	0	1,1	0	0	0	0	a,b
1691	2,3-Dihidrofarnezol	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0	a,b
1691	1-Heptadecen	0	0	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
1692	<i>epi</i> - α -Bisabolol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	a,b
1694	Germakra-4(15),5,10(14)-trien-1 α -ol	0	0,3	0	0	0,3	0	tr	0	tr	a,b
1695	Eudezma-4(15),7-dien-1 β -ol	0	0	0	tr	0	0,1	0	0	0	a,b
1696	Akorenon B	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0,1	a,b
1700	Heptadekan	Tr	0	0,1	tr	0	0	0,3	0	0	a,b,c
1700	(Z)- <i>trans</i> - α -Bergamotol	0	0	0	0	0	0	tr	0	0	a,b
1700	\checkmark lobunol	0	0	0	0,7	1,1	0,7	0	0	0	a,b
1716	Pentadekanal	0,3	0,3	0,1	0,1	0,8	0,1	tr	0	0,1	a,b
1719	(E,Z)-2,6-Farnezal	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1722	14-Hidroksi- α -humulen	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	a,b
1741	(E,E)-2,6-Famezal	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0	a,b
1747	Mint-sulfid	Tr	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0	0	a,b
1753	5-Metilheptadekan	0	0	0,1	tr	0	0	0	0	0	a,b
1762	Tetradekanska kiselina (sin. Miristinska kiselina)	0	0,8	0	0	0	0	0	0	0,3	a,b
1765	Ambroksid	0	0	0	0,1	0	0	tr	0	0	a,b
1769	Benzil-benzoat	0	0,2	tr	0	tr	0	0	0	0,3	a,b,c
1770	14-Hidroksi- α -muurolen	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0	a,b
1780	(E)-2-Tridecen-1-ol	0	0	0	0	tr	0	0	0	0	a,b
1780	7-Acetoksi-elema-1,3-dien-8-ol	0	0	0	0,7	0	0	0	0	0	a,b
1782	p-Krezil-oktanoat	0	0	tr	0	0	0	0	0	0	a,b
1782	Fenantren	0	0,2	0	0	0,3	0	0,6	0,1	0	a,b
1786	1-Pentadekanol	0	0,2	0	0,1	0	0	0	0	0	a,b
1788	δ -Tridekalakton	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0	a,b
1789	(E)- α -Atlanton	0	0	0	0	0	0	0	0	tr	a,b
1793	2-Oktil-benzoat	0	0	0	0	0	tr	0	0	0	a,b
1797	8a-Acetoksielomol	0	0	0	0,3	0,2	0	0	0	0	a,b
1800	Oktadekan	Tr	0,1	tr	0	tr	tr	tr	0	0	a,b,c
1807	(Z)- <i>trans</i> - α -Bergamotil-acetat	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	a,b
1818	Heksadekanal (sin. Palmitaldehid)	0	0,2	0	tr	0,2	tr	tr	0	0	a,b
1827	Izopropil-tetradekanoat (sin. Izopropil-miristat)	0	0,1	0	0	tr	0	tr	0	0	a,b
1841	Oktil-benzoat	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	a,b
1841	Neofitadien, izomer I	0	0,5	0	0,1	0,2	0	0	0	0	a,b
1842	(E,E)-2,6-Farnezil-acetat	0	0	0	0	0	0	tr	0	0	a,b
1845	Heksahidrofarnezilaceton	2,5	6,2	1	0,7	1,6	0,9	1,6	1,7	0,5	a,b
1862	Nonil-benzoat	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	a,b
1863	Neofitadien, izomer II	0	0,1	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
1877	Benzil-salciat	0	0	0	0,1	tr	0	tr	0	0	a,b,c
1881	1-Heksadekanol	0	0,6	0	0	0	0	tr	0	0	a,b

1883	Neofitadien, izomer III	0	tr	0	tr	0,1	0	0	0	0	a,b
1891	(Z,Z)-8,11-Heptadekadienal	0	0	0	0	0,1	0	0	0	tr	a,b
1891	1-Nonadecen	0	0,2	0	0	0	0	0	0	tr	a,b
1892	2-Nonil-benzoat	0	tr	0	0	0	tr	0	0	0	a,b
1896	(Z,Z,Z)-8,11,14-Heptadekatrienal	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	a,b
1900	Nonadekan	Tr	0,7	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,5	0	a,b,c
1919	Heptadekanal	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	a,b
1919	(E,E)-5,9-Farnesilaceton	0	0	tr	0	0	0	0	0	0	a,b
1923	3-Metil-2-(3,7,11-trimetildodecil)-furan	0	0,4	0	0	0,2	0	0	0	0	a,b
1928	Metil heksadekanoat (<i>sin.</i> Metil palmitat)	Tr	0,2	tr	tr	0	tr	0	0	0	a,b
1929	2-Metilantranen	0	0	0	0	0	0	tr	0	0	a,b
1944	(Z)-9-Heksadecenska kiselina (<i>sin.</i> Palmitoleinska kiselina)	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	a,b
1950	Izofitol	0	0,1	0	tr	tr	0	0	0	0	a,b
1961	Heksadekanska kislina (<i>sin.</i> Palmitinska kiselina)	2,8	7,6	0,1	1	3,5	tr	tr	0	8,1	a,b,c
1975	Sandarakopimara-8(14),15-dien	0	1	0	0,1	0	tr	0	0	0	a,b
1980	Heksil dodekanoat (<i>sin.</i> Heksil laurat)	0	0	0	0	0	0	0,2	0	0	a,b
2000	Eikozan	Tr	0,2	0	tr	tr	0,2	tr	0,1	tr	a,b,c
2003	7,15-Izopimaradien	0	0	0	0	0,3	0	0	0	0	a,b
2022	Oktadekanal (<i>sin.</i> Stearaldehid)	0	0,2	0	tr	0,1	0	tr	0	tr	a,b
2025	13-epi-Manoil-oksid	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0	a,b
2026	Izopropil-heksadekanoat (<i>sin.</i> Izopropil-palmitat)	0	0,1	0	tr	0,6	0	0	0	0	a,b
2032	(E,E)-Geranol-linalool	0	0,2	0	tr	tr	tr	0	0	0,4	a,b
2051	16-Kauren	0	0	0	tr	0	0	0	0	0	a,b
2053	3,6-Dimetilfenantren	0	0	0	0	0	0	tr	0	0	a,b
2065	Abietatrien (<i>sin.</i> ar-Abietatrien)	0	0	0	0,1	0,3	0	0	0,1	0	a,b
2068	Piren	0	0,2	0	0	0	0	0,3	0	0	a,b
2079	Heptadekanska kiselina	0	0,1	0	0	0	0,1	0	0	0	a,b
2089	1-Oktadekanol	Tr	1,3	0	0	0,4	0,3	tr	0	0	a,b
2096	Metil-(Z,Z)-9,12-oktadekadienoat (<i>sin.</i> Metil-linoleat)	0	0,3	0	0	0,1	0	0	0	0	a,b
2100	Heneikozan	1	0,7	0,2	0,4	tr	0,3	0,2	0,6	0,2	a,b,c
2103	Metil-(Z,Z,Z)-9,12,15-oktadekatrienoat (<i>sin.</i> Metil linolenat)	0	1,5	0	tr	tr	0	tr	0	0	a,b
2103	Metil-(Z)-9-oktadecenoat (<i>sin.</i> Metil-oleat)	0	0	0	0	0	tr	0	0	0	a,b
2110	γ -Heksadekalakton (<i>sin.</i> γ -Palmitolakton)	0	0	0	0,1	0	0	tr	0	0	a,b
2115	(E)-Fitol	10,3	32,8	0,3	8,5	17,7	6,5	17,7	5,3	20,1	a,b
2135	(Z,Z)-9,12-Oktadekadienska kiselina (<i>sin.</i> Linolna kiselina)	0,5	1,6	0	0	0,5	0	0	0	0,5	a,b,c
2140	(Z,Z,Z)-9,12,15-Oktadekatrienska kiselina (<i>sin.</i> Linolenska kiselina)	0,8	5	0	0,1	0,7	0	0	0,2	1,8	a,b,c
2146	(Z)-9-Oktadecenska kiselina (<i>sin.</i> Oleinska kiselina)	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	a,b,c
2149	2-Heksadecil-butanoat	0	0	0	0	0	0	0,2	0	0	a,b
2156	(E)-Fitil-formijat	0	0,9	0	0	0,3	0	0	0	0	a,b
2163	Oktadekanska kiselina (<i>sin.</i> Stearinska kiselina)	0,9	0,9	0	0	0,1	0	0	0	0	a,b,c
2200	Dokozan	0,5	1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	a,b,c
2222	(E)-Fitil-acetate	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	a,b
2227	Eikozanal	0,3	0,2	tr	tr	0,1	0	tr	0	0,1	a,b
2241	Sandarakopimaradien-3 β -ol	0	0,6	0	0	0	0	0	0	0	a,b

2264	4-Metildokozan	0	0	0	0	0	0	tr	0	0	a,b
2273	1-Eikozanol	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0	a,b
2275	(E)-5-Eikozen	0	0	0,1	0	0	0	tr	0	0	a,b
2279	(Z)-9-Trikozen	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0	a,b
2300	Trikozan	8,9	0,2	1,5	4,1	0,2	4,1	3,2	0,8	0,7	a,b,c
2310	Izopimarol	0	0,6	0	0	0	0	0	0	0	a,b
2331	Heneikozanal	0	0,2	0	0	0	0	0	0	0	a,b
2400	Tetrakozan	0	4	0,3	0,6	0,9	2,1	0,3	0,1	0,1	a,b,c
2431	Dokozanal	0	0	0,1	0,1	0	0	0,3	0	0	a,b
2432	Metil-heneikozanoat	0	0,3	0	0	0,5	0	0	0	0	a,b
2492	1-Pentakozen	0	0	0	0,1	0	0	0,7	0	0,1	a,b
2500	Pentakozen	1,1	0,9	3,6	5,9	0,3	0,7	5,4	0,6	1	a,b,c
2530	Trikozanal	0	0,2	0	0	0,4	0,2	0	0	0	a,b
2532	Metil-dokozanoat	0	0	0	0,2	0	0	0,3	0	0	a,b
2594	1-Heksakozen	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	a,b
2600	Heksakozen	0	0,3	0,1	0,4	0	0	0,3	0	0,2	a,b,c
2632	Tetrakozanal	0	0	0,2	0,1	0	0	0	0	0	a,b
2700	Heptakozan	8,4	8,2	3,6	6,2	1,9	4,9	8,5	1,1	3,5	a,b,c
2732	Metil-tetrakozanoat	0	1	0	0,4	1,7	0	0,2	0	0	a,b
2800	Oktakozan	0	0	0,7	0,4	0	0	0,3	tr	0,3	a,b,c
2832	Heksakozanal	0	0	0,1	0,1	0	0	0	0	0	a,b
2834	Skvalen	0	0	0	0,1	0	0	0,2	0	0,1	a,b,c
2886	3-Metiloktakozan	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	a,b
2900	Nonakozan	0	0	49,1	4,4	0	0	12,1	4	3,7	a,b,c
2934	Metil-heksakozanoat	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	a,b
3000	Triakontan	0	0	0,6	0,2	0	0	0,3	0,1	0,2	a,b,c
3100	Hentriakontan	0	0	1,5	1,7	0	0	1,2	1,4	1,2	a,b,c
3200	Dotriakontan	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0	a,b,c
Ukupno identifikovano		98,9	96,2	97,3	93,9	97,5	98,5	98,4	95,1	99,1	

Klasa jedinjenja

Terpenoidi	58,3	44,2	28,6	55,5	58,1	79,8	57,0	20,3	99,1
Hemiterpenoidi	0	0	0	tr	tr	tr	0	0,3	0,1
Monoterpenoidi	0,2	0,1	0,2	2,2	5,1	1,0	0,7	14,4	1,9

Monoterpenski strukturni tipovi:

Aciklicni	tr	0,1	0,1	0,6	0,6	0,7	0,1	13,7	1,3
Pinanski	0,2	tr	0,1	0,4	1,6	0,1	0,4	0,1	0
Tujanski	0	0	0	0	0,6	0	0	0	0
p-Mentanski	tr	tr	tr	1,2	2,3	0,2	0,2	0,6	0,6
Ugljovodonici	0	0	0	1,5	0,5	tr	0	0,1	0
Oksigenovani	0,2	0,1	0,2	0,7	4,6	1,0	0,7	14,3	1,9
Seskviterpenoidi	47,8	7,5	27,9	44,3	34,8	74,2	38,6	0,1	27,2

Seskviterpenski strukturni tipovi:

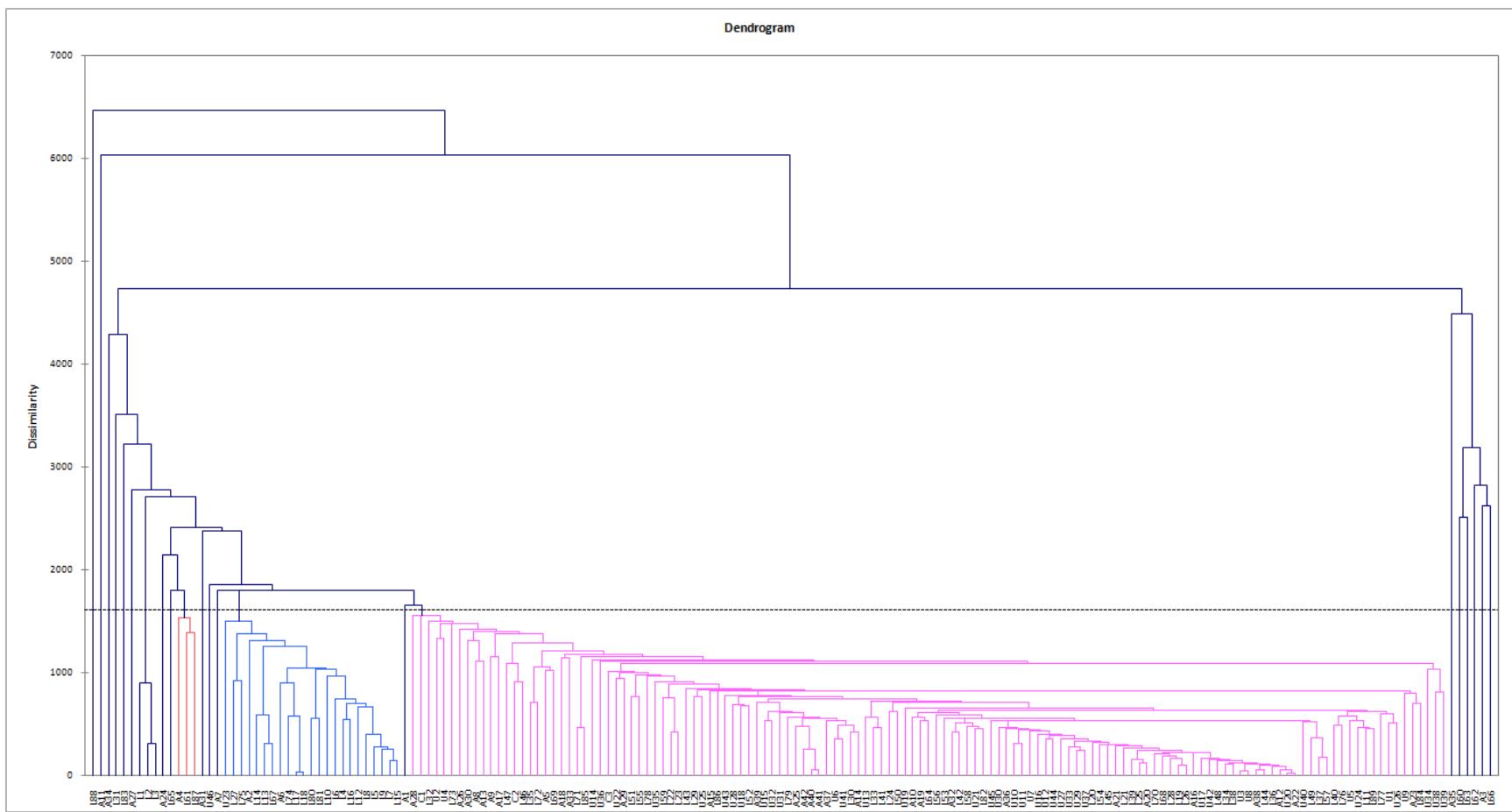
Bisabolanski i biogenetski srodni	1,4	0,2	1,4	3,5	4,9	tr	0,2	0	0,6
Eudezmansi i biogenetski srodni	0	0	0,1	5,7	0,2	0,1	0,2	0	0
Farnezanski i biogenetski srodni	2,9	0,6	0,5	2,6	4,5	3,9	1,8	0	3
Germakrankski i biogenetski srodni	36,6	4,1	22,5	22,8	12,9	55,2	34,5	0	12,7
Gvajanski i biogenetski srodni	0,5	0,3	0,1	4,5	1,2	1,0	0,6	0	1,3
Humulanski i biogenetski srodni	6,1	1,3	2,7	1,3	5,7	8,1	tr	0,1	7,7
Kadinanski i biogenetski srodni	0,3	1,0	0,6	3,9	4,9	3,9	1,3	0	1,9

Iregularni	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0
Ugljovodonični	46,7	4,3	27,3	31,2	24,1	64,1	37,6	0,1	24,6
Oksigenovani	1,1	3,2	0,6	13,1	10,7	8,1	1,0	0	2,6
Diterpenoidi	10,3	37,2	0,3	8,9	19,1	6,6	17,7	5,5	20,5
Diterpenski strukturni tipovi:									
Abietanski	0	0	0	0,1	0,3	0	0	0,1	0
Fitanski	10,3	35	0,3	8,6	18,5	6,5	17,7	5,4	20,5
Labdanski	0	0	0	0,1	0	0,1	tr	0	0
Pimaranski	0	2,2	0	0,1	0,3	tr	0	0	0
Ugljovodonični	0	1,6	0	0,3	0,9	tr	0	0,1	0
Oksigenovani	10,3	35,6	0,3	8,6	18,2	6,6	17,7	5,4	20,5
Triterpenoidi	0	0	0	0,1	0	0	0,2	0	0,1
Jedinjenja izvedena iz karotenoida	2,5	6,3	1,0	0,8	1,9	0,9	1,6	2,1	0,8
Fenil-propanoidi	6,8	1,3	1,1	2,0	1,6	2,3	0,3	29,6	0,8
Masne kiseline i jedinjenja izvedena iz metabolizma masnih kiselina	26,4	41,4	62,4	27,8	15,1	13,6	35,3	10,6	22,4
“Green leaf” jedinjenja	4,6	1,7	4,1	7,7	19,4	1,9	3,1	32,4	15,4
Ostalo	tr	0,7	tr	tr	0,6	tr	0,9	0,1	tr

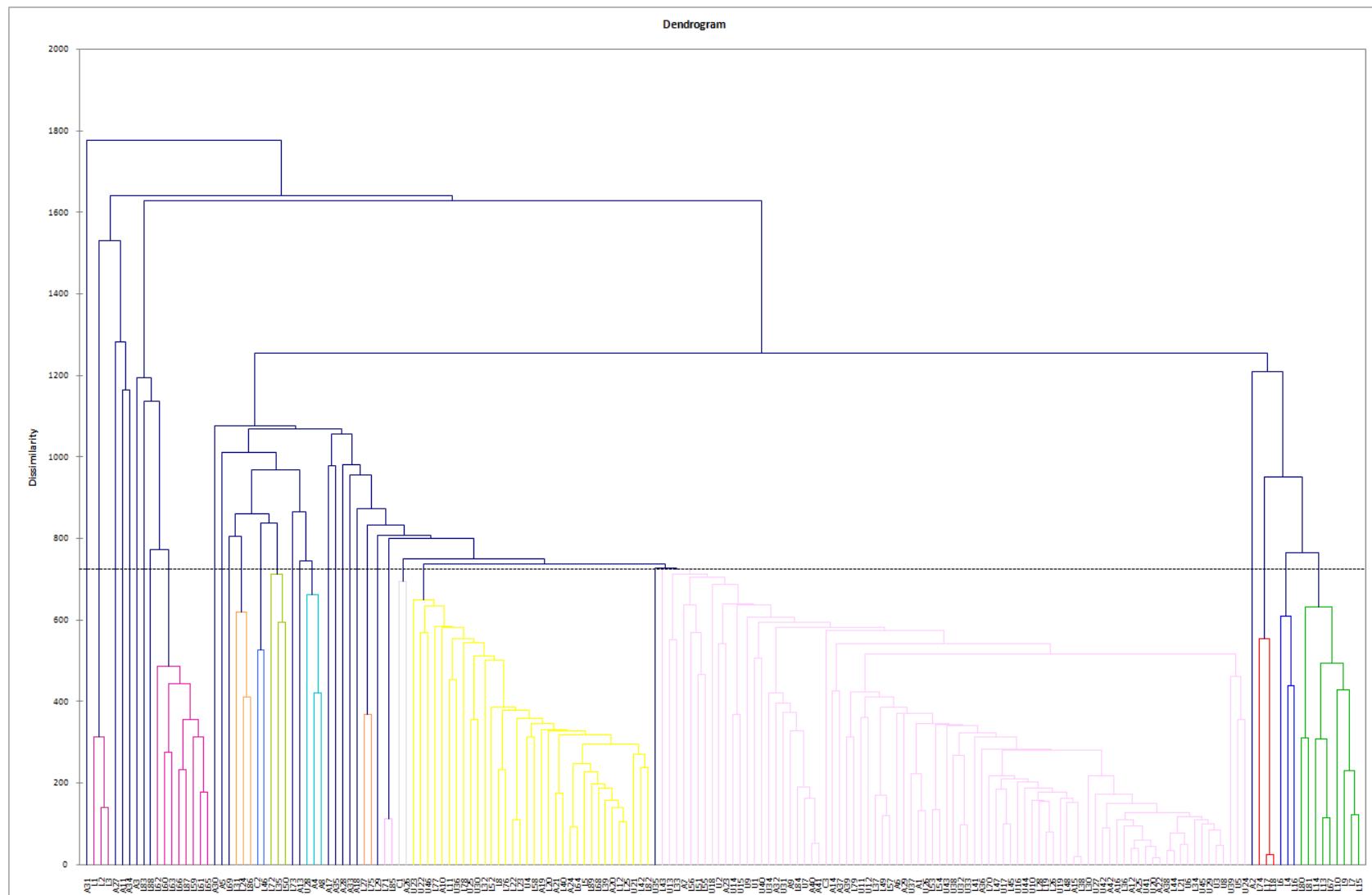
¹Identifikovane komponente date su prema redosledu eluiranja sa HP-5 MS kolone (RI- eksperimentalno određeni retencioni indeksi na pomenutoj koloni u odnosu na seriju *n*-alkana C₇-C₃₂). ²Procenti identifikovanih jedinjenja predstavljaju srednje vrednosti dobijene u tri zasebne analize. ³Metode identifikacije: a – identifikacija izvršena na osnovu poređenja retencionih indeksa sa literaturnim vrednostima; b – identifikacija izvršena na osnovu poređenja masenih spektara; c – identitet komponente potvrđen koinjektiranjem odgovarajućeg standarda. “tr” – komponenta identifikovana u tragovima ($\leq 0,05\%$); “sin.” – sinonim.

Prilog 6

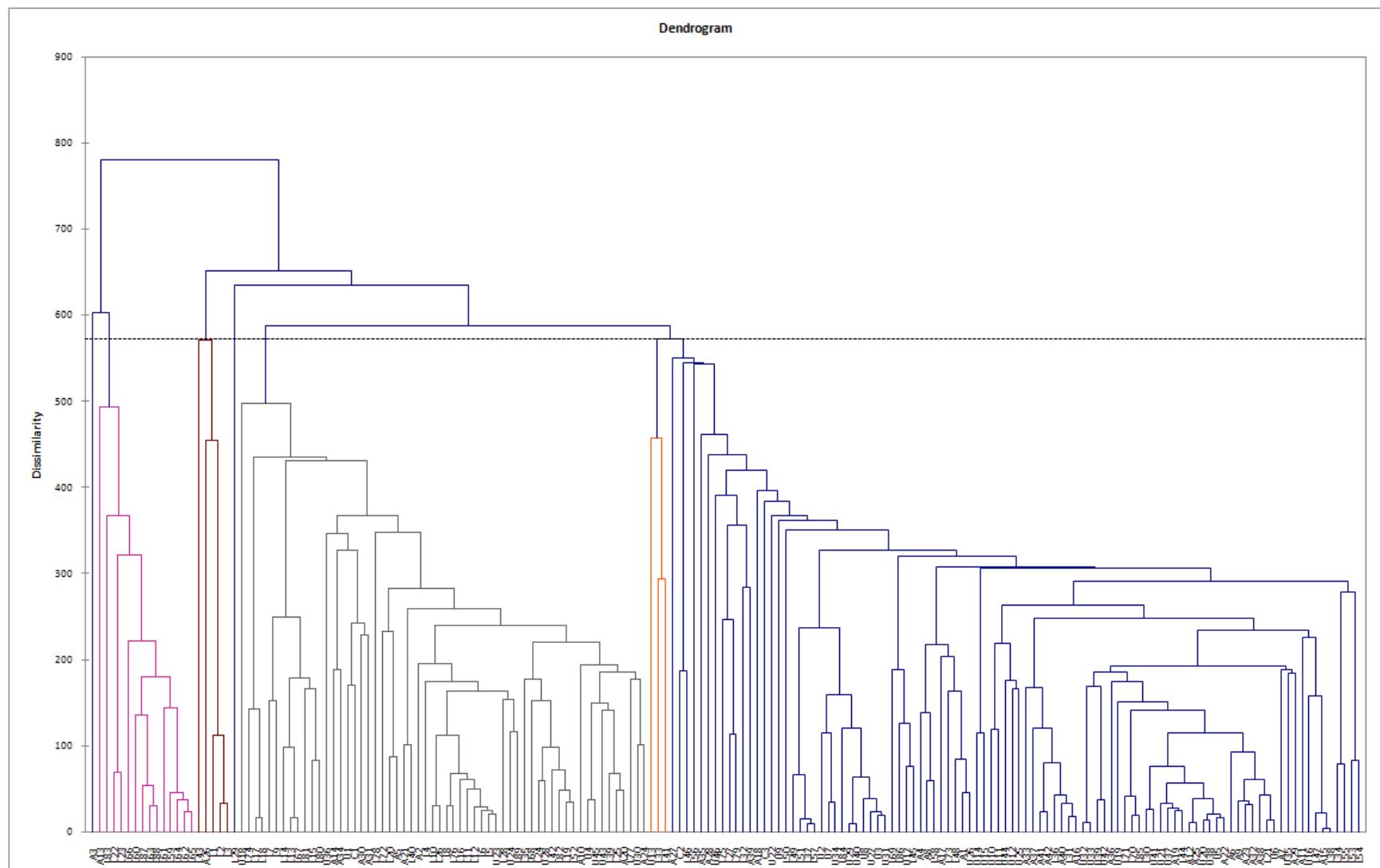
Dendogrami dobijeni primenom AHC statističke analize na isparljive metabolite odabranih biljnih vrsta familija Asteraceae i/ili Apiaceae i/ili Cyperaceae i/ili Lamiaceae



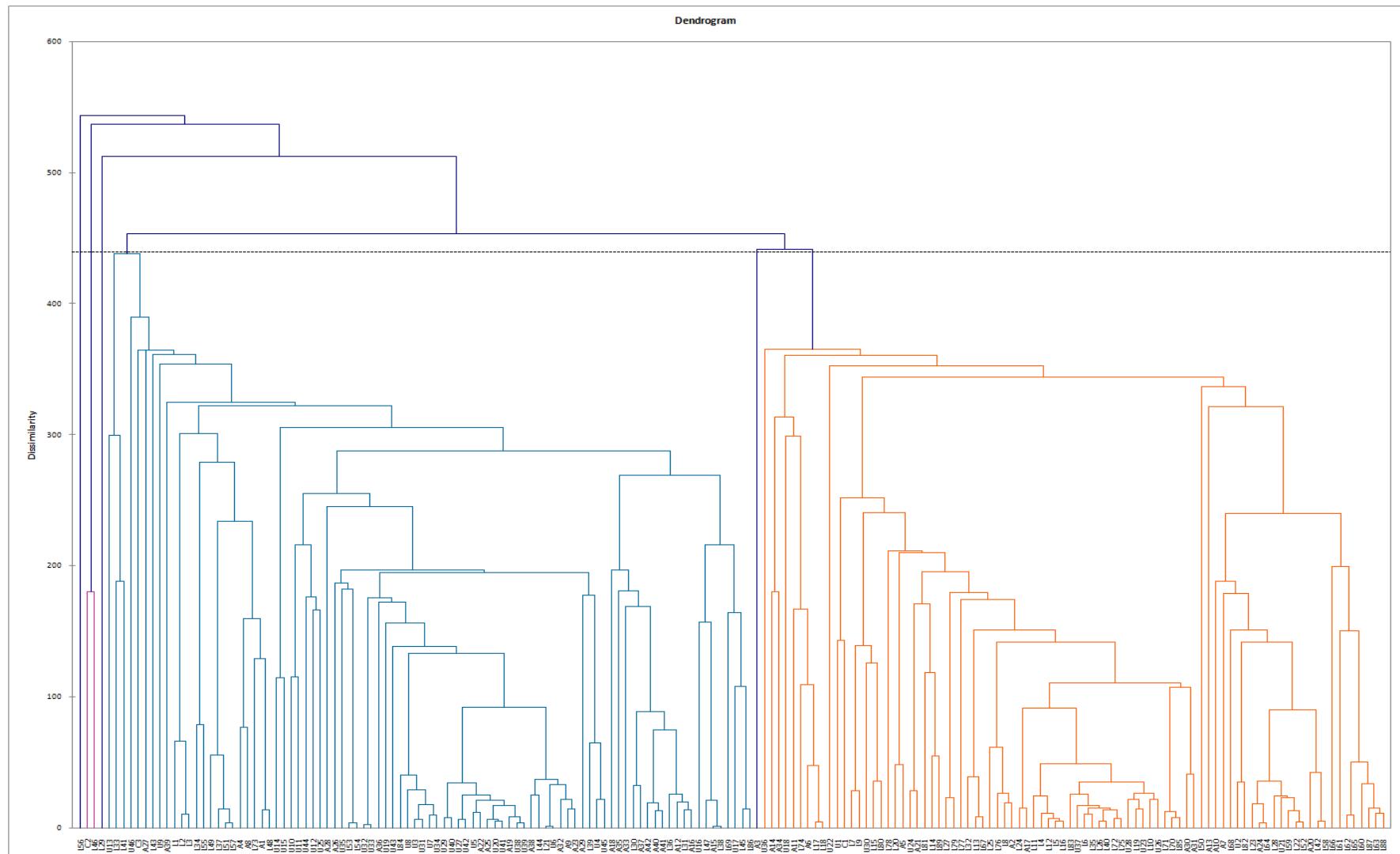
Slika 48b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (za varijable korišćena procentualna zastupljenost svih komponenata identifikovanih u makar jednom od 180 uzorka- opservacija), 180 uzoraka etarskih ulja odabranih metodom slučajnog izbora, dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-6466. Izdvojene su 22 grupe ulja: C1-C22.



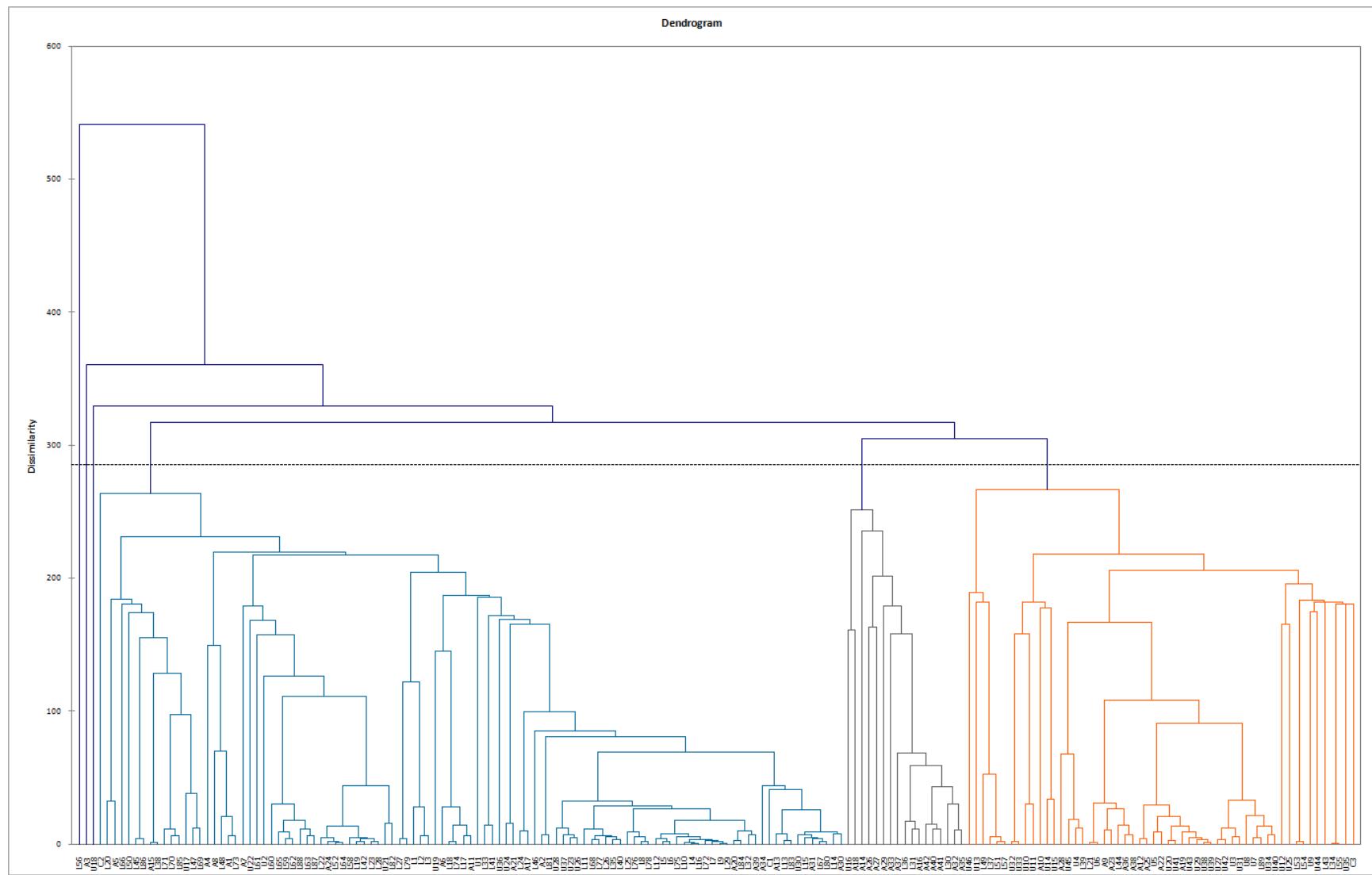
Slika 51b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (za varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ identifikovanih u makar jednom od 180 uzorka- opservacija), 180 uzoraka etarskih ulja odabranih metodom slučajnog izbora, dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-1776. Izdvojene su 34 grupe ulja: C1-C34.



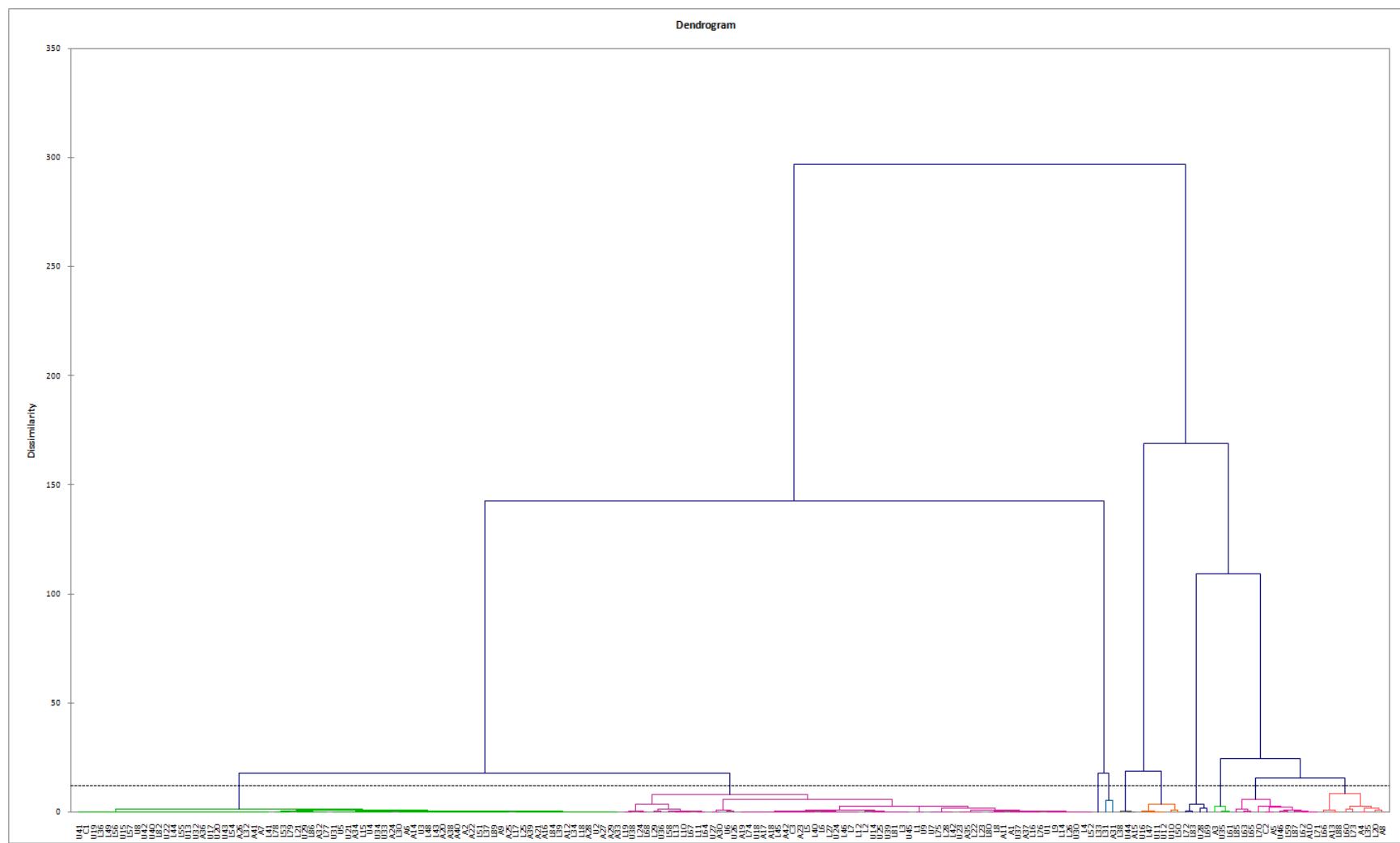
Slika 54b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (za varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 5\%$ identifikovanih u makar jednom od 180 uzorka- opservacija), 180 uzoraka etarskih ulja odabralih metodom slučajnog izbora, dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-781. Izdvojeno je 7 grupa ulja: C1-C7.



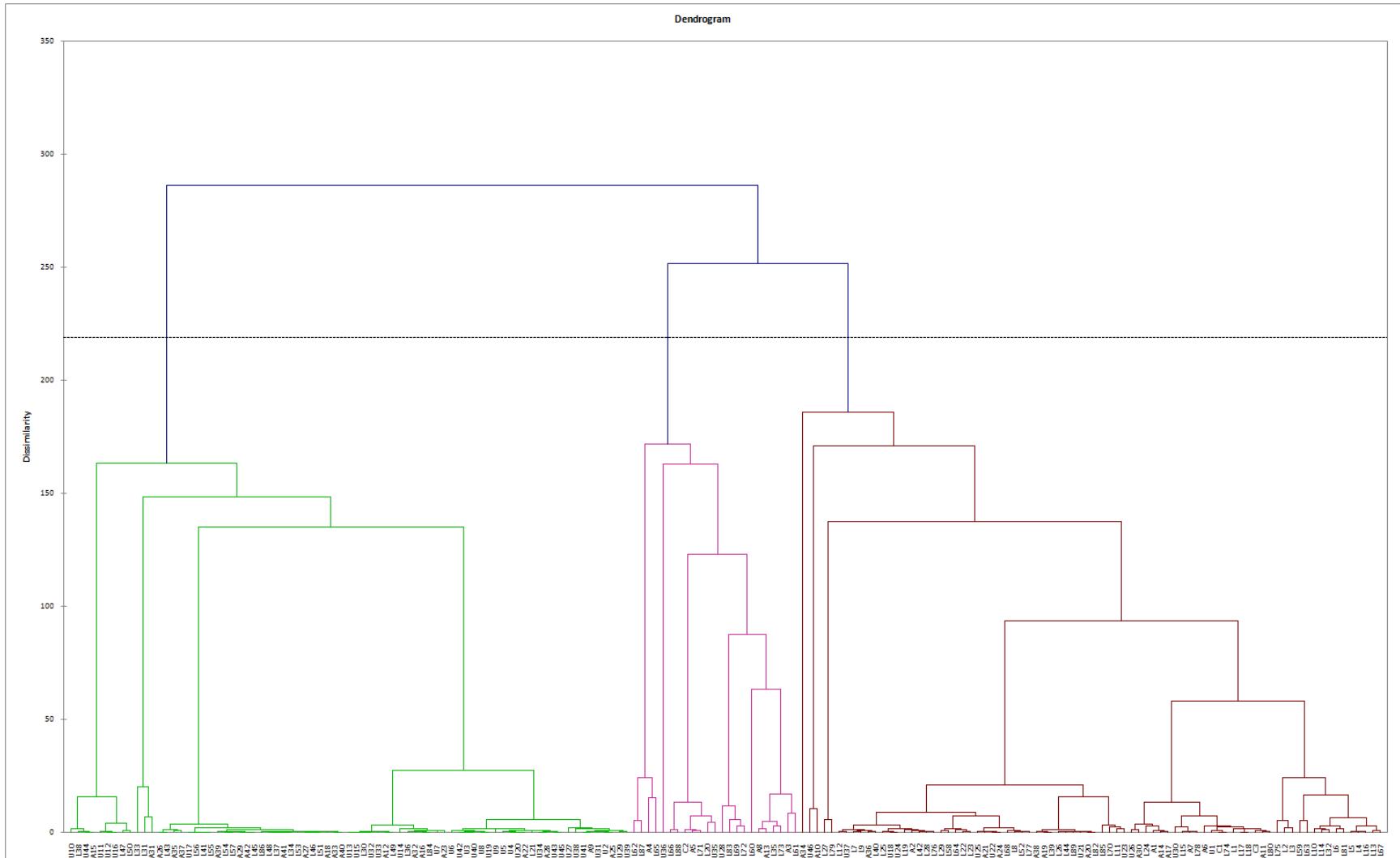
Slika 57b. Dendogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (za varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 10\%$ identifikovanih u makar jednom od 180 uzorka- opservacija), 180 uzoraka etarskih ulja odabralih metodom slučajnog izbora, dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-543. Izdvojeno je 6 grupa ulja: C1-C6.



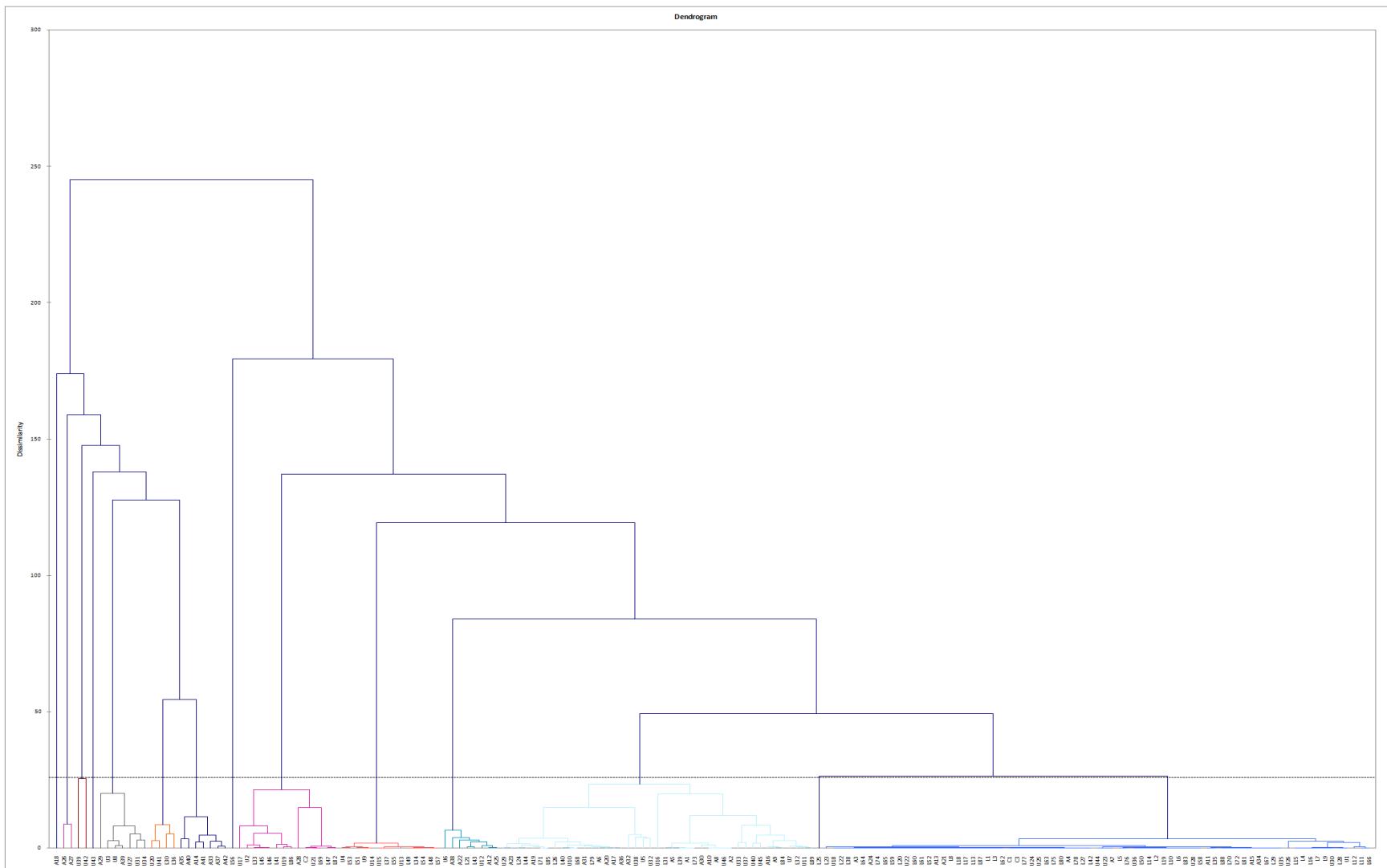
Slika 60b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (za varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 20\%$ identifikovanih u makar jednom od 180 uzorka- opservacija), 180 uzoraka etarskih ulja odabranih metodom slučajnog izbora, je dobijen primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-542. Izdvojeno je 6 grupa ulja: C1-C6.



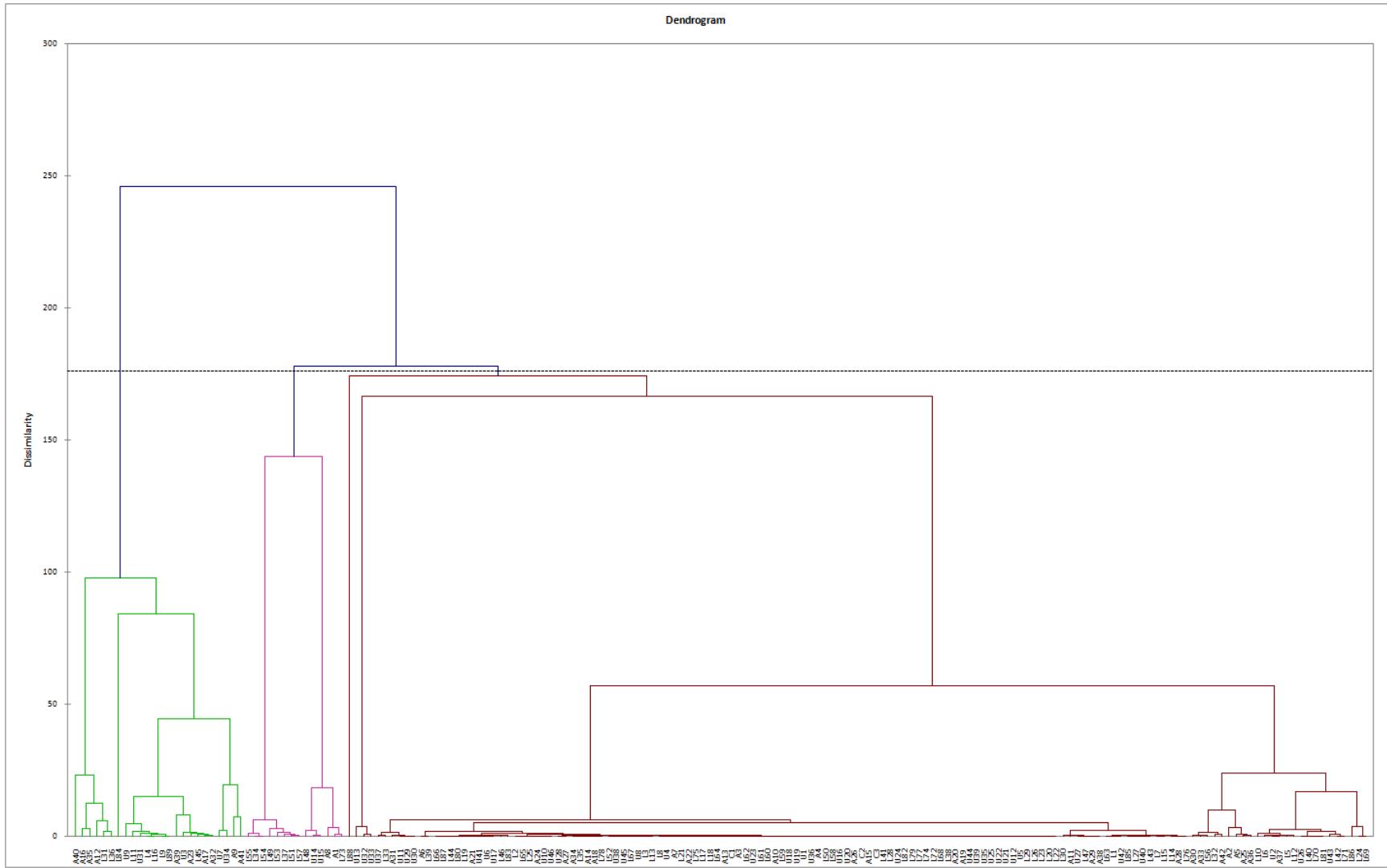
Slika 63b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (korišćene transformisane varijable: T- terpenoidi, CR- karotenoidi, ArC_n-metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta, FAD- masne kiseline i derivati masnih kiselina, O- neklasifikovani metaboliti), 180 uzoraka etarskih ulja odabralih metodom slučajnog izbora, dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-297. Izdvojeno 10 grupa ulja: C1-C10.



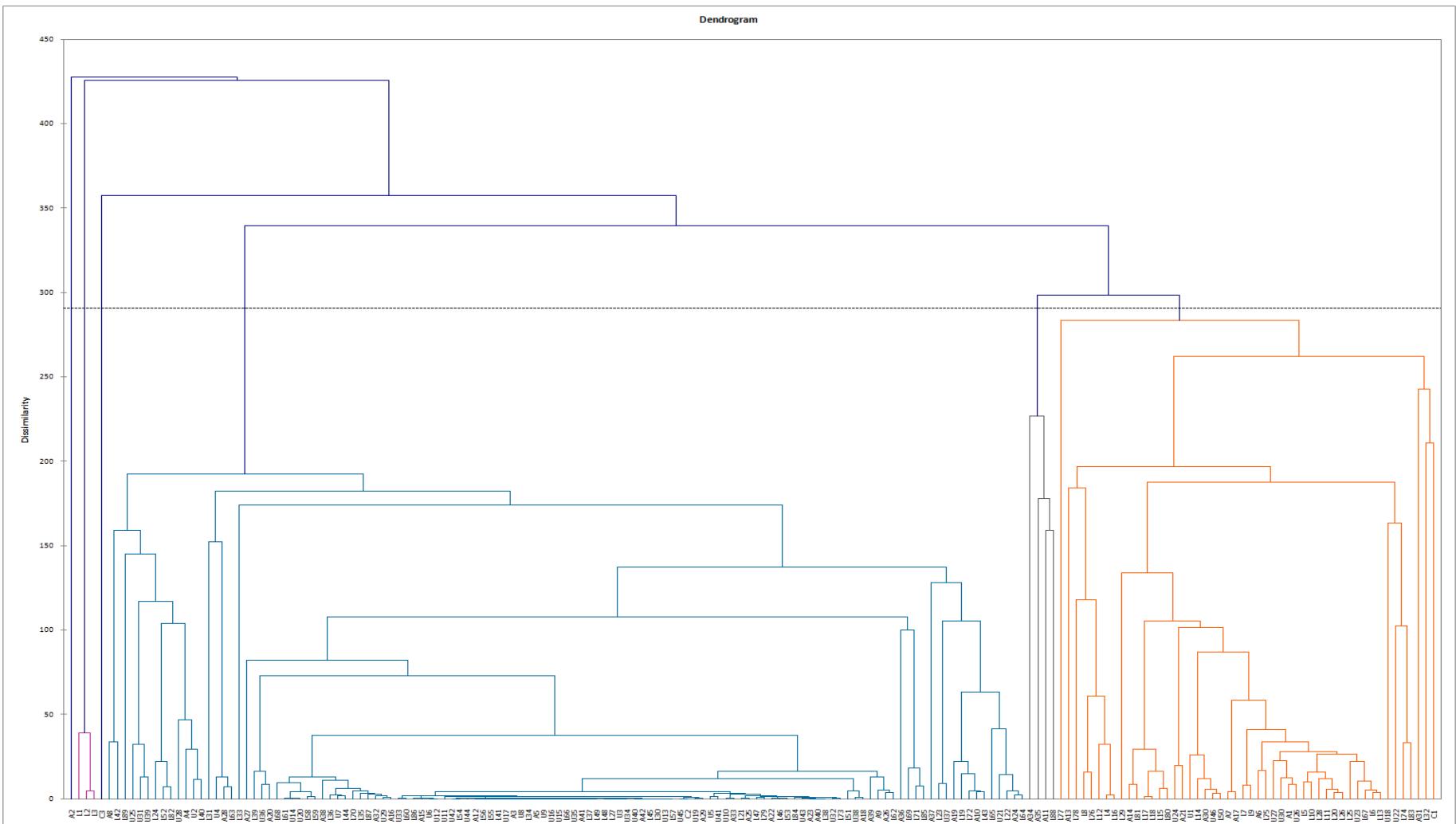
Slika 66b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (korišćene transformisane varijable: HT- hemiterpenoidi, MH- monoterpenski ugljovodonici, MO- oksigenovani monoterpeni, SH- seskviterpenski ugljovodonici, SO- oksigenovani seskviterpeni, DH- diterpenski ugljovodonici, DO- oksigenovani diterpeni, TT- triterpeni, CR- karotenoidi, ArC_n- metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta, FAD- masne kiseline i derivati masnih kiselina, GL- „green leaf“ metaboliti, ACT- acetileni, ALK- alkamidi, O- ostali neklasifikovani metaboliti), 180 uzoraka etarskih ulja odabralih metodom slučajnog izbora, dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-286. Izdvojene su 3 grupe ulja: C1-C3.



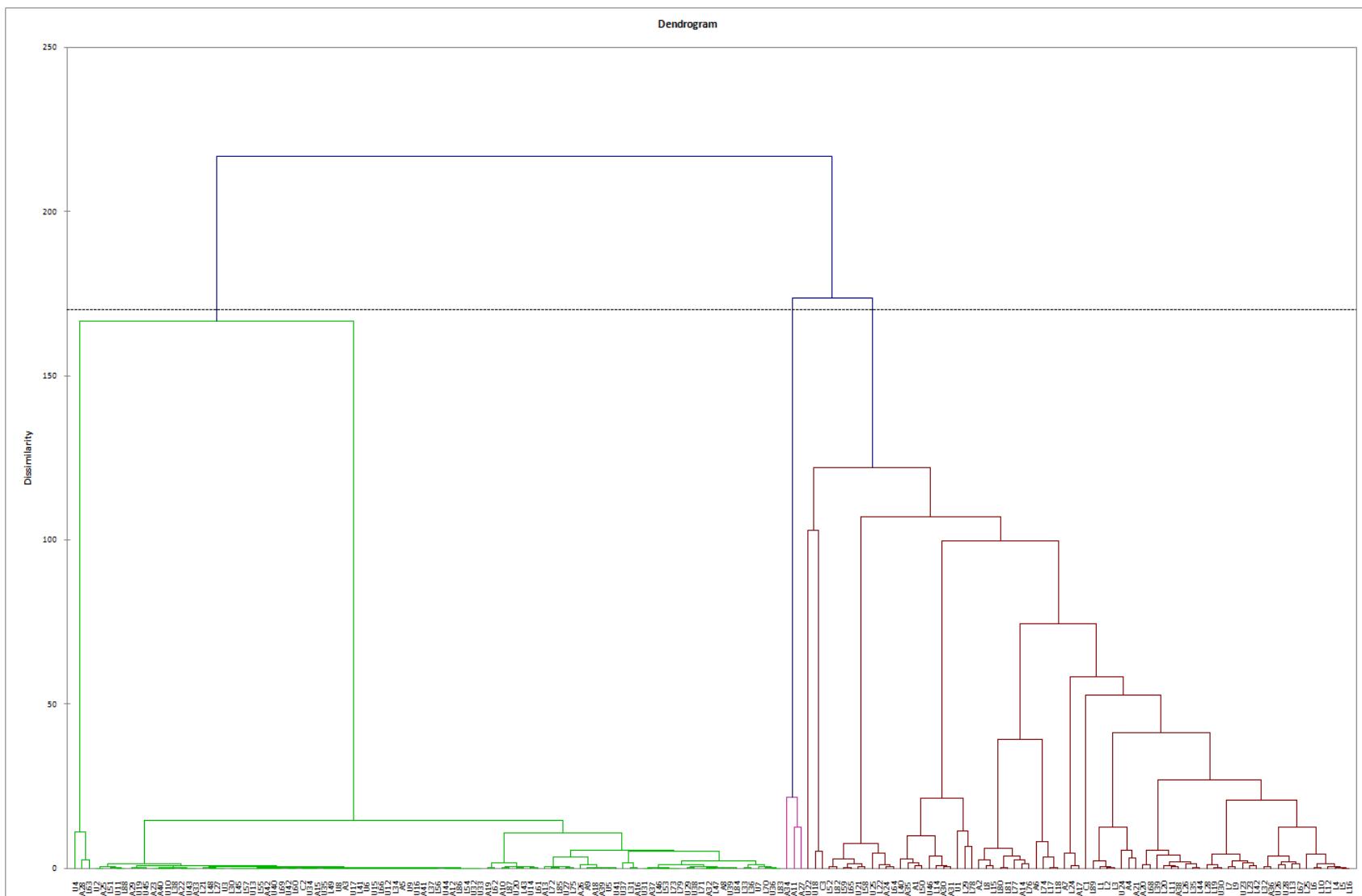
Slika 69b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (korišćene transformisane varijable: monoterpenoidni strukturni tipovi aciklicni, fenhanski, iregularni, iridoidi, izo-kamfanski, kamfanski, karanski, pinanski, triciklicni, tujanski i mentanski), 180 uzoraka etarskih ulja odabralih metodom slučajnog izbora, dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-245. Izdvojeno je 14 grupa ulja: C1-C14.



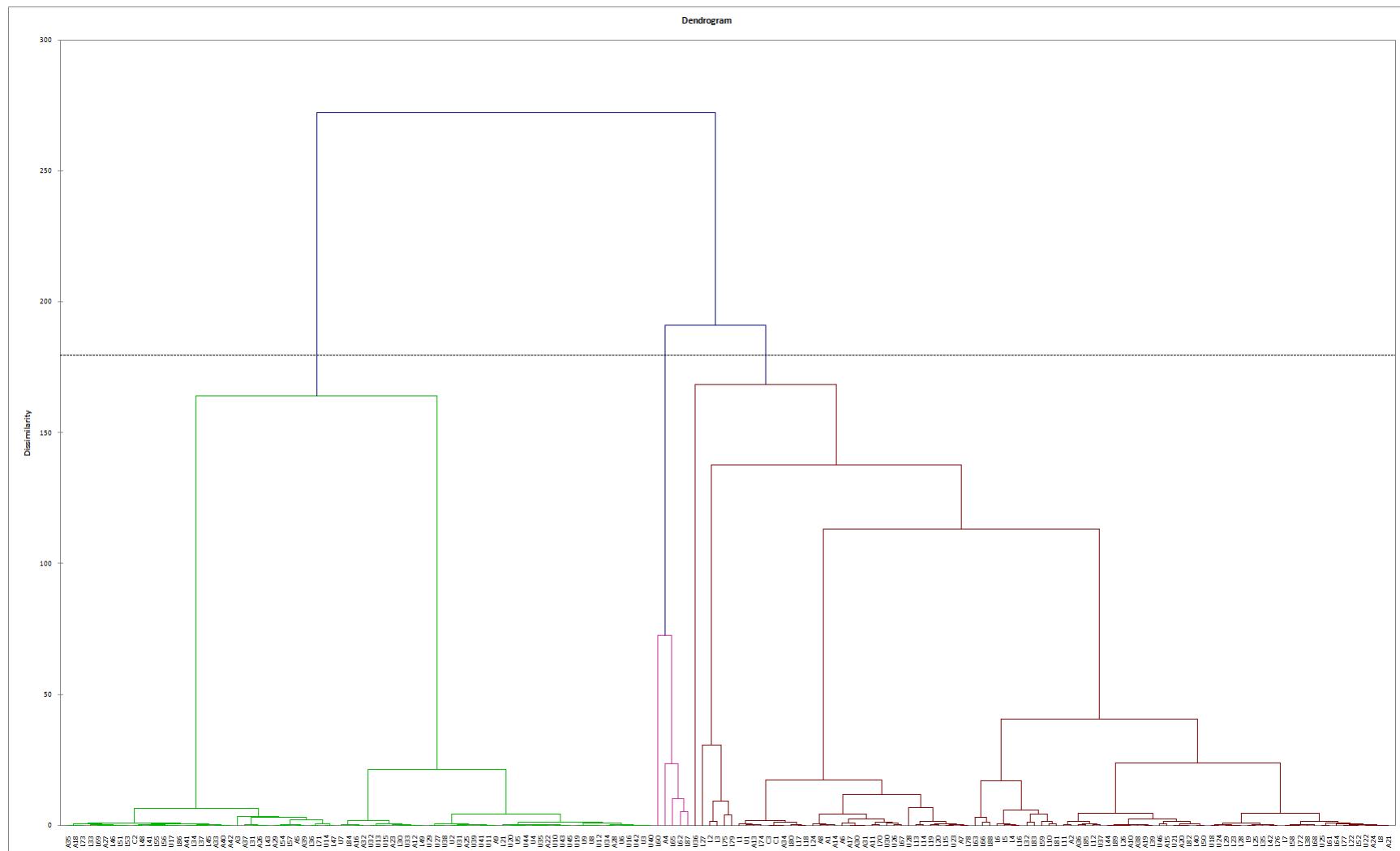
Slika 72b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (korišćene transformisane varijable: položaj oksigenacije u skeletu tipa *p*-mentanskog; P1, P2, P3, P4, P7, P8, P9, Pn), 180 taksona odabranih metodom slučajnog izbora, dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-245. Izdvojene su 3 grupe ulja: C1-C3.



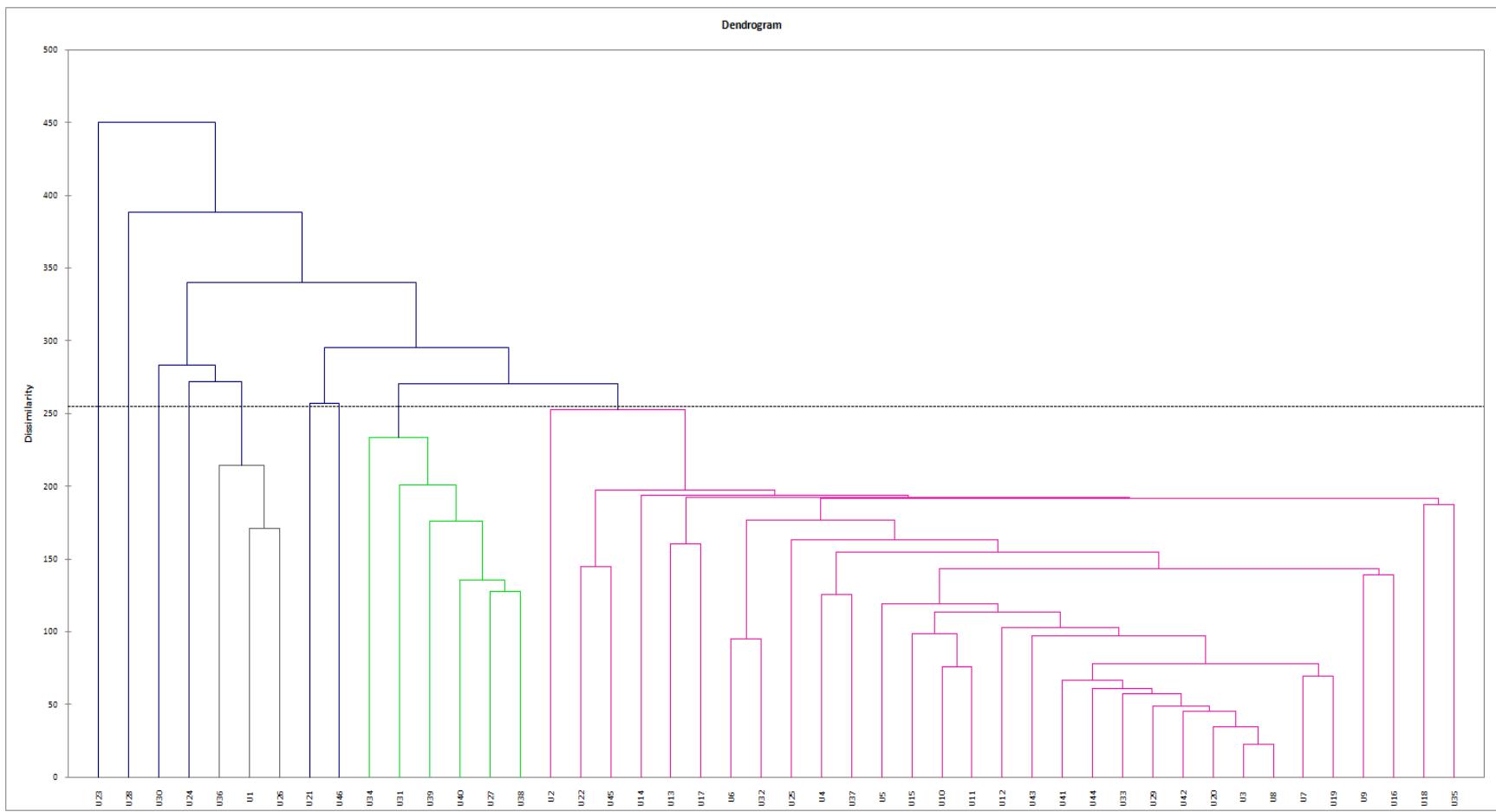
Slika 75b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (korisćene transformisane varijable - seskviterpenoidni strukturni tipovi: akoranski, bergamotanski, hamigranski, kedranski, kuparanski, lauranski, santalanski, tujopsanski, zizanski, aristolanski, eremofilanski, isvaranski, aciklicni, drimanski, humbertanski, daukanskii, kubebanskii, paculanski, salviolanski, himahalanski, longibornanski, longipinanski, petazitanski, trikvinanski, iregularni, bisabolanski, spirovetivanski, burbonanski, humulanski, amorfanski, gvajanski, germakrankski, kalamenenski i kolokaranski, longifolanski, muurolanski, aromadendranski, valeranski, kadinanski, kariofilanski, eudezmanski, elemanski, kopakamfanski, kopaanski, olopanski, sativanski), 180 taksona odabranih metodom slučajnog izbora, dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-428. Izdvojeno je 6 grupa ulja: C1-C6.



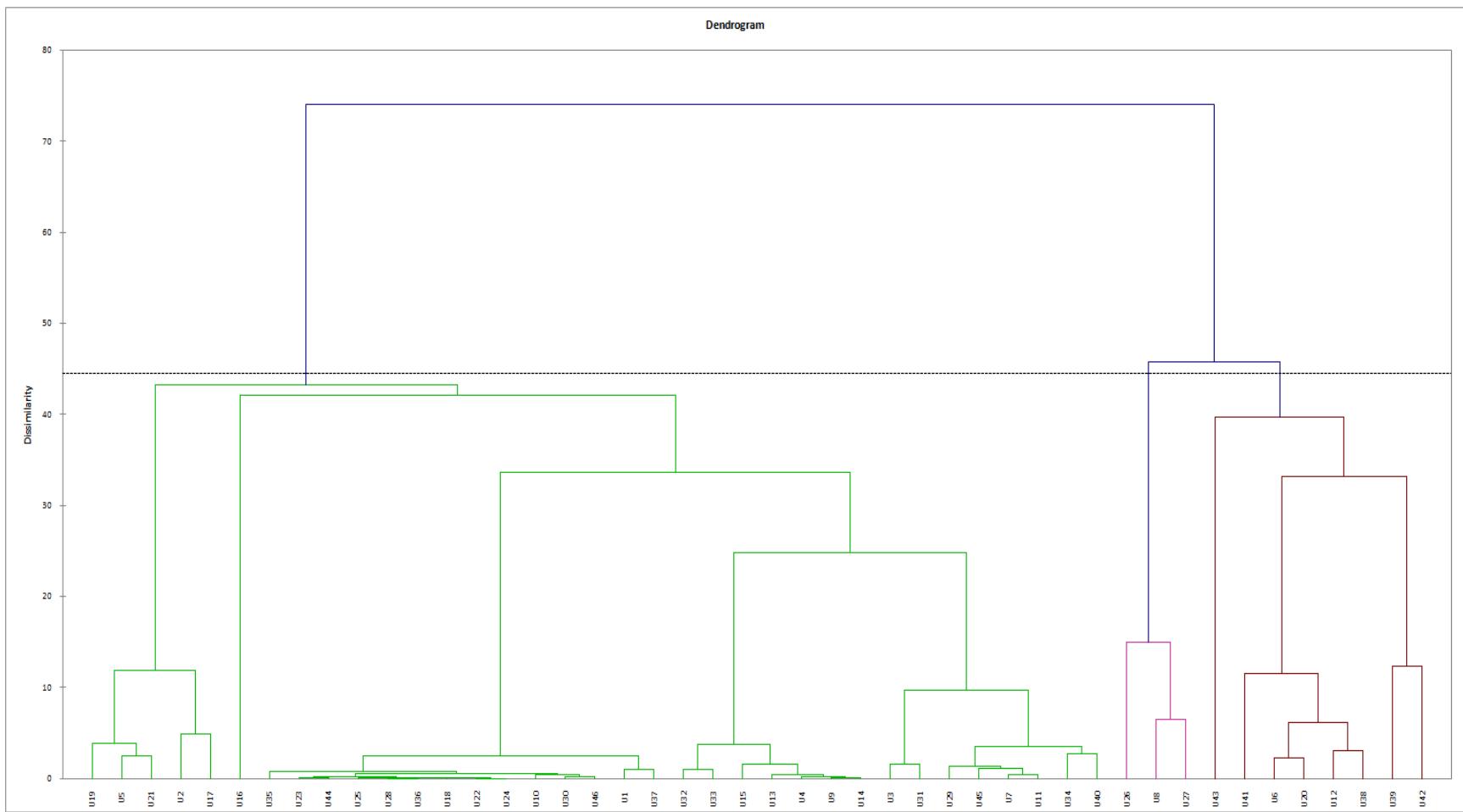
Slika 78b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (korišćene transformisane varijable: biogenetski srođni seskviterpenoidni strukturi tipovi: bisabolanski, eudezmanski, farnezanski, germakrankski, gvajanski, humulanski (sa kariofilanskim), iregularni, trikvinanski i kadinanski), 180 taksona odabranih metodom slučajnog izbora, dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-217. Izdvojene su 3 grupe ulja: C1-C3.



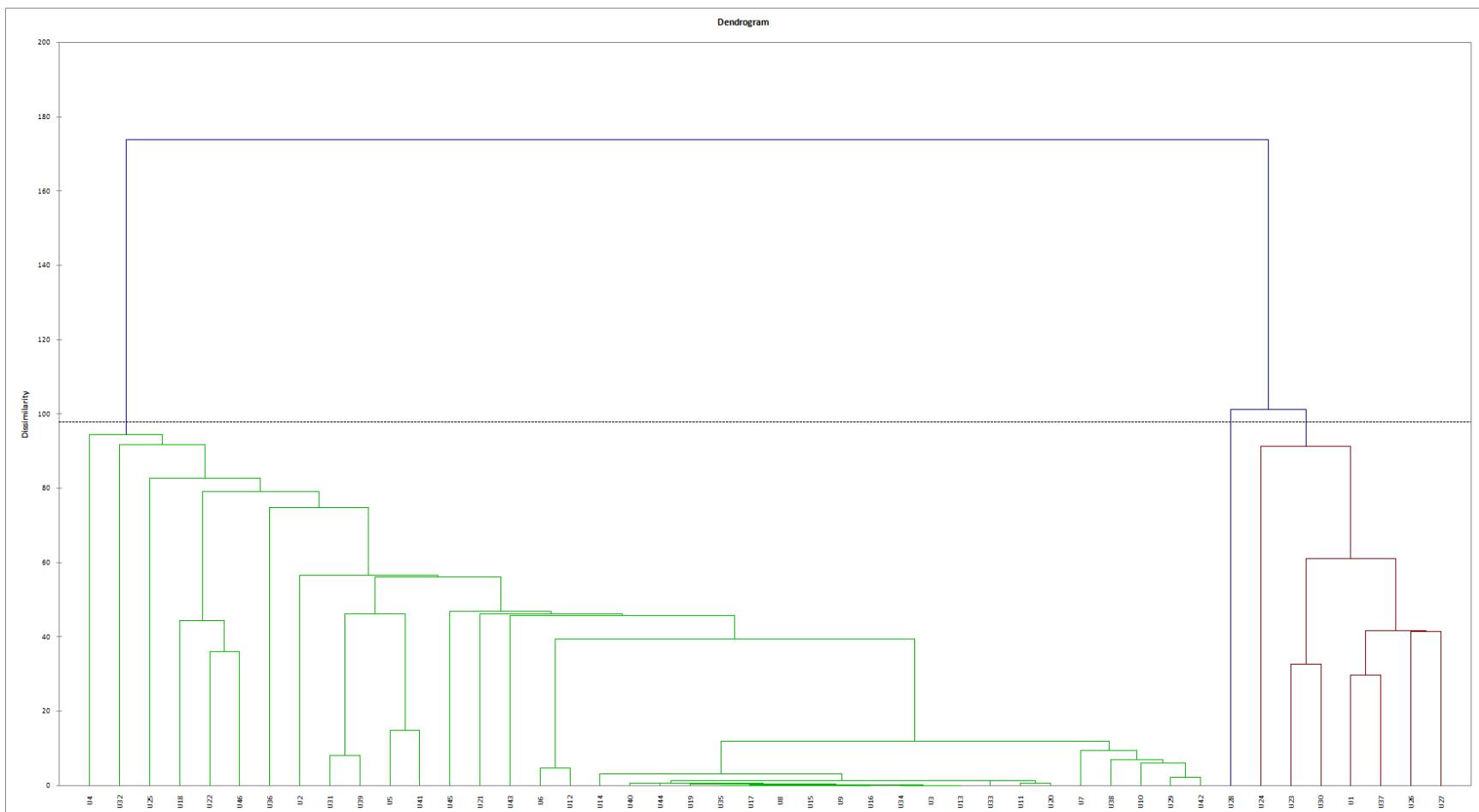
Slika 81b. Dendogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti fluksa terpenoidnog metabolizma opservacija (korišćene transformisane varijable: relativna zastupljenost odabranih terpenoidnih klasa naspram ukupne relativne zastupljenosti jedinjenja terpenoidnog metabolizma u svakoj od primenjenih opservacija), 180 taksona odabranih metodom slučajnog izbora, dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-272. Izdvojene su 3 grupe ulja: C1-C3.



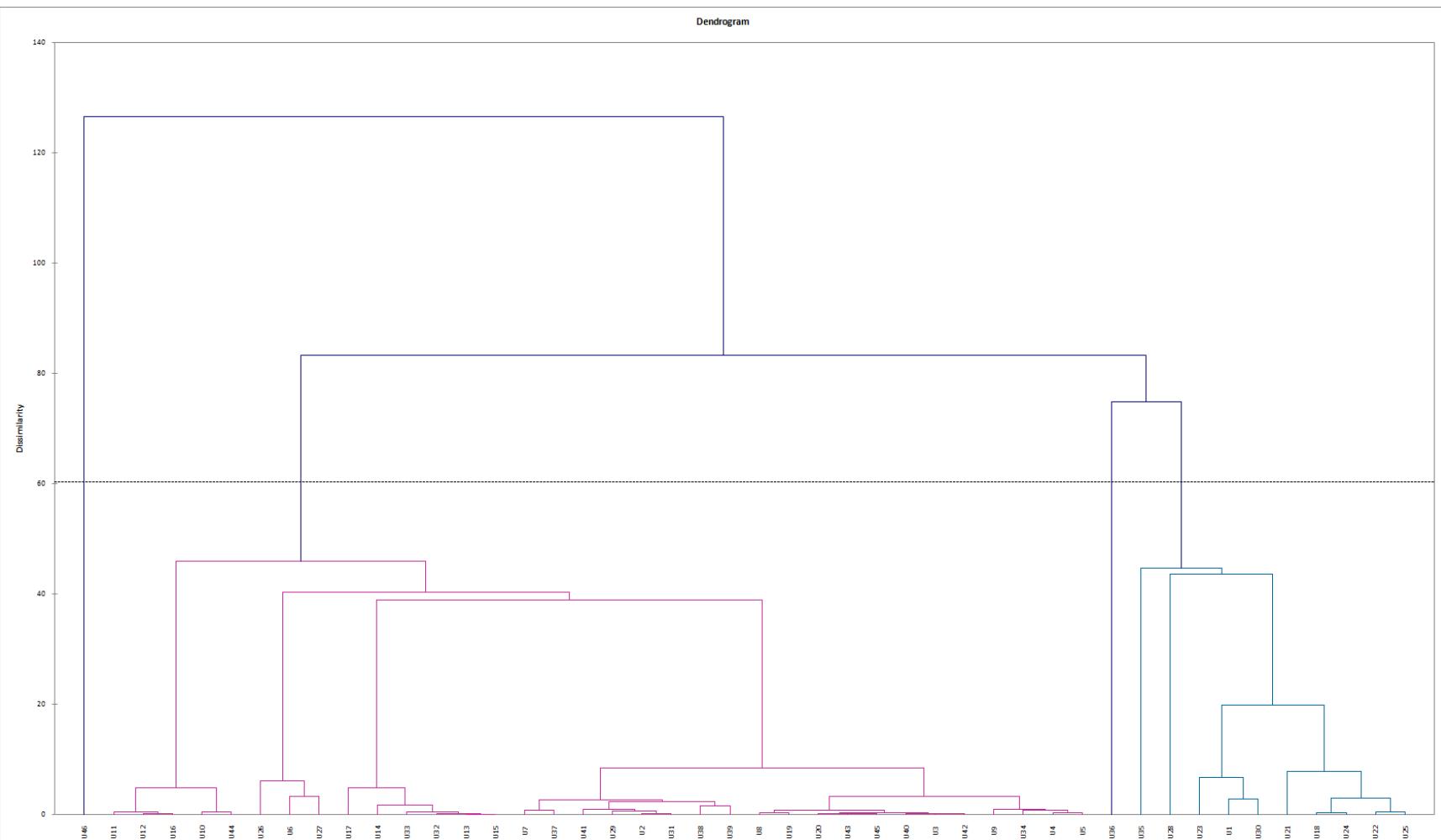
Slika 84b. Dendrogram (AHC analiza), predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (46 taksona) familije Apiaceae (za varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ identifikovanih u makar jednom od 46 uzorka- opservacija), dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-450. Izdvojeno je 9 grupa ulja: C1-C9.



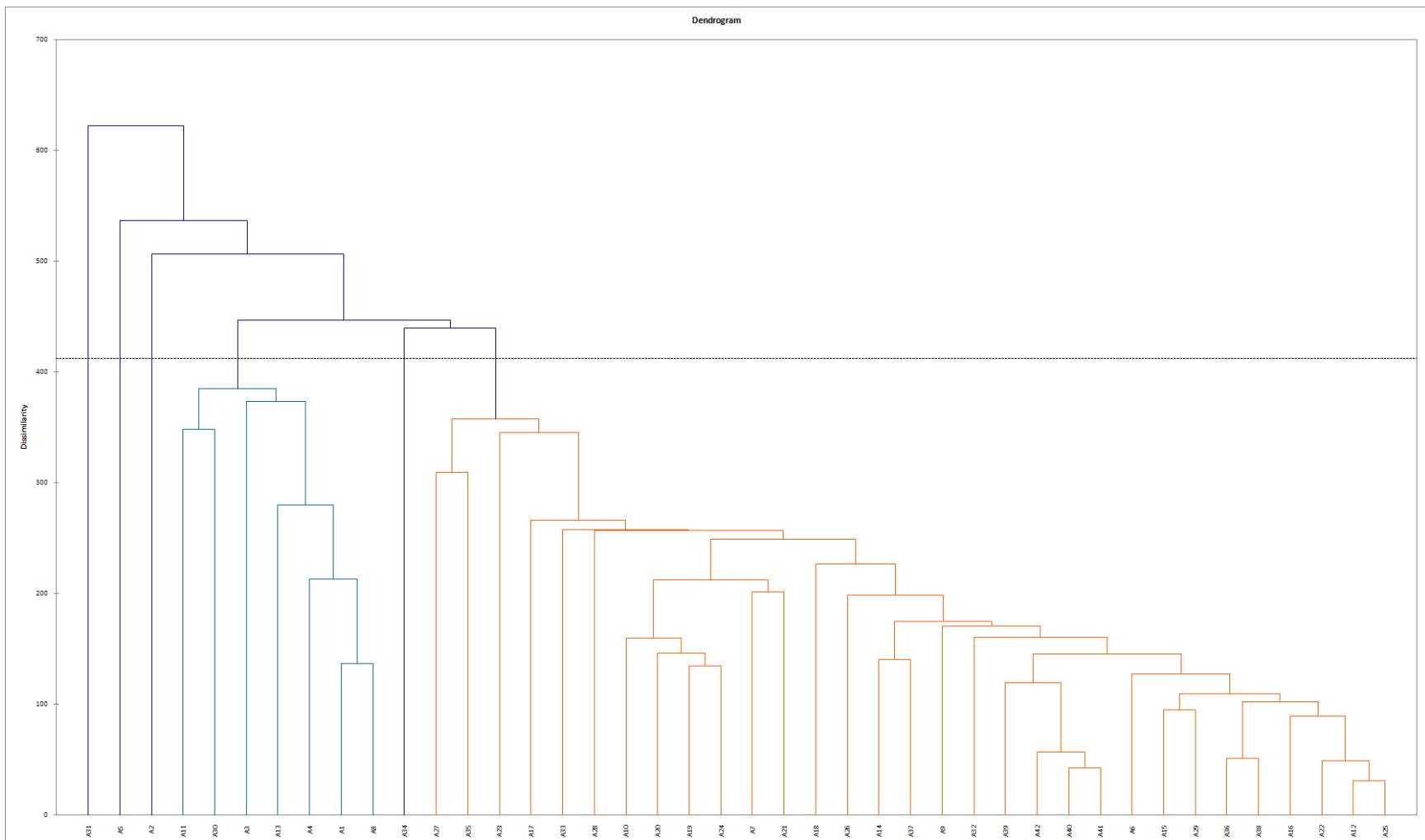
Slika 87b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (46 taksona) izdvojenih uzoraka familije Apiaceae (korišćene transformisane varijable: monoterpenoidni strukturni tipovi aciklicni, iregularni, fenhanski, izo-kamfanski, kamfanski, karanski, pinanski, triciklicni, tujanski i mentanski) je dobijen primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-74. Izdvojene su 3 grupe ulja: C1-C3.



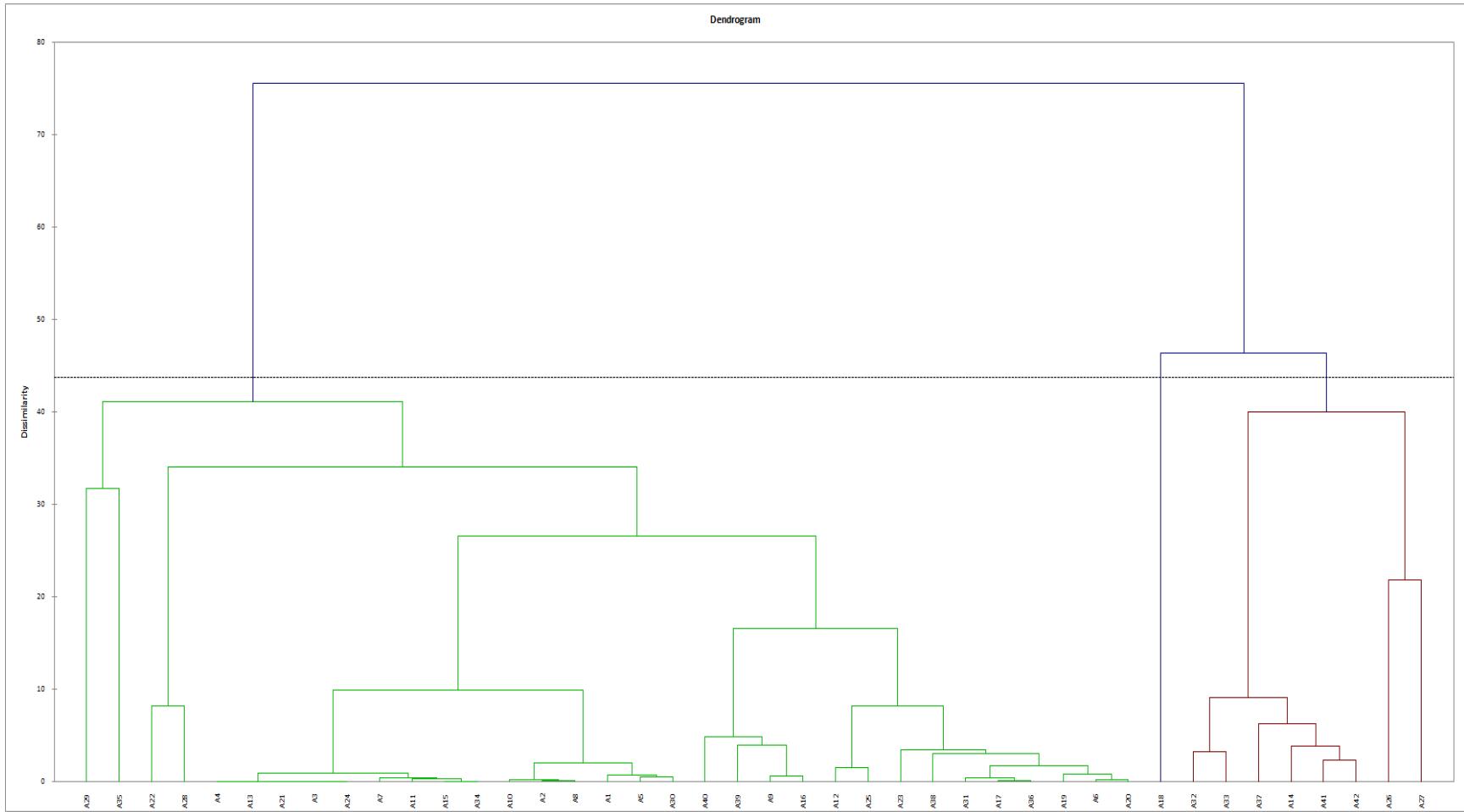
Slika 90b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (46 taksona) izdvojenih uzoraka familije Apiaceae (seskviterpenoidni strukturni tipovi korišćeni kao transformisane varijable: akoranski, bergamotanski, hamigranski, kedranksi, kuparanski, lauranski, santalanski, tujopsanski, aristolanski, eremofilanski, aciklicni, drimanski, daukanskii, kubebanskii, pačulanski, salvolanski, himahalanski, longipinanski, iregularni, bisabolanski, spirovetivanski, burbonanski, humulanski, amorfanski, gvajanski, germakrankski, kalamenenski i kolokarankski, longifolanski, murolanski, aromadendranksi, valeranski, kadinanski, kariofilanski, eudezmanski, elemanski, kopaanski, oplopanski, sativanski strukturni tipovi) je dobijen primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-174. Izdvojene su 3 grupe ulja: C1-C3.



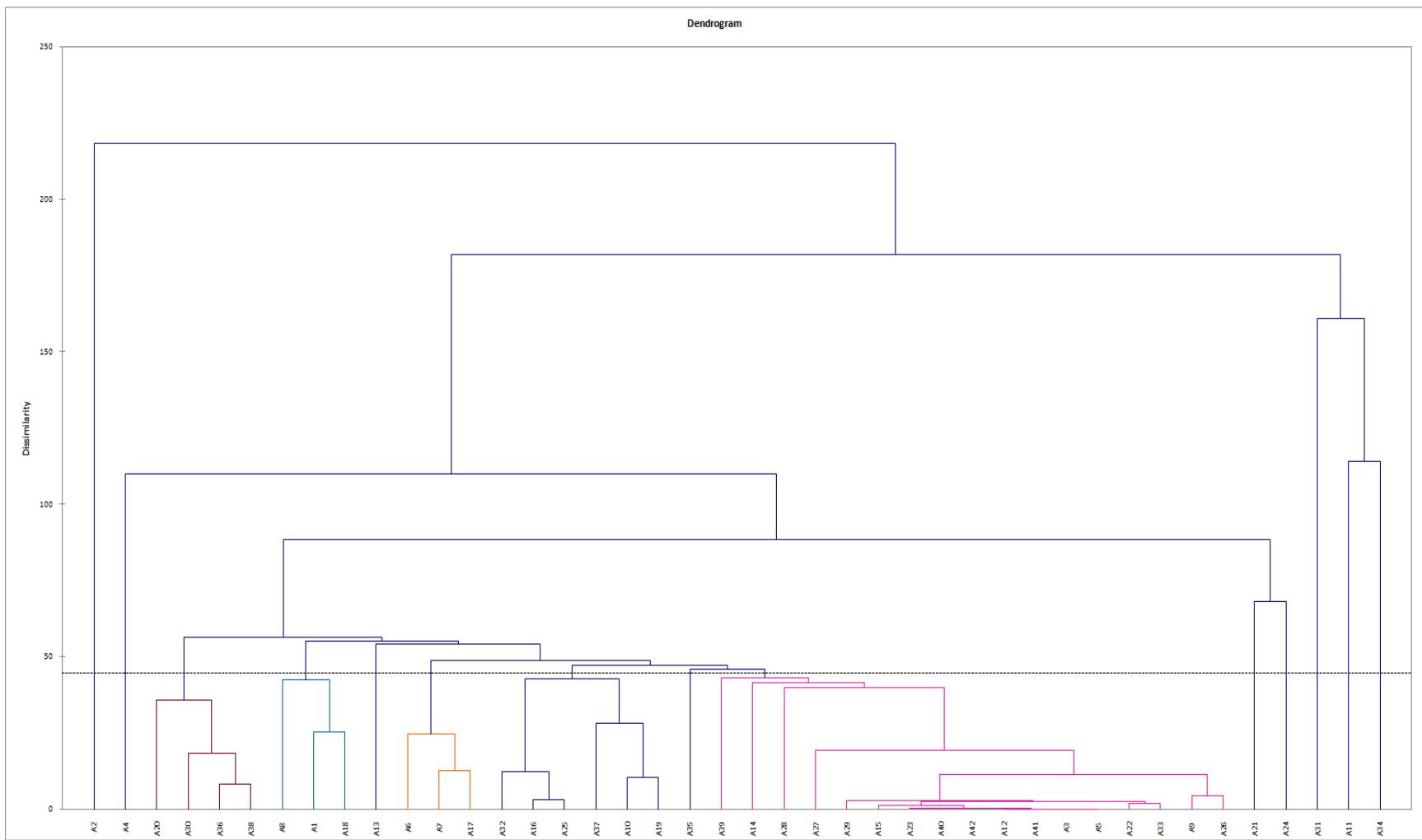
Slika 93b. Dendogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (46 taksona) izdvojenih uzoraka familije Apiaceae (korišćene transformisane varijable: HT- hemiterpenoidi, MH- monoterpenski ugljovodonici, MO- oksigenovani monoterpeni, SH- seskviterpenski ugljovodonici, SO- oksigenovani seskviterpeni, DH- diterpenski ugljovodonici, DO- oksigenovani diterpeni, CR- karotenoidi, ArC_n- metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta, FAD- masne kiseline i derivati masnih kiselina, GL- „green leaf“ metaboliti, O- ostali neklasifikovani metaboliti) je dobijen primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-126. Izdvojene su 4 grupe ulja: C1-C4.



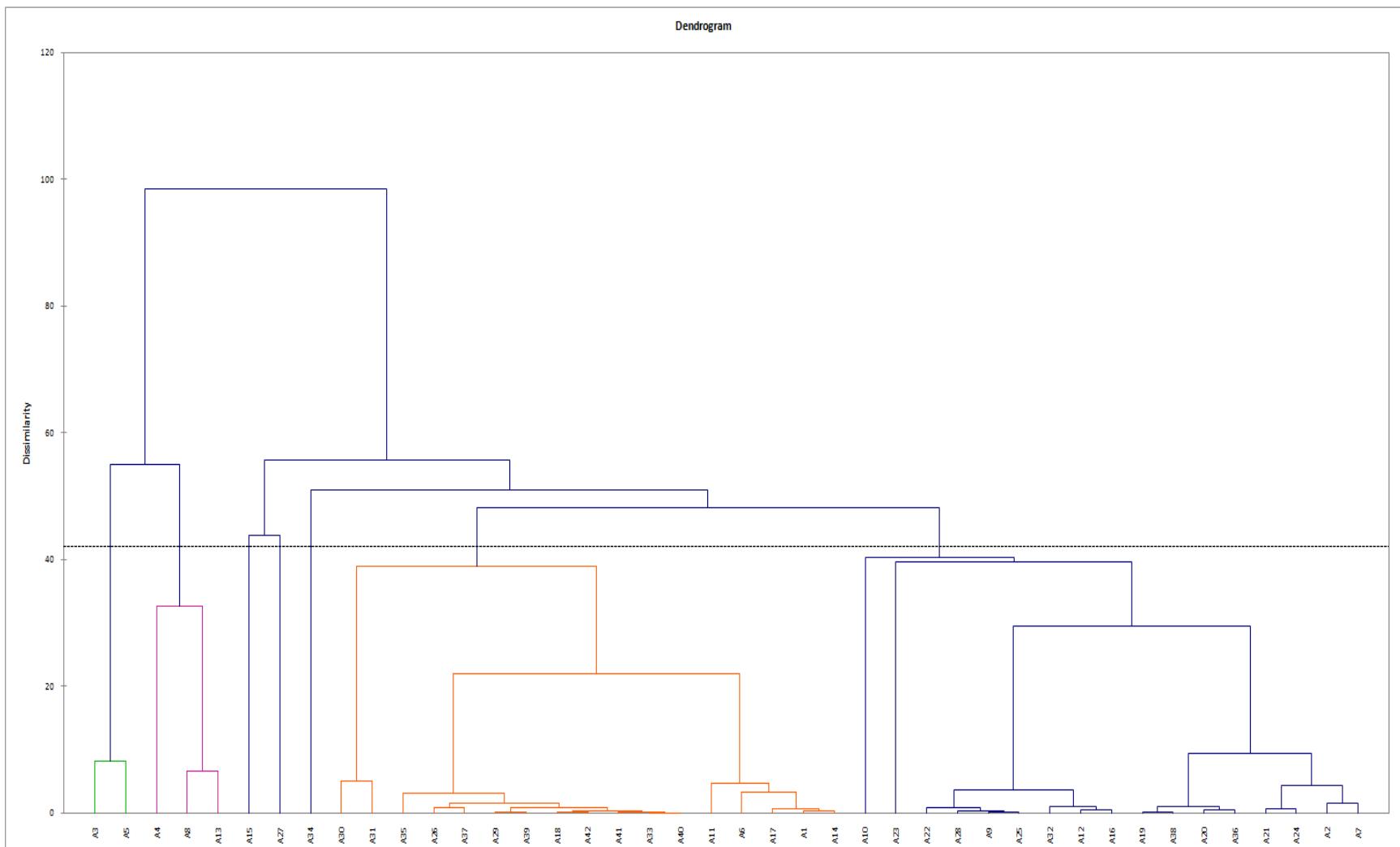
Slika 96b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (42 taksona) familije Asteraceae (za originalne varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ identifikovanih u makar jednom od 42 uzorka- opservacija) je dobijen primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-622. Izdvojeno je 6 grupa ulja: C1-C6.



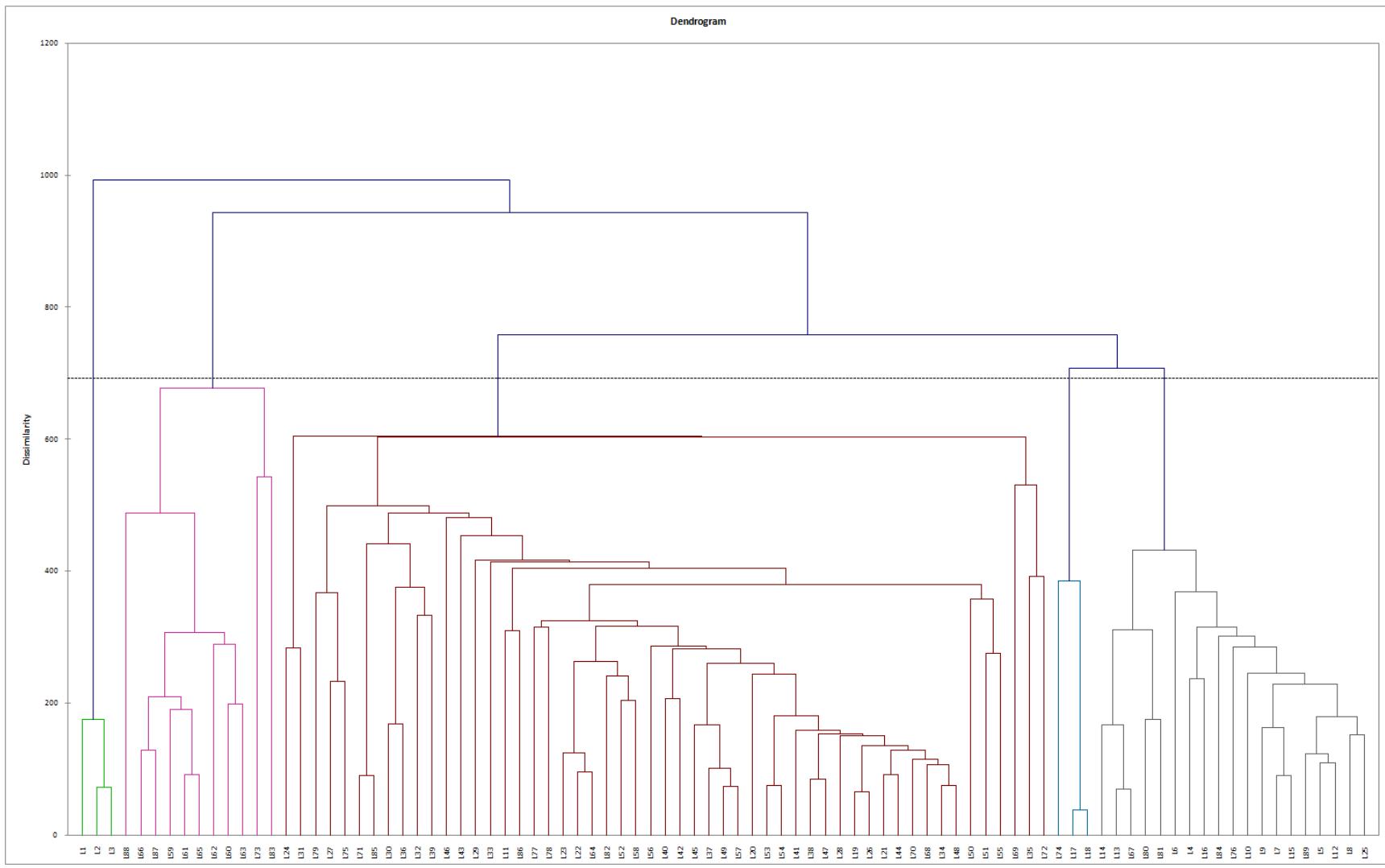
Slika 99b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (42 taksona) familije Asteraceae (korišćene transformisane varijable: monoterpenoidni strukturalni tipovi aciklicni, iregularni, iridoidi, izo-kamfansi, kamfansi, karanski, pinansi, triciklicni, tujanski i mentanski) je dobijen primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-76. Izdvojene su 3 grupe ulja: C1-C3.



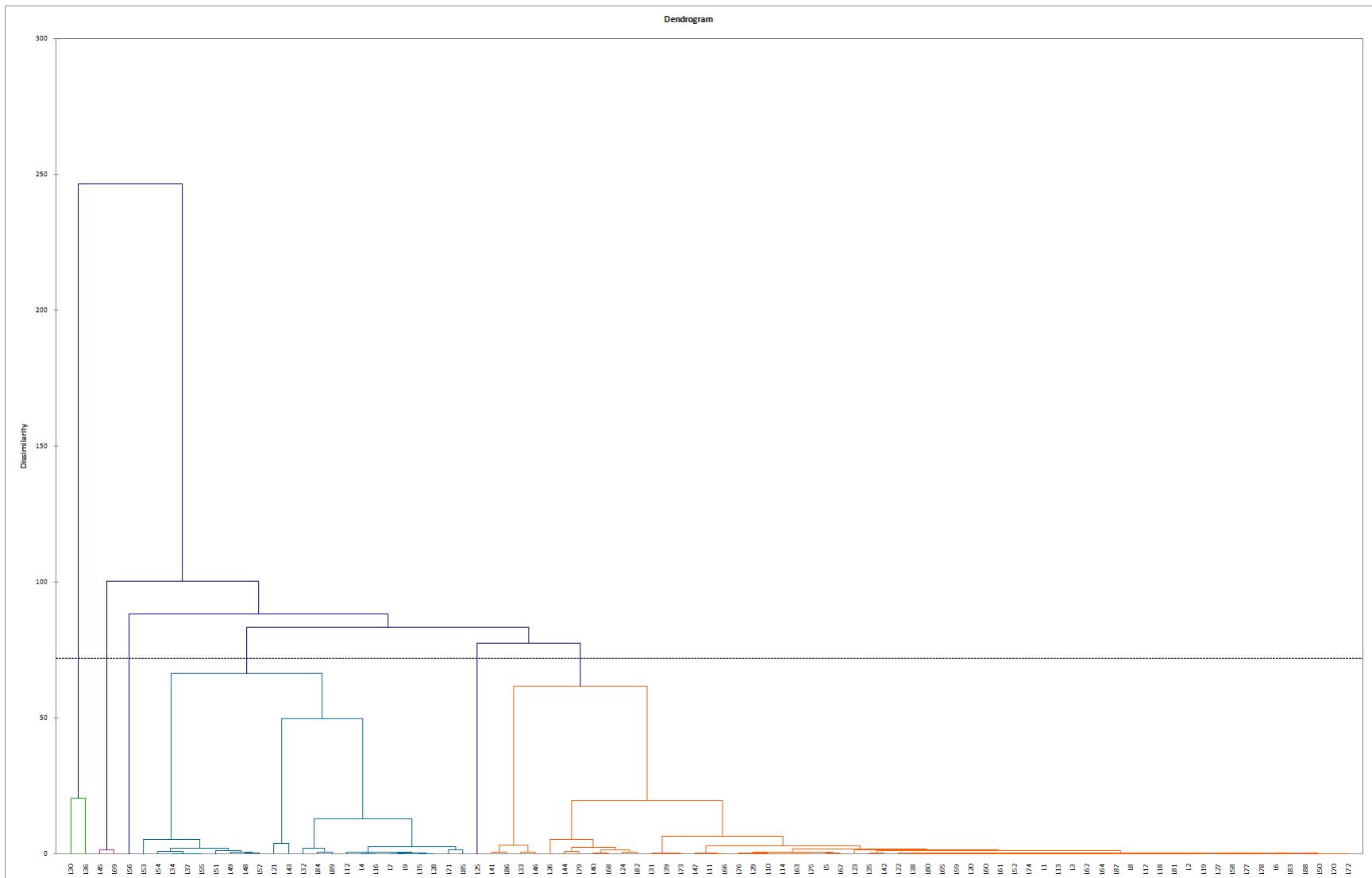
Slika 102b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (42 taksona) familije Asteraceae (korišćene transformisane varijable: akoranski, bergamotanski, hamigranski, kedranski, zizanski, humbertanski, santalanski, tujopsanski, aristolanski, eremofilanski, aciklicni, drimanski, daukanskii, kubebanskii, pačulanski, salviolanski, himahalanski, longipinanski, iregularni, bisabolanski, kopakamfanski, burbonanski, humulanski, amorfanski, gvajanski, germakranski, kalamenenski i kolokaranski, longifolanski, longibornanski, muurolanski, aromadendranski, valeranski, kadinanski, kariofilanski, eudezmanski, elemanski, kopaanski, olopanski, petazitanski i trikvinanski struktturni tipovi) dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-280. Izdvojene su 4 grupe ulja: C1-C4.



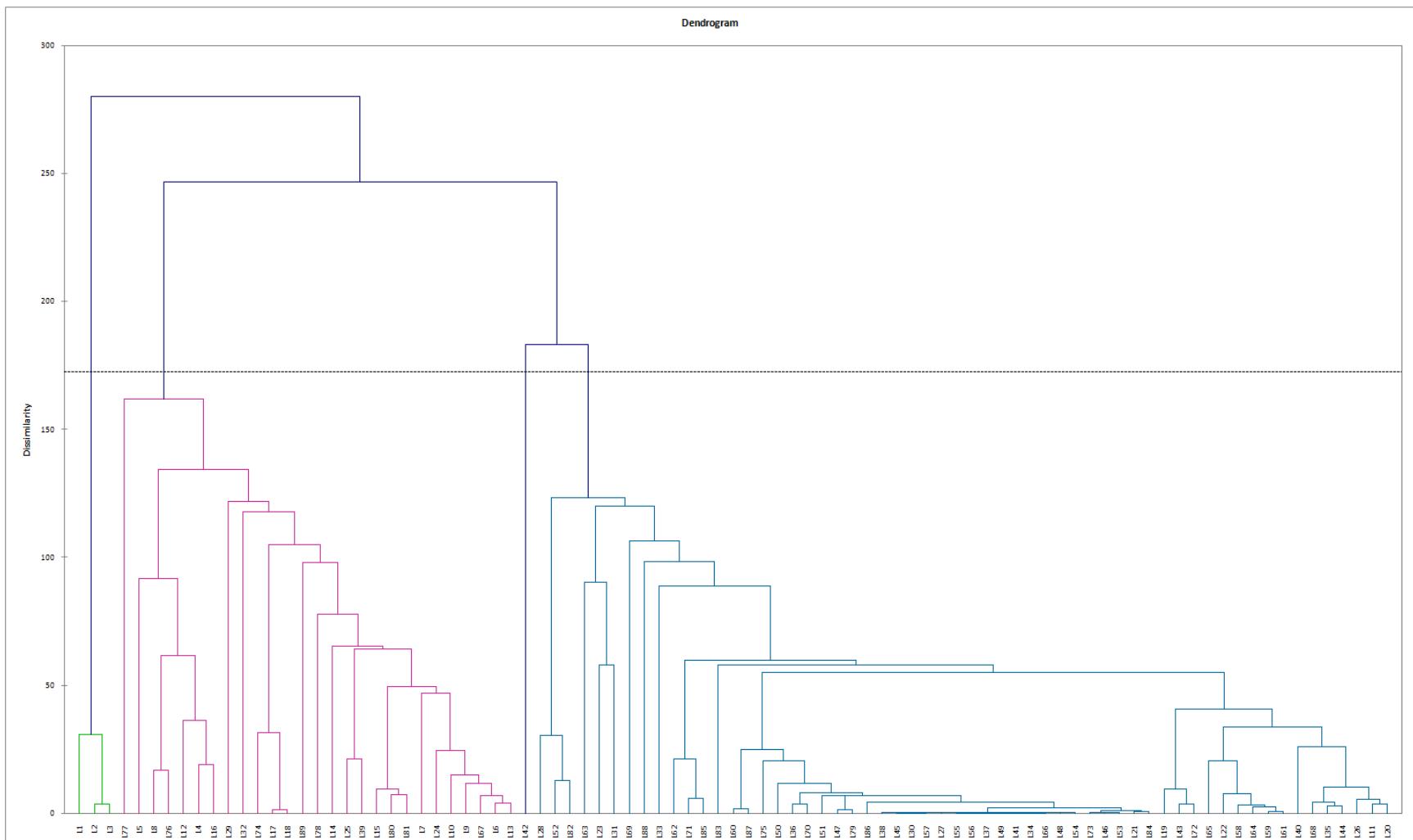
Slika 105b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (42 taksona) familije Asteraceae (korišćene transformisane varijable: HT- hemiterpenoidi, MH- monoterpenski ugljovodonici, MO- oksigenovani monoterpeni, SH- seskviterpenski ugljovodonici, SO- oksigenovani seskviterpeni, DH- diterpenski ugljovodonici, DO- oksigenovani diterpeni, CR- karotenoidi, ArC_n- metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta, FAD- masne kiseline i derivati masnih kiselina, GL- „green leaf“ metaboliti, O- ostali neklasifikovani metaboliti) je dobijen primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-99. Izdvojeno je 7 grupa ulja: C1-C7.



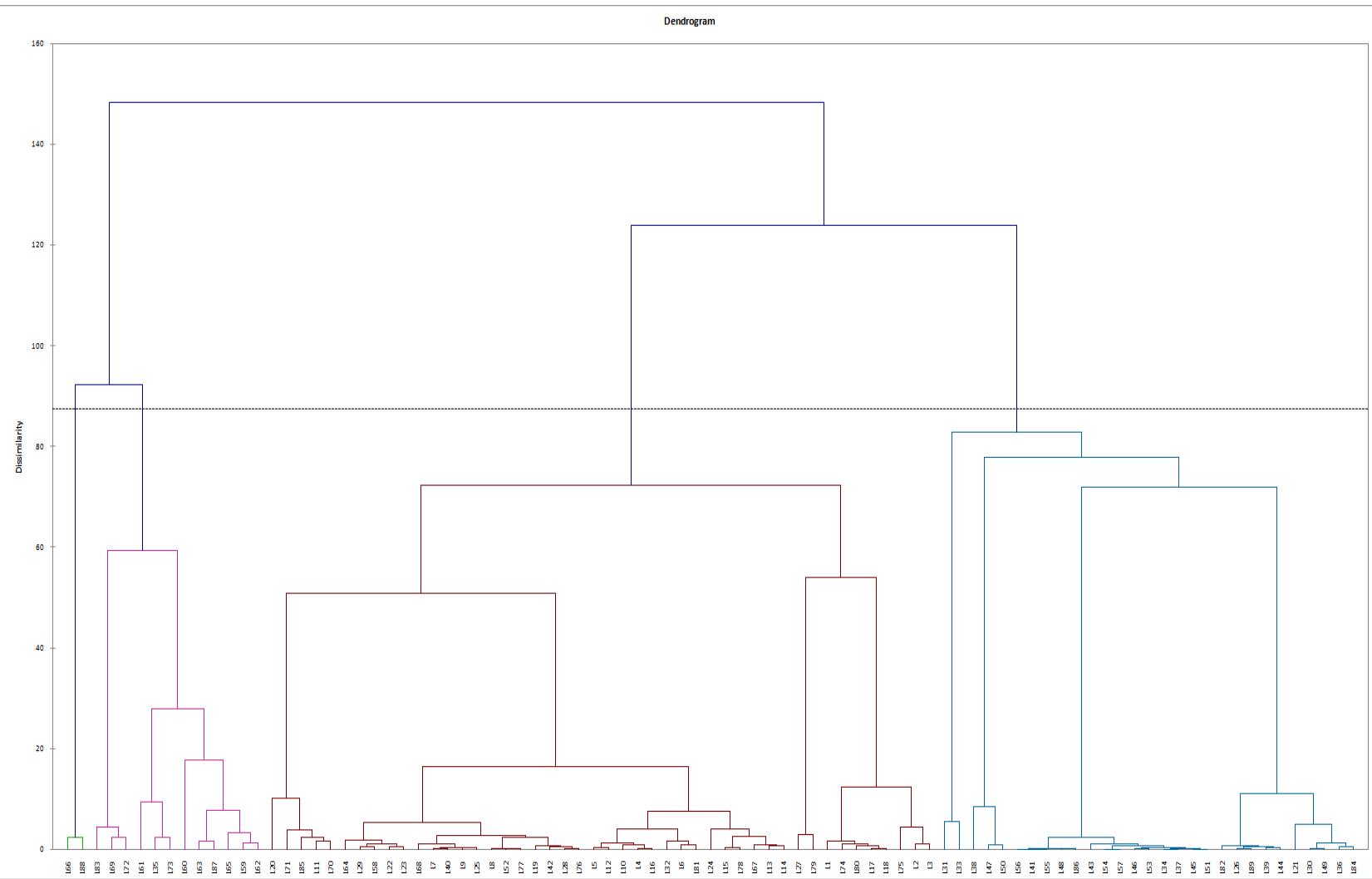
Slika 108b. Dendogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (89 taksona) familije Lamiaceae (za originalne varijable korišćena procentualna zastupljenost komponenata $\geq 1\%$ identifikovanih u makar jednom od 89 uzorka- opservacija) dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-992. Izdvojeno je 5 grupa ulja: C1-C5.



Slika 111b. Dendogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (89 taksona) familije Lamiaceae (korišćene transformisane varijable: monoterpenoidni strukturni tipovi aciklicni, iregularni, iridoidi, izo-kamfanski, kamfanski, karanski, pinanski, triciklicni, tujanski i mentanski) dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-247. Izdvojeno je 6 grupa ulja: C1-C6.



Slika 114b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti seskviterpenoidnih strukturnih tipova opservacija (89 taksona) familije Lamiaceae (korišćene transformisane varijable: akoranski, bergamotanski, hamigranski, kedranski, kuparanski, lauranski, santalanski, tujopsanski, aristolanski, eremofilanski, aciklicni, drimanski, daukanskii, kubebanskii, pačulanski, salviolanski, himahalanski, longipinanski, iregularni, bisabolanski, spirovetivanski, burbonanski, humulanski, amorfanski, gvajanski, germakrankski, kalamenenski i kolokaranski, longifolanski, muurolanski, aromadendranksi, valeranski, kadinanski, kariofilanski, eudezmanski, elemanski, kopaanski, oplopanski, sativanski strukturalni tipovi) dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-280. Izdvojeno je 4 grupe ulja: C1-C4.



Slika 117b. Dendrogram (AHC analiza) predstavlja meru različitosti hemijskog sastava opservacija (89 taksona) familije Lamiaceae (korišćene transformisane varijable: HT- hemiterpenoidi, MH- monoterpenski ugljovodonici, MO- oksigenovani monoterpeni, SH- seskviterpenski ugljovodonici, SO- oksigenovani seskviterpeni, DH- diterpenski ugljovodonici, DO- oksigenovani diterpeni, CR- karotenoidi, ArC_n- metaboliti koji vode poreklo iz šikimatnog puta, FAD- masne kiseline i derivati masnih kiselina, GL- „green leaf“ metaboliti, O- ostali neklasifikovani metaboliti), dobijen je primenom Vardovog metoda kao kriterijuma za grupisanje i Euklidove udaljenosti kao kriterijuma procene stepena različitosti grupa: interval 0-148. Izdvojeno je 4 grupe ulja: C1-C4