



UNIVERZITET U NIŠU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



**Jelena G. Stamenković**

**Hemijska analiza lako isparljivih komponenti, biološka aktivnost i hemotaksonomske karakteristike vrsta roda *Chaerophyllum* L. (Apiaceae) sa područja Srbije**

-Doktorska disertacija-

Текст ове докторске дисертације ставља се на увид јавности, у складу са чланом 30., став 8. Закона о високом образовању ("Сл. гласник РС", бр. 76/2005, 100/2007 – аутентично тумачење, 97/2008, 44/2010, 93/2012, 89/2013 и 99/2014)

**НАПОМЕНА О АУТОРСКИМ ПРАВИМА:**

Овај текст сматра се рукописом и само се саопштава јавности (члан 7. Закона о ауторским и сродним правима, "Сл. гласник РС", бр. 104/2009, 99/2011 и 119/2012).

**Ниједан део ове докторске дисертације не сме се користити ни у какве сврхе, осим за упознавање са њеним садржајем пре одбране дисертације.**

Niš, 2021.



UNIVERSITY OF NIŠ  
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS



**Jelena G. Stamenković**

**Chemical analysis of the volatiles, biological activity and  
chemotaxonomic characteristics of the species of genus  
*Chaerophyllum* L. (Apiaceae) from the territory of Serbia**

-Doctoral dissertation-

Niš, 2021.

## Подаци о докторској дисертацији

Ментор:	др Горан М. Петровић, редовни професор Природно-математичког факултета, Департман за хемију, Универзитета у Нишу
Наслов:	Хемијска анализа лако испарљивих компоненти, биолошка активност и хемотаксономске карактеристике врста рода <i>Chaerophyllum</i> L. (Apiaceae) са подручја Србије
Резиме:	У оквиру ове докторске дисертације анализиран је хемијски састав лако испарљивих једињења и етарских уља изолованих из биљних врста рода <i>Chaerophyllum</i> L. које расту на територији Србије и Црне Горе употребом ГЦ и ГЦ-МС техника. На основу добијених резултата дошло се до закључка да хемијски састав етарских уља зависи пре свега од дела биљака из кој је етарско уље изоловано, при чему се највеће разлике могу уочити између етарског уља корена и надземних делова биљке. Подлога – станиште и климатски услови развоја испитиваних биљних врста не утичу у значајној мери на састав етарских уља. Испитивана је антиоксидативна активност етарских уља применом пет различитих метода и добијени су резултати који указују на то да узорци уља поседују слаб антиоксидативни потенцијал. Резултати испитивања антимикуробне активности су показали да су се Грам-негативне бактерије показале као резистентије према изолованим етарским уљима од Грам-позитивних бактерија. Извршена је хемотаксономска класификација врста рода <i>Chaerophyllum</i> L. и <i>Myrrhoides</i> Fabr. коришћењем класа једињења и главних компоненти етарских уља као хемотаксономских маркера за статистичку обраду. Добијени су резултати који показују да коришћење етарских уља као хемотаксономских маркера има смисла и да само морфолошки карактери нису довољни за потпуну идентификацију биљних врста.
Научна област:	Хемија
Научна дисциплина:	Органска хемија и биохемија
Кључне речи:	<i>Chaerophyllum</i> L., етарска уља, антиоксидативна активност, антимикуробна активност, хемотаксономија
УДК:	(54 : 57.06) : 582.794.1 581.192 . 582.794.1
CERIF класификација:	P 003 и P 390 Хемија и Органска хемија
Тип лиценце Креативне заједнице:	CC BY-NC-ND

## Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	Goran Petrović Ph.D., Full professor, Faculty of Sciences and Mathematics, University of Niš
Title:	Chemical analysis of the volatiles, biological activity and chemotaxonomic characteristics of the species of genus <i>Chaerophyllum</i> L. (Apiaceae) from the territory of Serbia
Abstract:	<p>This doctoral dissertation reports the chemical composition of the headspace volatiles (HS) and essential oils obtained from different species of genus <i>Chaerophyllum</i> L. (Apiaceae) from the territory of Serbia and Montenegro determined by GC and GC/MS analyses. The obtained results show that the chemical composition of the oil depends on the part of the plant which is analyzed and that the main differences were noticed between aerial parts and the root samples. Substrate - habitat and climatic conditions of the development of the tested plant species do not significantly affect the composition of essential oils. The antioxidant activity of essential oils was investigated using five different methods and obtained results indicate that all oil samples have a weak antioxidant potential. The results of antibacterial assay showed that investigated samples exhibit some antibacterial activity against tested Gram-positive bacteria while they were inactive against Gram-negative bacteria. Chemotaxonomic classification of species of the genera <i>Chaerophyllum</i> L. and <i>Myrrhoides</i> Fabr. was performed using the classes of compounds and main components of essential oils as chemotaxonomic markers for statistical processing. The results obtained show that the use of essential oils as chemotaxonomic markers makes sense and that morphological characters alone are not sufficient for complete identification of plant species.</p>
Scientific Field:	Chemistry
Scientific Discipline:	Organic Chemistry and Biochemistry
Key Words:	<i>Chaerophyllum</i> L., essential oils, antioxidant activity, antimicrobial activity, chemotaxonomy
UDC:	(54 : 57.06) : 582.794.1 581.192 . 582.794.1
CERIF Classification:	P 003 i P 390, Chemistry and Organic chemistry
Creative Commons License Type:	CC BY-NC-ND




**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ  
НИШ**

**КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА**

Редни број, <b>РБР:</b>	
Идентификациони број, <b>ИБР:</b>	
Тип документације, <b>ТД:</b>	монографска
Тип записа, <b>ТЗ:</b>	текстуални / графички
Врста рада, <b>ВР:</b>	докторска дисертација
Аутор, <b>АУ:</b>	Јелена Г. Стаменковић
Ментор, <b>МН:</b>	Горан Петровић
Наслов рада, <b>НР:</b>	Хемијска анализа лако испарљивих компоненти, биолошка активност и хемотаксономске карактеристике врста рода <i>Chaerophyllum</i> L. (Ариасеае) са подручја Србије
Језик публикације, <b>ЈП:</b>	српски
Језик извода, <b>ЈИ:</b>	енглески
Земља публикавања, <b>ЗП:</b>	Србија
Уже географско подручје, <b>УГП:</b>	Србија
Година, <b>ГО:</b>	2021.
Издавач, <b>ИЗ:</b>	ауторски репринт
Место и адреса, <b>МА:</b>	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, <b>ФО:</b> (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	9 поглавља, 194 страна, 123 цитата, 30 табела, 31 слика, 59 прилога
Научна област, <b>НО:</b>	Хемија
Научна дисциплина, <b>НД:</b>	Органска хемија и биохемија
Предметна одредница/Кључне речи, <b>ПО:</b>	<i>Chaerophyllum</i> L., етарска уља, антиоксидативна активност, антимикуробна активност, хемотаксономија
<b>УДК</b>	(54 : 57.06 ) : 582.794.1 581.192 . 582.794.1
Чува се, <b>ЧУ:</b>	библиотека
Важна напомена, <b>ВН:</b>	Израда ове докторске дисертације је финансирана од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије, у оквиру пројекта ОИ 172047 а завршена на основу уговора о реализацији и финансирању научноистраживачког рада НИО, број 451-03-9/2021-14/200124.

Извод, <b>ИЗ:</b>	У оквиру ове докторске дисертације анализиран је хемијски састав лако испарљивих једињења и етарских уља изолованих из биљних врста рода <i>Chaerophyllum</i> L. које расту на територији Србије и Црне Горе употребом ГЦ и ГЦ-МС техника. На основу добијених резултата дошло се до закључка да хемијски састав етарских уља зависи пре свега од дела биљака из ког је етарско уље изоловано, при чему се највеће разлике могу уочити између етарског уља корена и надземних делова биљке. Подлога – станиште и климатски услови развоја испитиваних биљних врста не утичу у значајној мери на састав етарских уља. Испитивана је антиоксидативна активност етарских уља применом пет различитих метода и добијени су резултати који указују на то да узорци уља поседују слаб антиоксидативни потенцијал. Резултати испитивања антимикуробне активности су показали да су се Грам-негативне бактерије показале као резистентије према изолованим етарским уљима од Грам-позитивних бактерија. Извршена је хемотаксономска класификација врста рода <i>Chaerophyllum</i> L. и <i>Myrrhoides</i> Fabr. коришћењем класа једињења и главних компоненти етарских уља као хемотаксономских маркера за статистичку обраду. Добијени су резултати који показују да коришћење етарских уља као хемотаксономских маркера има смисла и да само морфолошки карактери нису довољни за потпуну идентификацију биљних врста.
Датум прихватања теме, <b>ДП:</b>	03.04.2017.
Датум одбране, <b>ДО:</b>	
Чланови комисије, <b>КО:</b>	Председник: Члан: Члан: Члан: Члан, ментор:

	<b>ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ НИШ</b>
	<b>KEY WORDS DOCUMENTATION</b>

Accession number, <b>ANO</b> :	
Identification number, <b>INO</b> :	
Document type, <b>DT</b> :	monograph
Type of record, <b>TR</b> :	textual / graphic
Contents code, <b>CC</b> :	doctoral dissertation
Author, <b>AU</b> :	Jelena G. Stamenković
Mentor, <b>MN</b> :	Goran Petrović
Title, <b>TI</b> :	Chemical analysis of the volatiles, biological activity and chemotaxonomic characteristics of the species of genus <i>Chaerophyllum</i> L. (Apiaceae) from the territory of Serbia
Language of text, <b>LT</b> :	Serbian
Language of abstract, <b>LA</b> :	English
Country of publication, <b>CP</b> :	Serbia
Locality of publication, <b>LP</b> :	Serbia
Publication year, <b>PY</b> :	2021
Publisher, <b>PB</b> :	author's reprint
Publication place, <b>PP</b> :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, <b>PD</b> : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	9 chapters, 194 pages, 123 references, 30 tables, 31 figures, 59 appendixes
Scientific field, <b>SF</b> :	Chemistry
Scientific discipline, <b>SD</b> :	Organic chemistry and Biochemistry
Subject/Key words, <b>S/KW</b> :	<i>Chaerophyllum</i> L., essential oils, antioxidant activity, antimicrobial activity, chemotaxonomy
<b>UC</b>	(54 : 57.06 ) : 582.794.1 581.192 . 582.794.1
Holding data, <b>HD</b> :	library
Note, <b>N</b> :	The research of this PhD thesis was funded by the Ministry of Education, Science and Technological Development of Republic of Serbia, within the project OI 172047 and completed on the basis of a contract on the realization and financing of scientific research work by SRO, No. 451-03-9/2021-14/200124.

Abstract, <b>AB</b> :	<p>This doctoral dissertation reports the chemical composition of the headspace volatiles (HS) and essential oils obtained from different species of genus <i>Chaerophyllum</i> L. (Apiaceae) from the territory of Serbia and Montenegro determined by GC and GC/MS analyses. The obtained results show that the chemical composition of the oil depends on the part of the plant which is analyzed and that the main differences were noticed between aerial parts and the root samples. Substrate - habitat and climatic conditions of the development of the tested plant species do not significantly affect the composition of essential oils. The antioxidant activity of essential oils was investigated using five different methods and obtained results indicate that all oil samples have a weak antioxidant potential. The results of antibacterial assay showed that investigated samples exhibit some antibacterial activity against tested Gram-positive bacteria while they were inactive against Gram-negative bacteria. Chemotaxonomic classification of species of the genera <i>Chaerophyllum</i> L. and <i>Myrrhoides</i> Fabr. was performed using the classes of compounds and main components of essential oils as chemotaxonomic markers for statistical processing. The results obtained show that the use of essential oils as chemotaxonomic markers makes sense and that morphological characters alone are not sufficient for complete identification of plant species.</p>
Accepted by the Scientific Board on, <b>ASB</b> :	03.04.2017.
Defended on, <b>DE</b> :	
Defended Board, <b>DB</b> :	
President:	
Member:	
Member:	
Member:	
Member, Mentor:	



*Eksperimentalni deo doktorske disertacije rađen je u laboratoriji za Organsku hemiju, na Departmanu za hemiju (Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu) u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja "Prirodni proizvodi biljaka i lišajeva: izolovanje, identifikacija, biološka aktivnost i primena", evidencioni broj 172047 a sama izrada doktorske disertacije je završena na osnovu ugovora o realizaciji i finansiranju naučnoistraživačkog rada NIO, broj 451-03-9 / 2021-14 / 200124.*

*Najiskrenije se zahvaljujem svom mentoru, red. prof. dr Goranu Petroviću, na ukazanom poverenju, pomoći i podršci za vreme doktorskih studija i prilikom izrade i pisanja disertacije.*

*Veliku zahvalnost dugujem i mojim dragim profesorima - članovima komisije, na uloženom trudu, korisnim savetima i sugestijama kojima su doprineli oblikovanju ovog rada.*

*I na kraju, HVALA mojoj porodici koja je uvek bila tu i verovala u mene.  
Bez vas ne bih bila to što jesam.*

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD I CILJEVI</b>	1
<b>2. TEORIJSKE OSNOVE</b>	3
<b>2.1. Familija Apiaceae</b>	3
2.1.1. Rod <i>Chaerophyllum</i> L.	7
2.1.1.1. <i>Chaerophyllum aromaticum</i> L.	8
2.1.1.2. <i>Chaerophyllum aureum</i> L.	9
2.1.1.3. <i>Chaerophyllum bulbosum</i> L.	10
2.1.1.4. <i>Chaerophyllum coloratum</i> L.	11
2.1.1.5. <i>Chaerophyllum hirsutum</i> L.	12
2.1.1.6. <i>Chaerophyllum temulum</i> L.	13
<b>2.2. Etarska ulja</b>	14
2.2.1. Biosintetski putevi	16
2.2.1.1. Terpeni	16
2.2.1.2. Fenil-propanoidi	18
2.2.1.3. Etarska ulja roda <i>Chaerophyllum</i> L.	18
<b>2.3. Antioksidativna aktivnost</b>	22
2.3.1. Oksidativni stres	22
2.3.2. Slobodni radikali	22
2.3.3. Antioksidansi	22
2.3.4. Mehanizam delovanja antioksidanasa	23
2.3.6. Metode određivanja ukupnog antioksidativnog kapaciteta	24
2.3.6.1. Spektrofotometrijske metode	24
2.3.6.1.1. DPPH metoda	24
2.3.6.1.2. ABTS metoda	24
2.3.6.1.3. FRAP metoda	25
2.3.6.1.4. CUPRAC metoda	25
2.3.7. Antioksidativna aktivnost etarskih ulja vrsta roda <i>Chaerophyllum</i> L.	25
<b>2.4. Antimikrobna aktivnost</b>	26
2.4.1. Difuziona metoda određivanja antimikrobne aktivnosti	27
2.4.2. Antimikrobna aktivnost etarskih ulja vrsta roda <i>Chaerophyllum</i> L.	28
<b>2.5. Instrumentalne metode</b>	29
2.5.1. Gasna hromatografija	29
2.5.1.1. Gasni hromatograf	30
2.5.1.1.1. Noseći gas	30
2.5.1.1.2. Injektori	30
2.5.1.1.3. Kolone	31
2.5.1.1.4. Detektori u gasnoj hromatografiji	32
2.5.1.2. Headspace tehnika	34
2.5.2. Masena spektrometrija	34
2.5.2.1. Maseni spektrometar	35
2.5.2.1.1. Jonski izvor	35
2.5.2.1.2. Maseni analizator	36
2.5.2.1.3. Detektori	37

2.5.2.2. Maseni spektar	37
2.5.2.2.1. Jonski hromatogrami	38
2.5.3. GC-MS/MS	38
<b>2.6. Taksonomija i obrada taksonomskih podataka</b>	39
2.6.1. Hemotaksonomska klasifikacija	40
2.6.1.1. Primarni metaboliti	40
2.6.1.2. Sekundarni metaboliti	40
2.6.1.3. Semantidi	40
2.6.2. Hemometrija	40
2.6.2.1. Faktorska analiza	41
2.6.2.2. Analiza glavnih komponenti PCA	41
2.6.2.3. Klaster analiza	41
2.6.2.3.1. Klaster algoritmi	42
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO</b>	43
<b>3.1. Biljni materijal</b>	43
<b>3.2. Izolovanje etarskog ulja i priprema uzoraka za GC-MS i HS/GC-MS analizu</b>	44
<b>3.3. GC-MS i GC-FID analiza</b>	46
<b>3.4. Identifikacija komponenata</b>	46
<b>3.5. Antioksidativna aktivnost</b>	47
3.5.1. DPPH metoda	47
3.5.2. ABTS metoda	47
3.5.3. FRAP metoda	47
3.5.4. TRP metoda	48
3.5.5. CUPRAC metoda	48
<b>3.6. Antimikrobna aktivnost</b>	48
<b>3.7. Statistička obrada podataka</b>	49
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA</b>	50
<b>4.1. Hemijski sastav</b>	50
4.1.1. Hemijski sastav lako isparljivih komponenata i etarskih ulja biljne vrste <i>Chaerophyllum aromaticum L.</i>	50
4.1.2. Hemijski sastav lako isparljivih komponenata i etarskih ulja biljne vrste <i>Chaerophyllum aureum L.</i>	56
4.1.3. Hemijski sastav lako isparljivih komponenata i etarskih ulja biljne vrste <i>Chaerophyllum bulbosum L.</i>	64
4.1.4. Hemijski sastav lako isparljivih komponenata i etarskih ulja biljne vrste <i>Chaerophyllum coloratum L.</i>	69
4.1.5. Hemijski sastav lako isparljivih komponenata i etarskih ulja biljne vrste <i>Chaerophyllum hirsutum L.</i>	73
4.1.6. Hemijski sastav lako isparljivih komponenata i etarskih ulja biljne vrste <i>Chaerophyllum temulum L.</i>	77
<b>4.2. Antioksidativna aktivnost vrsta roda <i>Chaerophyllum L.</i></b>	95
4.2.1. Ispitivanje antioksidativne aktivnosti različitih vrsta roda <i>Chaerophyllum L.</i> primenom ABTS metode	96
4.2.2. Ispitivanje antioksidativne aktivnosti različitih vrsta roda <i>Chaerophyllum L.</i> primenom DPPH metode	96
4.2.3. Ispitivanje antioksidativne aktivnosti različitih vrsta roda <i>Chaerophyllum L.</i> primenom FRAP metode	97

4.2.4. Ispitivanje antioksidativne aktivnosti različitih vrsta roda <i>Chaerophyllum</i> L. primenom CUPRAC metode	98
4.2.5. Ispitivanje antioksidativne aktivnosti različitih vrsta roda <i>Chaerophyllum</i> L. primenom TRP metode	99
<b>4.3. Ispitivanje antimikrobne aktivnosti etarskih ulja vrsta roda <i>Chaerophyllum</i> L.</b>	99
<b>4.4. Statistička obrada podataka</b>	103
4.4.1. Statistička analiza sastava etarskih ulja biljnih vrsta <i>Chaerophyllum</i> L. i <i>Myrrhoides</i> Fabr. sa teritorije Srbije i Crne Gore	103
4.4.2. Statistička analiza sastava etarskih ulja odabranih biljnih vrsta <i>Chaerophyllum</i> L. i <i>Myrrhoides</i> Fabr.	110
4.4.3. Statistička analiza sastava etarskih ulja biljnih vrsta podfamilije <i>Scandicinae</i> sa teritorije Srbije i Crne Gore	124
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	132
<b>6. LITERATURA</b>	137
<b>7. PRILOZI</b>	145
7.1. GC hromatogrami	145
7.2. Biljne vrste korišćene za statističku analizu	162
<b>8. BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM</b>	186
<b>9. PROPRATNA DOKUMENTACIJA</b>	191

# 1. UVOD I CILJEVI

Pored toga što su biljke neophodne za život na Zemlji kao izvor kiseonika, one se koriste u ishrani i kao polazne sirovine u raznim granama industrije. Biljke takođe predstavljaju neprocenjiv izvor velikog broja jedinjenja, poznatih kao sekundarni metaboliti, koja su karakteristična po tome da sama nemaju direktan uticaj na rast i razvoj biljke u kojoj se stvaraju ali da zato mogu imati različite biološke efekte na druge organizme.

Jednu od najznačajnijih grupa sekundarnih metabolita predstavljaju etarska ulja. Karakterističan miris etarskih ulja kao i njihova potencijalna biološka aktivnost zavise od glavnih komponenti koje nastaju u njima a koje uglavnom pripadaju klasi terpena (mono-, seskvi- i diterpeni). Potraga za biološki aktivnim supstancama je podstakla, između ostalog, upotrebu etarskih ulja kao antimikrobnih sredstava i antioksidanasa u hrani i prehrambenim proizvodima. Osim toga, etarska ulja se mogu koristiti u zaštiti useva i protiv štetočina i pošasti, pri čemu je njihova najveća prednost u odnosu na sintetičke preparate to što se ne akumuliraju u životnoj sredini, i imaju širok spektar aktivnosti što umanjuje rizik od razvoja rezistentnih patogenih sojeva. Sve veća upotreba prirodnih proizvoda, pre svega etarskih ulja u ove svrhe, leži u činjenici da su ona prirodna i sami tim i biorazgradiva, da uglavnom imaju nisku toksičnost na ljude i domaće životinje kao i da imaju mogućnost istovremenog postizanja više funkcija i efekata u odnosu na sintetičke preparate. Ono što je uočljivo poslednjih decenija je trend sve većeg interesovanja za upotrebu prirodnih lekova što je dovelo do intenzivnog razvoja metoda za izolovanje i identifikaciju biološki aktivnih jedinjenja koji se nalaze kao prirodni konstituenti biljaka.

Pored svih ovih praktičnih primena etarskih ulja, samo etarsko ulje kao smeša svih prisutnih jedinjenja, ili pak pojedine identifikovane komponente, mogu se koristiti i u smislu taksonomske klasifikacije biljnih vrsta iz koje je etarsko ulje izolovano. Međutim, korišćenje ovih sekundarnih metabolita u hemotaksonomske svrhe je moguće jedino poređenjem rezultata analize etarskih ulja izolovanih iz biljnih vrsta u istoj fenološkoj fazi razvoja i iz istih delova biljke, s obzirom na to da dosadašnja istraživanja ukazuju na to da sastav etarskog ulja može znatno da varira u zavisnosti od toga u kojoj fenofazi se nalazi biljka prilikom branja, kao i od toga iz kog dela biljke je izolovano etarsko ulje. Osim ovih faktora koji utiču na

hemijski sastav etarskog ulja, postoje i literaturni podaci koji ističu uticaj klimatskih faktora na sastav i prinos etarskog ulja. Treba naglasiti da stanje biljnog materijala, kao i metoda kojom je izolovano etarsko ulje, mogu imati značajan uticaj na hemijski sastav.

Morfološke karakteristike se obično koriste za identifikaciju biljnih vrsta na terenu, međutim kao rezultat homoplazije korišćenje samo ovih osobina prilikom zaključivanja često može dovesti do pogrešne identifikacije i u ovakvim slučajevima hemotaksonomija igra značajnu ulogu. Jer, iako mnoge biljne vrste imaju slične morfološke karakteristike, sekundarni metaboliti (u ovom slučaju hemijski sastav etarskih ulja) predstavljaju jedan od načina potvrde identifikacije. Novija istraživanja su bila fokusirana na određivanje srodnosti u okviru roda na osnovu molekularnih markera, dok su naša istraživanja bazirana na tumačenju odnosa na osnovu hemijskog sastava etarskih ulja izolovanih iz nadzemnih delova biljke. U našoj analizi, koja obuhvata sve biljne vrste roda *Chaerophyllum* L. koje rastu na teritoriji Srbije i Crne Gore, dobijeni su rezultati koji se donekle razlikuju od rezultata dobijenih analizom molekularnih markera.

Razlog zbog kojeg je upravo ovaj rod izabran je taj što *Chaerophyllum* L. predstavlja najveći i najrasprostranjeniji rod koji pripada podplemenu Scandicinaeae (pleme Scandiceae, podfamilija Apioideae, familija Apiaceae). Sam rod je revidiran nekoliko puta do sada (sa aspekta morfoloških karaktera kao i molekularnih markera) pri čemu su se podele u okviru roda menjale u zavisnosti od toga koji pristup je primenjen.

Na teritoriji Srbije i Crne Gore raste šest vrsta roda *Chaerophyllum* L. kao i vrsta *Myrrhoides nodosa* koja je ranije klasifikovana u okviru ovog roda da bi se kasnije na osnovu nekih novijih istraživanja izdvojila u monotipski rod. Obzirom na to da same srodnosti u okviru roda nisu u potpunosti razjašnjene, kao i to da nema puno publikovanih podataka o hemijskom sastavu etarskih ulja ovih biljnih vrsta, cilj ove doktorske disertacije je pre svega bio određivanje hemijskog sastava lako isparljivih komponenata kao i etarskih ulja različitih biljnih vrsta roda *Chaerophyllum* L. koje rastu na teritoriji Srbije i Crne Gore. Upoređivanjem sastava etarskih ulja izolovanih iz različitih delova biljke i uzoraka prikupljenih sa različitih staništa, ispitivan je uticaj podloge i klimatskih faktora na njihov sastav. Pored toga, ispitana je biološka aktivnost kao i mogućnost korišćenja etarskih ulja u hemotaksonomske svrhe.

## 2. TEORIJSKE OSNOVE

### 2.1. Familija Apiaceae

Familija Apiaceae (ranije poznata pod nazivom Umbelliferae) obuhvata oko 300 rodova sa oko 3000 vrsta rasprostranjenih po čitavoj zemlji, uglavnom na severnoj hemisferi, u umerenoj klimatskoj zoni. Biljke koje pripadaju ovoj familiji uključuju neke vrste povrća (šargarepa, peršun, i celer) i začina (korijander, anis, kim, kumin, peršun i mirođija) čiji karakterističan ukus potiče uglavnom od prisustva isparljivih jedinjenja koji se nalaze u plodovima i listovima. Pored povrća i začina, ova familija obuhvata i široko rasprostranjene korovske i otrovne biljke, uključujući kukutu koja se koristila kao otrov u antičkoj Atini za pogubljenje osuđenika na smrti, od kojih je najpoznatija žrtva ove otrovne biljke bio Sokrat. U Srbiji je familija Apiaceae zastupljena sa 53 roda i 138 vrsta (Nikolić, 1973).

Postoji puno različitih sistema klasifikacije familije Apiaceae, pri čemu su ranije klasifikacije (uključujući i najuticajniji sistem koji je postavio Drude (1898)) bile zasnovane uglavnom na karakteristikama ploda (Koch, 1824; de Candolle, 1830; Tausch, 1834; Bentham, 1867; Drude, 1898; Calestani, 1905; Kozo-Polyansky, 1916). Pored navedenih klasifikacija koje su se zasnivale na karakteristikama ploda, jedini izuzetak je predstavljala klasifikacija Cerceau-Larival (1962) koji svoju podelu nije zasnovao na morfologiji ploda već je istakao značaj oblika kotiledona i svojstva polena. Pored toga što su svi ovi sistemi klasifikacije (zasnovani na morfologiji i anatomiji ploda) koristili gotovo isti skup osobina, oni su se međusobno prilično razlikovali zbog toga što je distribucija ovih osobina u velikoj meri u neskladu.

Pleme Scandiceae čini 20 rodova sa oko 70-90 vrsta čija je rasprostranjenost uglavnom ograničena na jugozapadnu Evroaziju. Iako je predloženo nekoliko različitih klasifikacija (Tabela 1), postoji opšti dogovor koji rodovi čine jezgro plemena (*Anthriscus* Pers., *Chaerophyllum* L., *Grammosciadium* DC., *Myrrhis* Mill., *Osmorhiza* Raf., *Rhabdosciadium* Boiss. i *Scandix* L.), dok je položaj nekih rodova diskutabilan zbog toga što su neki od njih ranije bili smešteni i u drugim plemenima.

**Tabela 1.** Poređenje tradicionalnih sistema klasifikacije plemena Scandiceae

Rod	de Candolle (1830)	Bentham (1867)	Boissier (1872)	Drude (1898)	Calestani (1905)	Kozo-Polyansky (1916)	Cerceau-Larrival (1962)	Heywood (1971)	Hedge i sar., (1987)	Pimenov i Leonov (1993)
<i>Scandix</i> L.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Anthriscus</i> Pers.	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+
<i>Chaerophyllum</i> L.	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
<i>Grammosciadium</i> DC.	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+
<i>Myrrhis</i> Mill.	+	+	+	+	+	-	+	+	-	+
<i>Geocaryum</i> Coss.	-	+	+	+	-	+		+	-	-
<i>Rhabdosciadium</i> Boiss.	-	+	+	+	-	-	+	+	+	+
<i>Myrrhoides</i> Fabr.	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
<i>Osmorhiza</i> Raf.	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+
<i>Shallerocarpus</i> DC.	+	+	-	+	-	-	-	+	-	+
<i>Kozlovia</i> Lipsky	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+
<i>Krasnovia</i> Schischk.	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
<i>Balansaea</i> Boiss. & Reut.	-	-	-	+	-	+	-	+	-	+
<i>Molopospermum</i> W.D.J. Koch	+	-	-	+	-	-	-	+	-	-
<i>Tinguarra</i> Rarl.	-	+	-	+	-	-	-	+	-	-
<i>Neoconopodium</i> Pimenov & Kljuykov	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+
<i>Athamanta</i> L.	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-
<i>Conopodium</i> W.D.J. Koch	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-
<i>Oreomyrrhis</i> Endl.	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-
<i>Ptychotis</i> W.D.J. Koch	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-
<i>Hladnikia</i> Rchb.	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-

Nasuprot odnosima koji su obuhvaćeni u tradicionalnim klasifikacijama baziranim na morfologiji i koji se međusobno razlikuju, evolutivni odnosi među štitarkama procenjeni na osnovu različitih tipova molekularnih markera se uglavnom poklapaju. Molekularni pristup umnogome je doprineo razumevanju evolutivnih odnosa unutar familije Apiaceae (Downie i Katz-Downie, 1996; Downie i sar., 1996; Plunkett i sar., 1996a; Downie i sar., 1998; Katz-Downie i sar., 1999; Plunkett i Downie, 1999) što je dovelo do saznanja da su dve od tri Drude-ove podfamilije, Saniculoideae i Apioideae, monofiletske i među sobom srodne grupe, dok je na osnovu ovih ispitivanja podfamilija Hydrocotiloideae definisana kao polifiletska. Molekularne filogenetske studije koje potvrđuju monofiliju podfamilije Apioideae, pokazale su



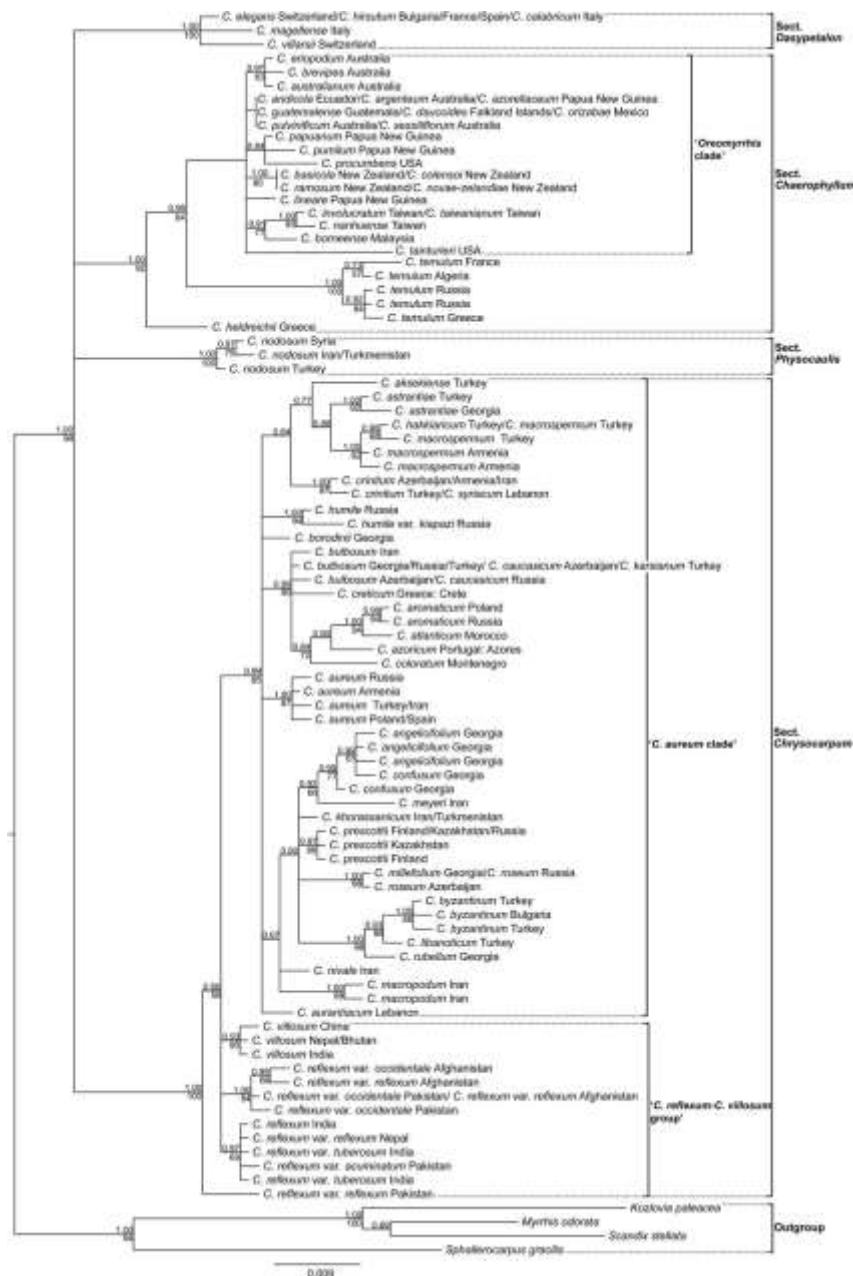
da mnoga njena plemena i podplemena nisu monofiletska i da su Scandiceae jedino pleme koje je izdržalo test molekularne filogenetike (Downie i sar., 1998).

Na osnovu molekularnih analiza prepoznajemo sedam plemena u okviru podfamilije Apioideae (Downie i sar., 2000b), pri čemu je pleme Scandiceae Spreng. dalje podeljeno u tri podplemena: Scandicinae Tausch, Daucinae Dumort i Torilidinae Dumort (Downie i sar., 2000a). Podpleme Scandicinae obuhvata 16 rodova, sa oko 110 vrsta, od kojih je 7 rodova monotipsko. Pripadnici Scandicinae se razlikuju prema staništu, reproduktivnoj strategiji i životnom veku, što ih čini pogodnom grupom za proučavanje tendencije evolucije. Ekološki najraznovrsniji rodovi su *Anthriscus* Pers. i *Chaerophyllum* L., čiji pripadnici rastu kako u primarnim (planinskim šumama, livadama i obroncima) tako i u sekundarnim (ruderalnim) staništima. Pripadnici rodova *Anthriscus* Pers., *Chaerophyllum* L. i *Osmorhiza* Raf., iako su svi udruženi na osnovu slične morfologije i anatomije ploda, razlikuju se po izgledu, i kao takvi, za svaki od njih je ustanovljen infragenerički takson. Molekularne analize su potvrdile da je svaki od ovih rodova monofiletski ali one ne podržavaju njihovu infrageneričku podelu (Downie i sar., 2000a). Ovo ukazuje na to da, uprkos kritikama, morfologija ploda može biti izvor taksonomski dragocenih karaktera dok izgled biljke ne može.

*Chaerophyllum* L. pripada plemenu Scandiceae i podplemenu Scandicinae. Tradicionalno se smatralo da se sastoji od 34 vrste koje su rasprostranjene uglavnom u Evroaziji, pri čemu su dve vrste rasprostranjene u Severnoj Americi. Spalik i Downie (2001) su dali taksonomski okvir za *Chaerophyllum* L. s.s., podelom roda na četiri sekcije na osnovu morfoloških i molekularnih podataka (slika 1). Kao što je već napomenuto, morfološke karakteristike se često koriste za izvođenje zaključaka o odnosima među vrstama i za njihovu identifikaciju. Međutim, kao posledica homoplazije, te osobine mogu da dovedu do pogrešnih zaključaka u determinisanju odnosa. U analizi podplemena Scandicinae, Spalik i Downie (2001) su pratili 44 različite vegetativne i reproduktivne karakteristike na molekularnom filogenetskom stablu ali nisu uzimali u obzir anatomiju ploda, uprkos tome što su se ranije sistematizacije Apiaceae oslanjale upravo na ovim karakteristikama. Iako su taksonomski sistemi bazirani na anatomiji ploda u neskladu sa molekularnim filogenetskim stablom familije, neke taksonomske grupe opisane pomoću molekularnih podataka imaju dobro definisane karakteristike ploda (Spalik i Downie, 2001; Spalik i sar., 2001; Liu i sar., 2006; Calviño i sar., 2008; Feist i sar., 2012).

Srodnosti u okviru roda *Chaerophyllum* L. su izvedene u prethodnim filogenetskim istraživanjima (Spalik i Downie, 2001; Chung i sar., 2005; Chung, 2007). Međutim, ova

istraživanja imaju svoja ograničenja jer su bila fokusirana na određenim kladama u okviru roda ili su ispitivani odnosi u celom podplemenu Scandicinae sa ograničenim brojem uzoraka *Chaerophyllum*. Najnovije istraživanje koje su izvršili Piwczynski i sar., (2015), (koje je obuhvatilo skoro sve vrste roda *Chaerophyllum* L.) je potvrdilo rezultate do kojih su došli Spalik i Downie (2001) jer je i nakon dodavanja vrsta, taksonomska podela na četiri sekcije i dalje podržana. Štaviše, ovi autori su pretpostavili da većina vrsta koje nisu bile uključene u njihovo istraživanje treba da pripada sekciji *Chrysocarpum*., što je takođe potvrđeno istraživanjem Piwczynski i sar. (2015).



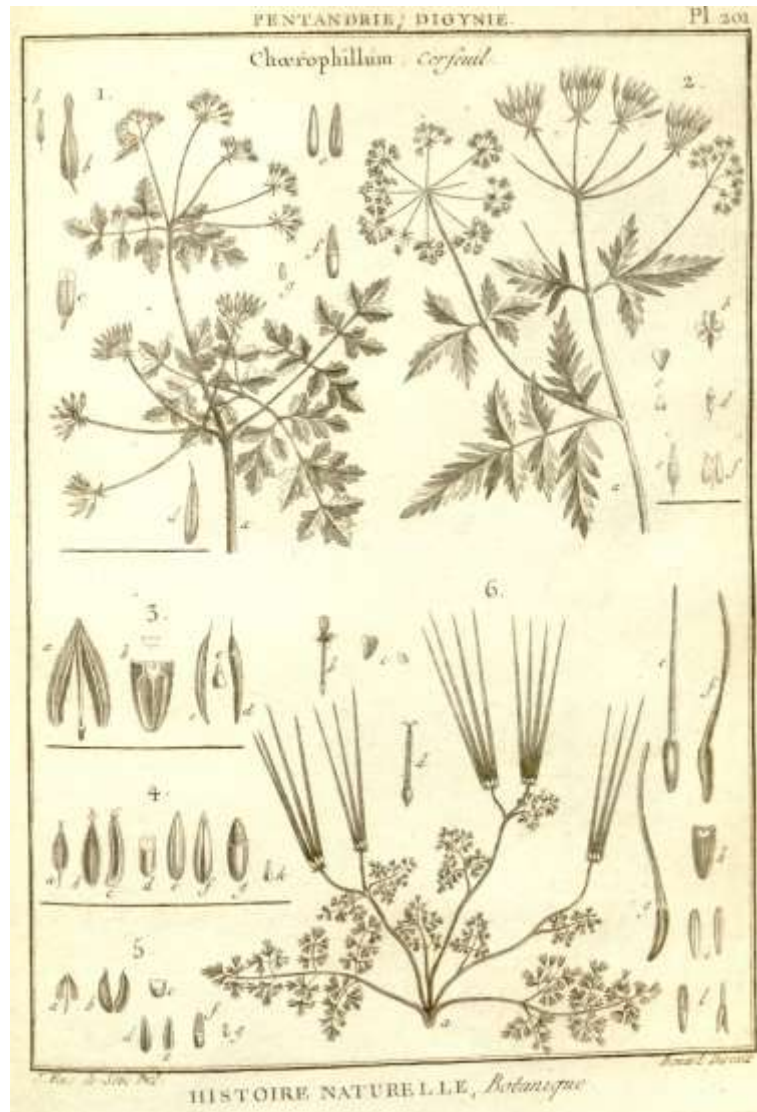
**Slika 1.** Revidirana infragenerička taksonomija roda *Chaerophyllum* L. (Apiaceae) korišćenjem ribozomske DNK ITS sekvence i anatomije ploda

### 2.1.1. Rod *Chaerophyllum* L.

Botaničke karakteristike vrsta roda *Chaerophyllum* L. sa područja Srbije su preuzete iz Flore Srbije (Nikolić, 1973).

Vrste roda *Chaerophyllum* L. imaju hermafroditne, muške cvetove koji se nalaze u složenom štitu. Zupci na čašici su neprimetni, sa kruničnim listićima koji su obrnuto srcastog oblika, na vrhu uvijeni. Plod je linearan ili duguljast, bočno spljošten, na vrhu bez šiljka. Plodići su sa pet zaobljenih, jednakih rebara. Brazde sa pojedinačnim kanalima sa etarskim uljem se nalaze na ventralnoj strani dva kanala. Stubići su dugački (slika 2).

Rod obuhvata oko 40 vrsta rasprostranjenih u Evropi, Aziji i Severnoj Americi, od kojih u Srbiji raste šest vrsta.



**Slika 2.** Botaničke karakteristike roda *Chaerophyllum* L.

[http://95.211.55.198/plantillustrations/public\\_html/ILLUSTRATIONS\\_full\\_size\\_/414061.jpg](http://95.211.55.198/plantillustrations/public_html/ILLUSTRATIONS_full_size_/414061.jpg)

### 2.1.1.1. *Chaerophyllum aromaticum* L.

*Chaerophyllum aromaticum* L. je višegodišnja biljka sa velikim, valjkastim, horizontalnim rizomom. Stabljika je uspravna, razgranata, često sa crvenim mrljama, u donjem delu trepljasto dlakava, dok je u gornjem delu obično gola. Može da dostigne visinu i do 2 m. Listovi su sivozeleni, 2-3 puta perasto deljeni, goli ili pokriveni kratkim dlakama. Štitovi su sa 10-20 golih zrakova različite dužine. Krunični listići su beli, obrnuto jajasti, veličine oko 1 mm. Plod je izdužen, pri osnovi ponekad sužen, veličine 8-15 mm, širine oko 3 mm (slika 3).

Raste u vlažnim šumama, po obodima šuma, na proplancima, livadama i pored potoka.



**Slika 3.** *Chaerophyllum aromaticum* L.

### 2.1.1.2. *Chaerophyllum aureum* L.

*Chaerophyllum aureum* L. je višegodišnja biljka sa razgranatim rizomom. Stabljika je visine 30-130 cm, razgranata, u donjem delu rebrasta, u gornjem prugasta, kod čvorova slabo naduvena, maljava ili gola, pri osnovi čekinjasto dlakava, često sa crvenkastim pegama. Listovi su trouglastog oblika, 3-4 puta perasto deljeni, prizemni na dugačkim drškama i maljavi, dok su gornji sedeći i najčešće goli. Štitovi su prilično veliki, sa 10-15, ili više golih zrakova. Krunični listići beli, obrnuto jajasti i goli. Plod je izduženo klinastog oblika, gladak, sa jasno izraženim rebrima, dužine oko 6-11 mm (slika 4.).

Raste na vlažnim mestima, u šikarama, na ivicama šuma, obalama reka i jezera, kanala i na livadama.



Slika 4. *Chaerophyllum aureum* L.

### 2.1.1.3. *Chaerophyllum bulbosum* L.

*Chaerophyllum bulbosum* L. je dvogodišnja ili višegodišnja biljka sa krtolasto zadebljanim korenom. Stabljika je pri osnovi čekinjasto dlakava, u donjem delu ljubičasto obojena, uspravna, šuplja, razgranata, ispod čvorova naduvena, visine od 50-200 cm. Listovi su 2-4 puta perasto deljeni, sa izduženim rukavcem, donji na drškama, gornji sedeći, obrasli proređenim dlakama ili goli. Štitovi su sa 15-20 golih zrakova, različite dužine od 3-7 cm. Krunični listići su beli, goli ili ređe obrasli proređenim dlakama, obrnuto jajastog oblika, pri osnovi suženi. Plod je dužine 5-7 mm, linearno izduženog ili jajasto cilindričnog oblika, pri vrhu izdužen, izbrazdan, go (slika 5).

Raste po šikarama, vlažnim šumama, pored reka i potoka, po njivama, vinogradima, kamenjarima i pored puteva.



**Slika 5.** *Chaerophyllum bulbosum* L.

#### 2.1.1.4. *Chaerophyllum coloratum* L.

*Chaerophyllum coloratum* L. je jednogodišnja biljka sa uspravnom, izbrazdanom stabljikom koja je razgranata i naročito u donjem delu čekinjasto dlakava. Listovi su trouglasto perasto deljeni, režnjevi u linearne kriške duboko perasto usečeni. Involukruma nema, a listići involuceluma su lancetasti, goli. Krunični listići su žuti, plod dužine 10-12 mm, sa 5 razdvojenih rebara (slika 6).

Raste na kamenitim, stenovitim mestima u submediteranskom području.



Slika 6. *Chaerophyllum coloratum* L.

### 2.1.1.5. *Chaerophyllum hirsutum* L.

*Chaerophyllum hirsutum* L. je višegodišnja biljka sa dugačkim, člankovitim rizomom na čijem se gornjem delu nalaze ostaci lisnih drški. Stabljika može biti visine od 20-120 cm, delimično položena ili uspravna, debela, šuplja, sjajna, okrugla, izbrazdana, pokrivena dlakama ili gola, u gornjem delu razgranata, ispod čvorova nije ili je slabo naduvena. Listovi su trouglasti, 3-4 puta perasto deljeni, najčešće sjajni, po lisnim drškama čekinjasto dlakavi, maljavi ili goli. Donji listovi su na dugačkim drškama, dok su gornji najčešće sedeći, sa rukavcem. Štitovi sa 10-20 golih zrakova sa kruničnim listićima koji mogu biti beli ili ružičasti do svetlopurpurne boje, obrnuto jajsti po obodu, manje više trepljasto dlakavi. Plod je dužine 6-10 mm, izduženo kupastog ili linearnog oblika sa peteljka dužine ploda ili nešto kraće (slika 7).

Raste na zasenčenim mestima, vlažnim livadama, obalama i pored planinskih potoka.



**Slika 7.** *Chaerophyllum hirsutum* L.



### 2.1.1.6. *Chaerophyllum temulum* L.

*Chaerophyllum temulum* L. je jednogodišnja ili dvogodišnja biljka sa beličastim, vretenastim korenom. Stabljika je uspravna, visine 30-100 cm, okrugla, u gornjem delu razgranata, često sa ljubičastim ili tamnocrvenim pegama, pri osnovi pokrivena prilično dugačkim dlakama, prema vrhu maljava. Listovi su 2-3 puta perasto deljeni, blede ili sivo zeleni, često sa mrkocrnim mrljama, sa obe strane pokriveni poleglim dlakama, donji na drškama, gornji sedeći sa izduženim rukavcem. Režnjevi su jajastog ili izduženo jajastog oblika, tupi, prema osnovi usečeni. Kriške se prema vrhu postepeno smanjuju, nepravilno su nazubljene, zaobljene, zupci sa kratkom bodljom. Štitovi su sa 6-12 dlakavih zrakova. Cvetovi su hermafroditni i muški sa nejednakim kruničnim listićima koji su beli, goli, do sredine dvorežnjeviti. Plod je izduženo valjkastog oblika, dužine 4-7 mm, širine 1,2-1,5 mm, često ljubičasto obojen i gladak (slika 8).

Raste na dubokom zemljištu po njivama, međama, šikarama i svetlim šumama.



**Slika 8.** *Chaerophyllum temulum* L.

## **2.2. Etarska ulja**

Etarska ulja, takođe poznata kao esencijalna, isparljiva ili eterična ulja, su specifični tečni produkti posebnih biljnih ćelija ili se stvaraju u međućelijskim prostorima. To su mirisne smeše lako isparljivih, lipofilnih sastojaka koje se sintetišu i metabolišu u sekretornim strukturama biljaka. Mogu se naći u različitim biljnim organima (cvetu, plodu, semenu, lišću, stabljici i korenu) gde se proizvode i skladište u sekretornim strukturama koje se razlikuju po morfologiji, strukturi, funkciji i distribuciji. Ove specijalizovane strukture smanjuju rizik od autotoksičnosti i mogu se naći na površini biljnih organa ili unutar biljnih tkiva, na osnovu čega se klasifikuju kao spoljašnje ili unutrašnje sekretorne strukture. Unutrašnje sekretorne strukture obuhvataju sekretorne ćelije (idioblasti), sekretorne šupljine i sekretorne kanale dok spoljašnje obuhvataju žlezdane trihome (žlezdane dlake), epidermalne ćelije i osmofore (Svoboda i Svoboda, 2000). Etarska ulja su zastupljena u jako malim količinama, svega oko 1% ukupne težine biljke i u zavisnosti od toga iz kog dela biljke se dobijaju, postoje različiti tipovi ulja iste biljke. Prema podacima Međunarodne organizacije za standardizaciju etarskih ulja i Evropske farmakopeje etarsko ulje se definiše kao proizvod dobijen iz sirovog biljnog materijala hidrodestilacijom, destilacijom pomoću pare ili suvom destilacijom, ili pogodnim mehaničkim procesom (citrusno voće - jer su njihovi konstituenti termolabilni i nestabilni, pa korišćenje toplote ili povišenog pritiska dovodi do nastajanja artefakta). Definicija etarskog ulja isključuje druge aromatične/isparljive proizvode dobijene različitim tehnikama ekstrahovanja poput ekstrakcije rastvaračima, natkritične ekstrakcije i mikrotalasne ekstrakcije. U prirodi, etarska ulja igraju veoma važnu ulogu u odbrani biljaka i signalizacionim procesima (Bowsher i sar., 2008; Harborne, 1993; Taiz i Zeiger, 2010). Pored toga, ona takođe predstavljaju dragocene prirodne proizvode koji se koriste kao sirovina u mnogim oblastima, kao što su farmaceutska, poljoprivredna, sanitarna, kozmetička, parfemska i prehrambena industrija (Buchbauer, 2000).

Etarska ulja obuhvataju isparljiva jedinjenja, terpenoidnog i neterpenoidnog porekla, sintetisana kroz različite biosintetske puteve i sa različitim primarnim metaboličkim prekursorima. Biosinteza terpenoida uključuje mevalonatni i dezoksiksilulozofosfatni biosintetski put, dok se fenil-propanoidi formiraju preko šikimatnog biosintetskog puta (Başer i Demirci, 2007; Dewick, 2002; Litchenthaler, 1999; Sell, 2010). Etarska ulja se uglavnom

sastoje iz mono i seskviterpena; fenil-propanoidi su takođe česti konstituenti, mada u etarskim uljima mogu da se nađu i masne kiseline i njihovi estri, a ređe, neka azotna i sumporna jedinjenja (Bakkali i sar., 2008; Başer i Demirci, 2007).

Kod aromatičnih biljaka, sastav etarskih ulja značajno varira zbog unutrašnjih (pol, sezonskih, ontogenetskih i genetskih varijacija) i spoljašnjih (ekološki i aspekti životne sredine) faktora (Figueiredo i sar., 2008; Taiz i Zeiger, 2010). Genetske varijacije mogu dovesti do drugačijih metaboličkih puteva i, shodno tome, može doći do kvantitativnih i kvalitativnih varijacija u sastavu etarskog ulja.

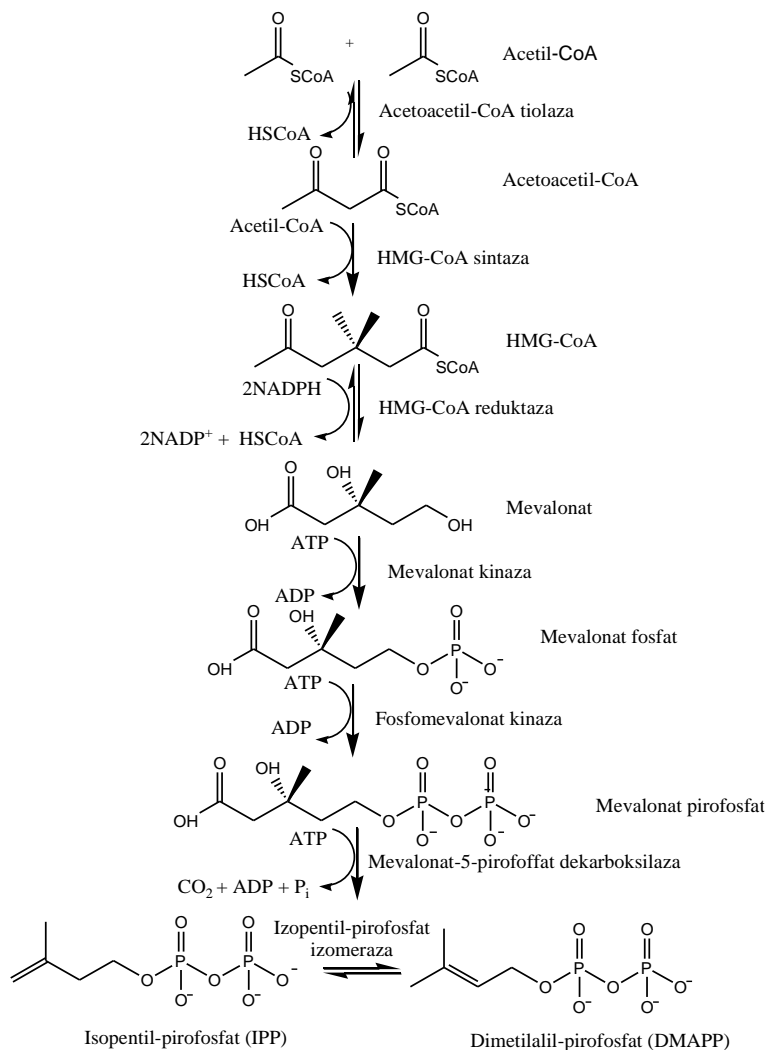
Gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (GC-MS) je jedna od najpopularnijih tehnika za razdvajanje i identifikaciju složenih isparljivih jedinjenja. Za kvantitativnu analizu se obično koristi plameno-jonizacioni detektor, dok su kvadropolni maseni detektor ili jon-trap detektor potrebni za karakterizaciju konstituenata etarskih ulja (Başer i Demirci, 2007). Identifikacija jedinjenja se vrši poređenjem hromatografskih podataka (npr. Adamsovih retencionih indeksa i eksperimentalno dobijenih retencionih indeksa) i masenih spektara sa spektrima autentičnih uzoraka i referentnim spektrima iz biblioteke. Uprkos dostignućima u analitičkim tehnikama, potpuno razdvajanje i identifikacija svih jedinjenja isparljive smeše još uvek ostaje nedostižno zbog velikog broja jedinjenja u smeši, njihove strukturne sličnosti, izomernih oblika, kao i opsega koncentracija jedinjenja prisutnih u etarskim uljima (Gomes da Silva i sar., 2008). Samim tim, može doći do toga da u jednom uzorku postoje dve komponente koje imaju isto retenciono vreme, i u takvim slučajevima je potrebna potvrda snimanjem uzoraka na dve kolone različitih polarnosti kako bi se izbegla pogrešna identifikacija. Uzimajući u obzir da etarska ulja mogu sadržati i preko stotinu komponenata, koeluiranje je neizbežno, što je dovelo i do razvoja novih analitičkih tehnika, kao što su multidimenzionalna GC (MD-GC), sveobuhvatna dvodimenzionalna GC (GC-GC) i GC kuplovana sa tandemskom masenom spektrometrijom (GC-MS/MS) (Gomes da Silva i sar., 2008), a sve u cilju maksimalnog razdvajanja jedinjenja. Osim toga, jedinjenja sa sličnim masenim spektrima i identičnim retencionim indeksima dodatno otežavaju karakterizaciju etarskih ulja. U ovim slučajevima, treba uzeti u obzir i druge tehnike, poput GC kuplovane sa Fourier-ovom infracrvenom spektroskopijom (GC-FTIR) i nuklearno-magnetnom rezonantnom spektroskopijom (GC-NMR) (Gomes da Silva i sar., 2008; Tomi i sar., 1995).

## 2.2.1. Biosintetski putevi

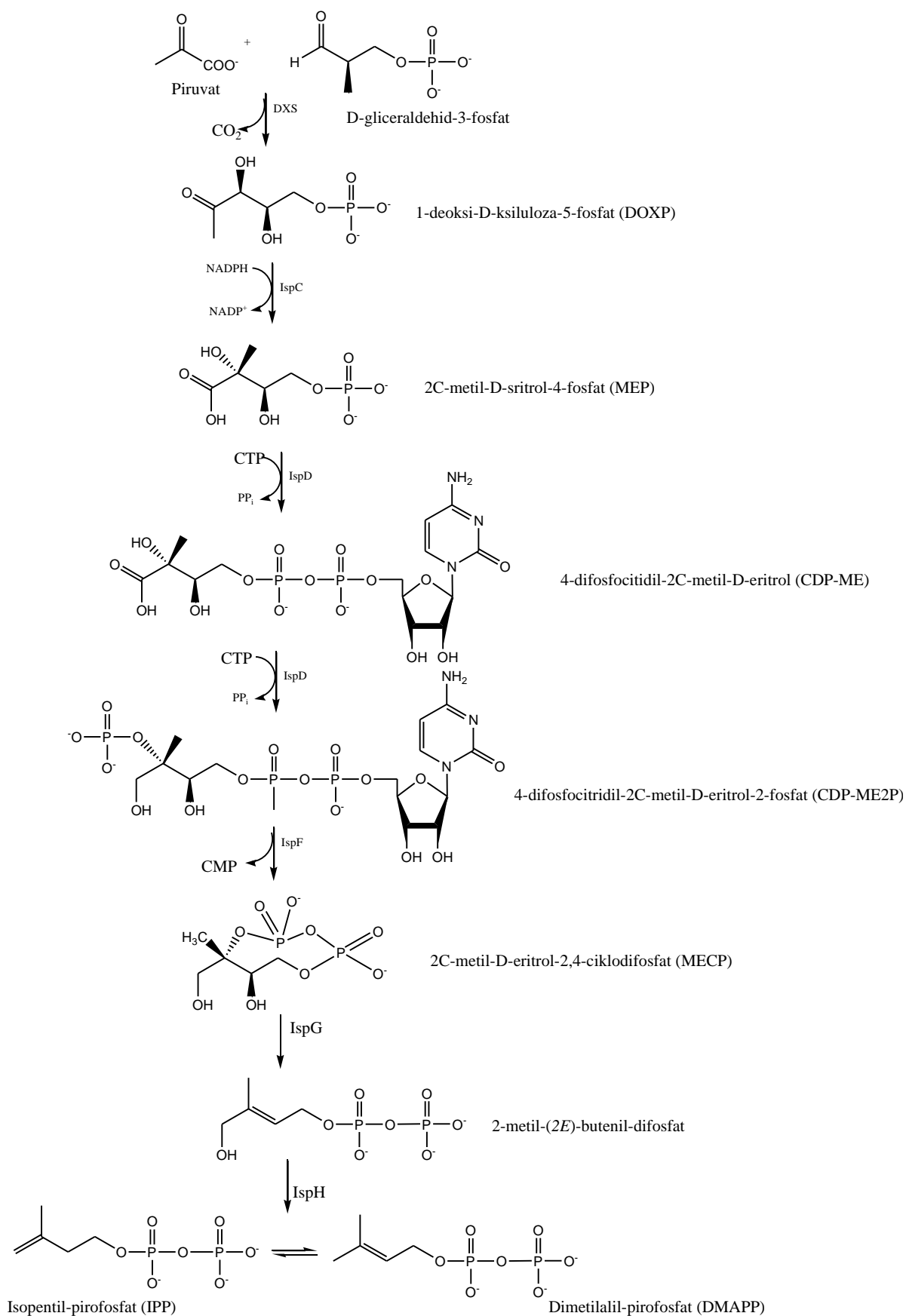
### 2.2.1.1. Terpeni

Terpeni nastaju kondenzacijom izoprenskih jedinica (2-metil-1,3-butadien) pa se zbog toga često nazivaju i izoprenoidi. Prema broju izoprenskih jedinica, terpeni se dele na: hemiterpene ( $C_5H_8$ ), monoterpene ( $C_{10}H_{16}$ ), seskviterpene ( $C_{15}H_{24}$ ), diterpene ( $C_{20}H_{32}$ ), itd. Monoterpeni i seskviterpeni su glavna jedinjenja koja se nalaze u etarskim uljima (Bakkali i sar., 2008), dok viši terpeni takođe mogu biti prisutni, ali oni uglavnom ne doprinose mirisu etarskih ulja (Hunter, 2009).

Biosinteza terpena uključuje dva univerzalna prekursora: izopentenil pirofosfat (IPP) i dimetilalil difosfat (DMAPP). Kod viših biljaka, IPP se biosintetiše kroz dva biosintetska puta: mevalonatni put (MVA) (slika 9) i ne-mevalonatni ili deoksiksiluloza fosfatni put (slika 10).



Slika 9. Mevalonatni biosintetski put



Slika 10. Ne-mevalonatni ili deoksiksiluloza fosfatni biosintetski put

U mevalonatnom putu, IPP se formira iz mevalonske kiseline koja nastaje kondenzacijom ostataka 3 acetilkoenzima-A. U ne-mevalonatnom putu, učestvuju 2C-metil-D-eritritol-4-fosfat (MEP) i 1-deoksi-D-ksiluloza-5-fosfat (DOKSP), koji nastaju kondenzacijom gliceraldehid-fosfata i piruvata (Başer i Demirici, 2007). MVA biosintetski put se odvija u citoplazmi, sastoji se iz šest enzimatskih koraka koji dovode do formiranja IPP i obezbeđuje prekursore za biosintezu većine seskviterpena, dok se ne-mevalonatni biosintetski put, koji uključuje sedam enzima koji kontrolišu formiranje IPP i DMAPP iz piruvata i D-gliceraldehid 3-fosfata, odvija u hloroplastima pri čemu se ovim putem stvaraju prekursori za nastanak monoterpena, diterpena, karotenoida, tokoferola i prenilih jedinica hlorofila (Bouvmeester, 2006). Iz IPP i DMAPP nastaje geranilpirofosfat (GPP), prekursor monoterpena. Kondenzacijom GPP sa IPP nastaje farnezil difosfat (FPP), prekursor seskviterpena; kondenzacijom FPP sa IPP nastaje geranil-geranil difosfat koji predstavlja prekursor fitola, drugih diterpena i karotenoida.

#### **2.2.1.2. Fenil-propanoidi**

Fenil-propanoidi su jedinjenja koja sadrže jednu ili više C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> jedinica, gde je C<sub>6</sub> benzenov prsten. Fenil-propanoidi se sintetišu iz šikiminske kiseline preko šikimatnog biosintetskog puta, pri čemu su njihovi glavni prekursori cimetna kiselina i *p*-hidroksicimetna kiselina, koje nastaju iz aromatičnih aminokiselina fenilalanina i tirozina (Dewick 2002; Sangwan i sar., 2001). Mnogi fenil-propanoidi koji ulaze u sastav etarskih ulja su fenoli ili fenol-etri.

#### **2.2.1.3. Etarska ulja roda *Chaerophyllum* L.**

U Tabeli 2 je prikazan pregled literaturnih podataka o hemijskom sastavu etarskih ulja različitih vrsta roda *Chaerophyllum* L.

Tabela 2. Dominantne komponente identifikovane u etarskim uljima roda *Chaerophyllum* L.

Biljna vrsta	Geografsko poreklo	Deo biljke	%	Dominantne komponente (%)	Referenca
<i>Chaerophyllum aksekiense</i> A.Duran & H.Duman	Antaliya, Turska	Plod	82	Heptakozan (10,1) Humulen epoksd II (7,8) ( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen (6,2)	Başer i sar., 2000
<i>Chaerophyllum aromaticum</i> L.	Siegenfeld, Austria	List	98,6	$\gamma$ -Terpinen (50,6) 2,6-Dimetil-1,3,5,7- oktatetraen (12,2)	Chizzola, 2009
		Plod	100	$\gamma$ -Terpinen (33,8) $\beta$ -Felandren (14,3) $\beta$ -Pinen (14,3)	
		List	95,5	$\gamma$ -Terpinen (32,0) <i>p</i> -Ciminen (15,2) $\beta$ -Felandren (30,0)	
		Plod	100	$\gamma$ -Terpinen (21,0) $\beta$ -Pinen (17,8)	
<i>Chaerophyllum aromaticum</i> L.	Planina Eta, Grčka	Nadzemni deo	86,3	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen (24,0) $\alpha$ -Terpinolen (12,2)	Evergetis i sar., 2013
	Peručac, Tara, Srbija	Nadzemni deo	93,1	Germakren D (16,4) $\alpha$ -Humulen (11,7) ( <i>E</i> )-Kariofilen (10,9)	Petrović i sar., 2017a
		Koren	95,6	Viridiflorol (22,2) Valerianol (5,5)	
	Riva, Turska	Nadzemni deo	99,2	Sabinen (28,1) Terpinolen (16,7) $\gamma$ -Terpinen (16,1)	Kürkçüoğlu i sar., 2018
	Planina Smolikas, Grčka	Cela biljka	97,9	<i>cis</i> -Ocimen (59,6) <i>trans</i> -Ocimen (8,4)	Evergetis i sar., 2015
<i>Chaerophyllum aureum</i> L.	Kopaonik, Srbija	Nadzemni deo	98,2	<i>endo</i> -Fenhil acetat (37,4) Kariofilen oksid (15,6)	Kapetanos i sar., 2008
	Suva Planina, Srbija	Nadzemni deo	97,7	Sabinen (31,6) Terpinen-4-ol (8,6)	Lakušić i sar., 2009
	Kopaonik, Srbija	Nadzemni deo	97,9	<i>p</i> -Cimen (25,3) Sabinen (18,7)	
		Plod	98,5	<i>p</i> -Cimen (25,3) Sabinen (18,7)	
	Vlasina, Srbija	Nadzemni deo	99,1	Sabinen (40,8) Terpinolen (19,1)	Stamenković i sar., 2016
<i>Chaerophyllum azoricum</i> Trel.	Azorska obala, Portugal	Nadzemni deo	99,1	Terpinolen (28,1) Limonen (9,4)	Mendes i sar., 2009
<i>Chaerophyllum bulbosum</i> L.	Iran	Nadzemni deo	92,2	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen (22,3) ( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen (18,8) Miristicin (17,1)	Masoudi i sar., 2011
	Azerbejdžan	Cela biljka	32,0	Linalol (18,3)	Mamedova i Akhmedova, 1991
	Srbija	Nadzemni deo	99,6	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (91,5)	Stamenković i sar., 2020
Koren		98,4	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (38,5) Limonen (15,2)		
<i>Chaerophyllum bulbosum</i> L. <i>ssp.</i> <i>bulbosum</i>	Grčka	Nadzemni deo	95,0	Apiol (37,0) 3,7,11-Trimetil-1,6,10- dodekatrien-3-ol (8,5)	Kokkalou i Stefanou, 1989
<i>Chaerophyllum byzantinum</i> Boiss.	Bursa, Turska	Nadzemni deo	94,4	Sabinen (30,0) <i>p</i> -Cimen-8-ol (16,0) Terpinolen (11,5)	Kürkçüoğlu i sar., 2006

Teorijske osnove

<i>Chaerophyllum coloratum</i> L.	Herceg Novi, Crna Gora	Cvet	80,2	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen (68,5)	Vajs i sar., 1995
		Plod	95,1	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen (79,2)	
	Bioče, Crna Gora	Koren	99,2	Mircen (72,2)	Stešević i sar., 2016
		Stablo	94,4	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (33,6) ( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen (20,4) Terpinolen (10,8) Spatulenol (10,2)	
		List	92,6	<i>p</i> -Cimen-9-ol (9,5) <i>p</i> -Cimen (7,6)	
		Cvet	97,5	Terpinolen (17,1) <i>p</i> -Cimen (16,5)	
Plod	87,0	Kariofilen oksid (6,9) ( <i>Z</i> )- $\beta$ -Farnezen (5,9) ( <i>E</i> )-Pinokarveol (5,6)			
<i>Chaerophyllum crinitum</i> Boiss.	Turska	Nadzemni deo	98,5	$\alpha$ -Terpinolen (20,3) $\beta$ -Kubeben (9,3) $\alpha$ -Terpineol (7,2)	Hayta i Celikezen, 2016
	Iran	Nadzemni deo	84,3	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (50,5) $\beta$ -Felandren (8,8) <i>p</i> -Cimen (7,1)	Nematollahi i sar., 2005
<i>Chaerophyllum heldreichii</i> Orph. Ex Boiss.	Peloponez, Grčka	Nadzemni deo	94,2	Sabinen (71,8) $\beta$ -Felandren (10,9)	Evergetis i sar., 2012
<i>Chaerophyllum hirsutum</i> L.	Rhon, Nemačka	Plod, 1987	99,2	$\beta$ -Pinen (22,0) $\gamma$ -Terpinen (20,2) $\alpha$ -Fenhil acetat (10,5)	Kubeczka i sar., 1989
		Koren, 1987	100	$\beta$ -Pinen (25,3) $\beta$ -Felandren (17,6) $\alpha$ -Felandren (14,8)	
		Plod, 1988	98,3	$\beta$ -Pinen (25,2) Akorenon B (18,5)	
		List, 1988	96,4	Sabinen (25,9) Akorenon B (9,5)	
	Stablo, 1988	99,0	Sabinen (58,5) Mircen (17,8)		
	Koren, 1988	98,9	Terpinolen (44,3) $\beta$ -Pinen (12,0) $\gamma$ -Terpinen (10,8)		
	Kopaonik, Srbija	Nadzemni deo	96,8	Limonen (14,7) Sabinen (13,6)	Kapetanos i sar., 2008
	Perućac, Bajina Bašta, Srbija	Cvet	98,8	Akorenon B (44,6) <i>endo</i> -Fenhil acetat (19,1)	Petrović i sar., 2017b
Stablo	95,0	Akorenon B (57,0) <i>endo</i> -Fenhil acetat (9,8)			
<i>Chaerophyllum libanoticum</i> Boiss. & Kotschy	Osmanije, Turska	Plod	98,3	$\beta$ -Felandren (17,6) Limonen (15,9) $\gamma$ -Terpinen (9,9)	Demirci i sar., 2007
			Iran	Nadzemni deo	99,6
<i>Chaerophyllum macrospermum</i> (Spreng.) Fisch C.A. Mey	Iran	Nadzemni deo	99,8	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (55,9) Terpinolen (9,8)	Sefidkon i Abdoli, 2005
	Marand, Iran	Seme	94,6	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen (27,1) ( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen (18,8) <i>p</i> -Cimen (14,3)	Razavi i Nejad-Ebrahimi, 2010



Teorijske osnove

	Teheran, Iran	List	99,3	$\alpha$ -Pinen (23,0) $\beta$ -Pinen (17,3)	Nematollahi i sar., 2005		
	Bitlis, Turska	Plod	92,0	<i>p</i> -Cimen (39,3) Spatulenol (7,3)	Başer I sar., 2006		
	Khalkhal, Iran	Nadzemni deo	99,2	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (24,9) Miristicin (15,7) Terpinolen (14,2)	Shafaghat i sar., 2008		
		Koren	96,3	Miristicin (39,1) Terpinolen (23,0) ( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (21,9)			
<i>Chaerophyllum macropodium</i> Boiss.	Lonbar (Khalkhal), Iran	Cvet	98,5	Miristicin (42,5) ( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (41,0)	Shafaghat, 2009a		
		List	97,1	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (54,2) Miristicin (22,4)			
	Stablo	99,3	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (24,9) Miristicin (15,7) Terpinolen (14,5)				
	Khalkhal, Iran	Koren	96,3	Miristicin (39,2) Terpinolen (23,1) ( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (21,9)		Shafaghat, 2009b	
	Lonbar (Khalkhal), Iran	List	99,3	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (24,9) Miristicin (15,7) Terpinolen (14,5)	Shafaghat, 2010		
	Kašan, Iran	Cvet	99,4	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen (27,5) ( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (20,9)	Ebrahimabadi i sar., 2010		
		List	98,3	$\beta$ -Pinen (13,5) Spatulenol (10,4)			
	Dena, Iran	Nadzemni deo	98,7	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (34,5) ( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen (11,8)	Ghannadi i sar., 2011		
<i>Chaerophyllum prescottii</i> DC	Altajske planine, Sibir	Cvet	89,0	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen (35,6) ( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen (19,4) $\gamma$ -Terpinen (18,8)	Letchamo i sar., 2003		
	Vidlič - Pirot, Srbija	Nadzemni deo	96,8	Sabinen (11,3) $\beta$ -Bisabolen (5,6)	Kapetanos i sar., 2008		
		Cvet	96,8	( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen (23,4) ( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen (9,0)			
		Stablo (faza cvetanja)	94,8	Germakren D (38,4) Fitol (12,4)			
		Nadzemni deo u cvetu	98,5	Germakren D (20,1) ( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen (12,4)			
<i>Chaerophyllum temulum</i> L.		Niš, Srbija	Koren (faza cvetanja)	90,4		( <i>Z</i> )-Falkarinol (61,7) ( <i>E</i> )- $\gamma$ -Bisabolen (9,3)	Stamenković i sar., 2015
			Plod	95,6		Germakren D-4-ol (27,6) ( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen (13,4)	
			Stablo (faza plodonošenja)	92,3		Germakren D (32,5) Fitol (11,6)	
			Nadzemni deo u plodu	94,5		Germakren D (19,7) Germakren D-4-ol (18,8)	
		Koren (faza plodonošenja)	91,2	( <i>Z</i> )-Falkarinol (62,3) ( <i>E</i> )- $\gamma$ -Bisabolen (9,0)			
		List	98,5	$\gamma$ -Terpinen (74,9) <i>p</i> -Cimen (10,0)	Joshi i Mathela, 2013		
<i>Chaerophyllum villosum</i> Wall. ex DC	Utarakand, Indija	Koren	91,5	Karvakrol metil etar (31,1) Miristicin (19,0) Timol metil etar (18,6)	Joshi, 2013		

## 2.3. Antioksidativna aktivnost

### 2.3.1. Oksidativni stres

Oksidativni stres se definiše kao narušavanje ravnoteže u ćelijskim oksido-redukcionim reakcijama u smeru oksidacije. Kao posledica toga, dolazi do prekomernog stvaranja slobodnih radikala, narušavanja ravnoteže između stvaranja slobodnih radikala i mogućnosti neke ćelije da ih razgradi i rezultuje oštećenjem ćelija. Oksidativno oštećenje može uticati na strukturu i funkciju brojnih biomolekula (polinezasićenih lipida, ugljenih hidrata, proteina i nukleinskih kiselina) što u krajnjoj liniji dovodi da promena u strukturi i funkciji ćelija, tkiva i organa.

### 2.3.2. Slobodni radikali

Slobodni radikali su atomi, molekuli ili joni sa nesparenim elektronima u spoljašnjoj ljusci. Mogu da budu pozitivni, negativni ili bez naelektrisanja. Oni su nestabilni i samim tim veoma reaktivni, što je rezultat njihovog nastojanja da popune valentnu orbitalu i time postignu stabilnu elektronsku konfiguraciju. Biohemijski su najznačajniji:

- *reaktivni oblici kiseonika* (reactive oxygen species - *ROS*), što je zajednički naziv za radikale kiseonika (superoksid, hidroksi, peroksid...) kao i reaktivne neradikalske derivate kiseonika (vodik-peroksid, hipohloritna kiselina, singletni kiseonik...)
- *reaktivni oblici azota* (reactive nitrogen species - *RNS*), u koje ubrajamo slobodne radikale azota (azot(II)-oksid, azot(IV)-oksid) kao i jedinjenja i molekule kao što su peroksinitrit i nitrozil katjon.

### 2.3.3. Antioksidansi

Antioksidansi su jedinjenja sposobna da odlože ili inhibiraju oksidacione procese koji se javljaju pod uticajem atmosferskog kiseonika ili reaktivnih vrsta kiseonika. Oni su uključeni u mehanizam odbrane organizma protiv patologija udruženih sa napadom slobodnih radikala, ali se koriste i za stabilizaciju polimernih proizvoda (petrohemijskih, prehrambenih, kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda).

Postoji više načina podele antioksidanasa.

- Prema nivou i načinu delovanja u ljudskom organizmu antioksidansi se dele na: *preventivne*, *hvatače slobodnih radikala* (“Scavenger”) i *reparacione* (Shi i sar., 2001).
- Prema rastvorljivosti, antioksidansi se dele na: *hidrosolubilne* i *liposolubilne*.
- Prema mestu nastajanja, antioksidansi se dele na: *endogene* (antioksidansi koji nastaju u ljudskom organizmu) i *egzogene* (antioksidansi koji se unose putem hrane ili lekova).

#### **2.3.4. Mehanizam delovanja antioksidanasa**

Antioksidansi male molekulske težine (LMVAs) (Chevion i sar., 2000) su mali molekuli koji se često infiltriraju u ćelije, pri visokim koncentracijama akumuliraju u posebnim delovima, a zatim se regenerišu u ćelijama (Halliwell i Gutteridge, 1989). U humanim tkivima, ćelijske LMVAs se dobijaju iz različitih izvora. Neki od njih (glutation (GSH), nikotinamid adenin dinukleotid (redukovani) i karnozin) se sintetišu u ćelijama (Chance i sar., 1979); drugi predstavljaju otpadne produkte ćelijskog metabolizma (mokraćna kiselina i bilirubin) (Ames i sar., 1981; Stocker i sar., 1987) a postoje i antioksidansi koji se u organizam unose putem hrane (askorbinska kiselina, tokoferol i polifenoli) (Frei i sar., 1989).

Lipidna peroksidacija je označena kao glavni mehanizam oštećenja ćelija u mnogim biološkim sistemima biljnog i životinjskog porekla. Brojne fizičke i hemijske pojave mogu da iniciraju oksidaciju, koja ide neprekidno u prisustvu odgovarajućeg supstrata, sve do pojave blokirajućeg odbrambenog mehanizma (Antolovic i sar., 2002).

Primarni antioksidansi, čak i kada su prisutni samo u tragovima, prekidaju lančanu reakciju tako što mogu odložiti ili inhibirati fazu inicijacije reakcijom sa lipidnim radikalom ili u fazi propagacije, reakcijom sa peroksil ili alkoksil radikalima, pri čemu redukuju slobodan radikal i formiraju radikal antioksidansa koji može da reaguje mnogo brže sa molekulom slobodnog radikala od nezasićene masne kiseline (Madhavi i sar., 1996).

Sekundarni ili preventivni antioksidansi su jedinjenja koja usporavaju stepen oksidacije. Ovo se može postići uklanjanjem supstrata ili inaktivacijom singletnog kiseonika (Antolovic i sar., 2002; Frankel i Meyer, 2000).

### **2.3.6. Metode određivanja ukupnog antioksidativnog kapaciteta**

Metode za određivanje antioksidativne aktivnosti se dele na *in vivo* i *in vitro* metode.

Za određivanje antioksidativne aktivnosti *in vivo*, najčešće se meri aktivnost superoksid dismutaze (SOD), katalaze (CAT) i glutation peroksidaze (GCHPx). Smatra se da oni čine primarnu antioksidativnu zaštitu protiv reaktivnih kiseoničnih vrsta (Ames i sar., 1993), pa su samim tim nazvani primarni antioksidativni enzimi (Aydin i sar., 2001).

Analitičke metode (*in vitro*) za određivanje antioksidativne aktivnosti se dele na:

- Spektrofotometrijske metode;
- Elektrohemijske metode;
- Hromatografske metode (često se primenjuju za detektovanje i razdvajanja antioksidansa i koriste se pre spektrofotometrijske ili elektrohemijske procene ukupnog antioksidativnog kapaciteta).

#### **2.3.6.1. Spektrofotometrijske metode**

Spektrofotometrijske metode su najčešće korišćene metode za određivanje antioksidativne aktivnosti i baziraju se na reakciji radikala, radikal katjona ili kompleksa sa molekulom antioksidansa koji je sposoban da donira atom vodonika.

##### **2.3.6.1.1. DPPH metoda**

DPPH• (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) je stabilan slobodni radikal, kod koga zbog delokalizacije ne dolazi do dimerizacije, kao što se događa kod većine slobodnih radikala. Delokalizacija na DPPH• molekulu dovodi do pojave ljubičaste boje, sa apsorpcijom maksimumom na oko 520 nm. U reakciji između DPPH• i donora vodonika, dolazi do redukcije DPPH• radikala do žuto obojenog difenil pikrilhidrazina (DPPH) što je praćeno nestankom ljubičaste boje. Stoga, smanjenje apsorpcije pokazuje linearnu zavisnost sa povećanjem koncentracije antioksidansa. Kao standardni antioksidant se koristi Troloks (Brand-Williams i sar., 1995; Molyneux, 2004; Pisoschi i sar., 2009; Thaipong i sar., 2006).

##### **2.3.6.1.2. ABTS metoda**

ABTS katjon radikal (ABTS<sup>•+</sup>) (Marc i sar., 2004) koji apsorbuje na talasnim dužinama od 414, 645, 734 i 815 nm (dajući plavičasto-zelenu boju) formira se oksidacijom

ABTS-a (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonska kiselina)) natrijum-persulfatom ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). U reakciji sa antioksidansima dolazi do obezbojavanja, tj.  $\text{ABTS}^{+\cdot}$  radikal se redukuje i vraća u neutralni, bezbojni oblik, odnosno ABTS (Campos i Lissi, 1997). Kao referentni standard se najčešće koristi 6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilroman-2-karboksilna kiselina (Troloks) a reakcija obezbojavanja se prati na 734 nm.

#### **2.3.6.1.3. FRAP metoda**

FRAP je spektrofotometrijska metoda koja se zasniva na redukciji gvožđe-2,4,6-tripiridil-S-triazin kompleksa -  $[\text{Fe(III)} - (\text{TPTZ})_2]^{3+}$  u prisustvu antioksidanasa do  $[\text{Fe(II)} - (\text{TPTZ})_2]^{2+}$  u kiseloj sredini (Benzie i Strain, 1996). Vezivanje  $\text{Fe}^{2+}$  jona za ligand dovodi do pojave intenzivno plave (teget) boje. Da bi rastvorljivost gvožđa bila dobra, reakcija se odvija pri pH 3,6. Troloks (Pellegrini i sar., 2003) ili askorbinska kiselina (Mohora, 2006) se koriste kao referentni standardi.

#### **2.3.6.1.4. CUPRAC metoda**

CUPRAC je metoda za određivanje antioksidativne aktivnosti zasnovana na reakciji antioksidanasa sa CUPRAC reagensom, pri čemu se meri apsorpcija na 450 nm (Apak i sar., 2004; Apak i sar., 2007). Standardni antioksidansi ili ekstrakti se pomešaju sa  $\text{CuSO}_4$  i neokuproinom. Nakon 30 minuta, apsorpcija se meri na 450 nm. Kod ove metode,  $\text{Cu(II)}$  se redukuje do  $\text{Cu(I)}$  delovanjem antioksidanasa koji predstavljaju donore elektrona. Kao referentni standard se najčešće koristi 6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilroman-2-karboksilna kiselina (Troloks).

### ***2.3.7. Antioksidativna aktivnost etarskih ulja vrsta roda Chaerophyllum L.***

Najveći broj dosadašnjih ispitivanja antioksidativne aktivnosti zasnivao se na analizi ekstrakata, dok se znatno manji broj bavio ispitivanjem antioksidativne aktivnosti etarskih ulja.

Rezultati ispitivanja antioksidativne aktivnosti etarskog ulja nadzemnog dela biljne vrste *C. aromaticum* L. pomoću DPPH metode su pokazali da etarsko ulje u poređenju sa standardnim antioksidativnim supstancama poseduje izuzetno slab antioksidativni potencijal (Kürkçüoğlu i sar., 2018).

Antioksidativna aktivnosti etarskog ulja nadzemnog dela *C. crinitum* je ispitivana primenom DPPH metode (Hayta i Celikezen, 2016) i dobijeni su rezultati da analizirano etarsko ulje ne pokazuje antioksidativnu aktivnost.

Demirci i sar., (2007) su ispitivali antioksidacioni kapacitet etarskog ulja *Chaerophyllum libanoticum* Boiss. i utvrđeno je da ulje ne pokazuje neku značajnu aktivnost.

Ebrahimabadi i sar., (2010) su ispitivali antioksidativni potencijal etarskih ulja cveta i lista *Chaerophyllum macropodum* Boiss, pri čemu su rezultati pokazali da etarska ulja pokazuju umerenu inhibitornu aktivnost.

Joshi i Mathela (2013), su ispitivali antioksidativnu aktivnost i redukcionu potencijal etarskog ulja izolovanog iz lista *Chaerophyllum villosum*, a dobijeni su rezultati koji ukazuju da ispitivano etarsko ulje ima slabu antioksidativnu aktivnost.

## 2.4. Antimikrobna aktivnost

Reč antimikrobni potiče od grčke reči *anti* (protiv), *mikros* (mali) i *bios* (život) i odnosi se na sve agense koji deluju protiv mikroba. Ova reč nije sinonim za antibiotik, slični pojam izveden iz grčke reči *anti* (protiv) i *biotikos* (tiču života). Striktnom definicijom, reč “antibiotik” se odnosi na supstance proizvedene od mikroorganizama koje deluju protiv drugog mikroorganizma. Stoga, antibiotici u ovom smislu ne obuhvataju antimikrobne supstance koje su sintetičke, semisintetičke, ili one dobijene iz biljaka ili životinja.

Nasuprot tome, termin “antimikrobna”, u širem smislu, obuhvata sve sredstva koja deluju protiv svih vrsta mikroorganizama - bakterija (antibakterijska), virusa (antivirusna), gljivica (antigljivična) i protozoa (antiprotozoalna).

Antimikrobna je svaka supstanca prirodnog, polusintetičkog ili sintetičkog porekla koja ubija ili inhibira rast mikroorganizama, ali uzrokuje malo ili nimalo oštećenja “domaćinu”.

Svi antibiotici su antimikrobna sredstva, ali nisu svi antimikrobi antibiotici.

U poslednjih nekoliko godina, došlo je do sve većeg interesovanja za istraživanje i razvoj novih antimikrobnih agenasa iz različitih izvora za borbu protiv mikrobiološke otpornosti. Zbog toga, sve veća pažnja se posvećuje vrednovanju metoda za određivanju antimikrobne aktivnosti.

### **2.4.1. Difuziona metoda određivanja antimikrobne aktivnosti**

Disk-difuzija je razvijena 1940. godine i predstavlja zvaničnu metodu koja se koristi u mnogim kliničkim mikrobiološkim laboratorijama za rutinsko ispitivanje antimikrobne osetljivosti.

Difuziona metoda se izvodi na čvrstoj hranljivoj podlozi (agar izliven u Petrijevoj šolji) na kojoj su bakterije prethodno zasejane. Na podlogu se postavljaju različite posebno napravljene tablete ili diskovi od osušenog filter-papira, natopljeni rastvorima antimikrobnih agenasa tačno poznate koncentracije, nakon čega se vrši inkubacija u termostatu na temperaturi od 37°C u trajanju od 24 časa.

Antimikrobno sredstvo difuzijom prelazi u agar i sprečava klijanje i rast testiranih mikroorganizama. Posle inkubacije, ploče se pregledaju i mere se prečnici zona inhibicije rasta. Širina zone inhibicije (inhibicioni prečnik) srazmerna je stepenu osetljivosti mikroorganizma na ispitivani uzorak, odnosno antimikrobnom učinku ispitivanog uzorka. Inhibicija mikroorganizama ne znači uvek smrt mikroorganizama, tj. antimikrobni agensi mogu imati baktericidno (uništavaju bakterijsku ćeliju) ili bakteriostatsko (sprečavaju razmnožavanje bakterija) dejstvo.

Disk difuzija nije prikladna za analiziranje nepolarnih uzoraka koji ne mogu lako da difunduju kroz agar i to predstavlja osnovno ograničenje ove metode. Antimikrobni potencijal različitih uzoraka ne može uvek da se upoređi, uglavnom zbog razlika u fizičkim osobinama, kao što su rastvorljivost, nestabilnost i difuzne karakteristike u agaru. Pored toga, veličina zone inhibicije može biti pod uticajem isparavanja ispitivanog materijala, veličine diska, količine jedinjenja nanete na disk, adsorpcije od strane diska, tipa agara, pH i vrste sojeva mikroorganizama koji se koriste. Glavni nedostatak ove metode je u činjenici da ne daje kvantitativne rezultate, odnosno, ne omogućava pouzdano određivanje minimalne inhibitorne koncentracije (MIC). To je uslovljeno nemogućnošću kvantifikacije količine antimikrobnog agensa koja je difundovala u agar medijuma. Ipak, kako postoji dobra korelacija između prečnika zone inhibicije rasta i minimalne inhibitorne koncentracije, u nekim slučajevima je konstruisanjem prave linearne regresije moguće odrediti približnu MIC.

Ipak, disk-difuzioni test nudi mnoge prednosti u odnosu na druge metode: jednostavnost, nisku cenu, mogućnost testiranja ogromnog broja mikroorganizama i antimikrobnih agenasa, kao i lakoću tumačenja dobijenih rezultata.

Navedene prednosti ove metode, pre svega jednostavnost i niska cena, doprineli su njenoj širokoj upotrebi u antimikrobnom ispitivanju biljnih ekstrakata, etarskih ulja i ostalih droga.

#### **2.4.2. Antimikrobna aktivnost etarskih ulja vrsta roda *Chaerophyllum* L.**

Različita istraživanja su pokazala da etarska ulja izolovana iz različitih vrsta roda *Chaerophyllum* L. pokazuju antimikrobnu aktivnost, pri čemu mehanizam dejstva još nije potpuno razjašnjen, ali se pretpostavlja da uključuje oštećenje membrane od strane lipofilnih jedinjenja.

Antimikrobna aktivnost etarskog ulja nadzemnog dela biljne vrste *C. aromaticum* L. je ispitivana korišćenjem mikrodilucionog testa (Kürkçüoğlu i sar., 2018) gde je ispitivan uzorak pokazao umerenu antimikrobnu aktivnost prema *Staphylococcus* sojevima (*S. aureus* i *S. epidermidis*).

Rezultati antimikrobne aktivnosti etarskih ulja izolovanih iz biljne vrste *C. aureum*, dobijeni u ispitivanju koje su vršili Lakušić i saradnici (2009) su pokazali da ispitivani uzorci imaju antimikrobno dejstvo različitog stepena protiv testiranih bakterija, uz izuzetak bakterije *Pseudomonas aeruginosa*. Najveću antimikrobnu aktivnost su pokazali prema Gram-pozitivnim bakterijama *S. aureus*, *S. epidermidis* i *M. luteus*, a od Gram-negativnih sojeva, *E. coli* je bila najosetljivija.

Ispitivanjem biološke aktivnosti etarskog ulja nadzemnog dela biljne vrste *Chaerophyllum bulbosum* L. iz Irana dobijeni su rezultati koji ukazuju na to da etarsko ulje pokazuje jaku baktericidnu aktivnost protiv Gram-pozitivnim bakterijama (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus anthracis* i *Streptococcus pyogenes*), umerenu inhibitornu aktivnost prema *Escherichia coli*, dok prema *Klebsiella pneumonia* i *Pseudomonas aeruginosa* ispitivano etarsko ulje nije pokazalo nikakvu aktivnost (Masoudi i sar., 2011).

Kürkçüoğlu i sar., (2006) su testirali etarsko ulje *Chaerophyllum byzantinum* Boiss. na pet vrsta *Candida* i dva soja *Candida albicans* pri čemu je ulje pokazalo dobru do umerenu aktivnost.

Etarsko ulje izolovano iz nadzemnog dela biljne vrste *C. crinitum* je testirano na deset različitih sojeva mikroorganizama u cilju određivanja antimikrobnog potencijala ispitivanog ulja (Hayta i Celikezen, 2016). Etarsko lje je pokazalo umerenu aktivnost prema šest od deset ispitivanih bakterija.



Demirci i sar., (2007) su ispitivali antimikrobnu aktivnost etarskog ulja *Chaerophyllum libanoticum* Boiss. et Kotschy korišćenjem mikrodilucionog testa. Rezultati su pokazali da ispitivano ulje pokazuje umerenu antimikrobnu aktivnost, pri čemu su minimalne inhibitorne koncentracije (MIC) varirale između 0,25 i 0,5 mg/ml.

Ali Shafaghat (2009) je ispitivao antibakterijsku aktivnost etarskih ulja izolovanih iz cveta, lista i stabla *Chaerophyllum macropodum* Boiss iz Irana. U ovom istraživanju za ispitivanje antibakterijske aktivnosti ulja na sojeve *Staphylococcus aureus*, *Salmonella tiphi* i *Escherichia coli* je korišćena mikrodiluciona metoda. Rezultati su pokazali da sva tri ulja pokazuju aktivnost protiv *E. coli* i *Salmonella tiphi*, dok je *Staphylococcus aureus* bio rezistentan.

Rezultati dobijeni u istraživanju koje su izvršili Ebrahimabadi i sar., (2010), a u kojem su ispitivana etarska ulja i listova i cvetova *C. macropodum* u cilju procene njihovog antimikrobnog potencijala, su pokazali da etarska ulja pokazala značajnu antimikrobnu aktivnost u odnosu na većinu testiranih mikroorganizama.

## 2.5. Instrumentalne metode

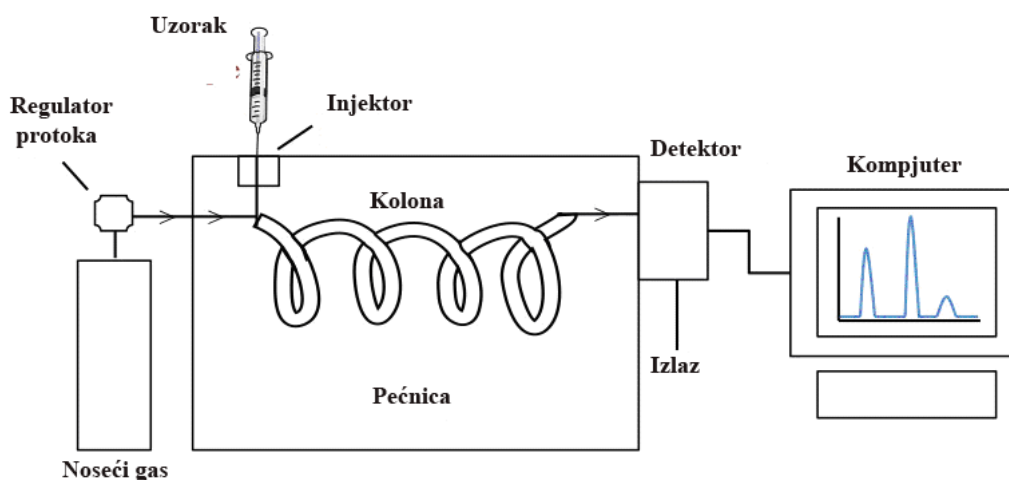
### 2.5.1. Gasna hromatografija

Gasna hromatografija je pojam koji se koristi za opisivanje grupe analitičkih tehnika razdvajanja za analizu isparljivih komponenti u gasnoj fazi. Kod gasne hromatografije, komponente uzorka su rastvorene u isparljivom rastvaraču radi razdvajanja analita distribucijom uzorka između dve faze: stacionarne i mobilne faze. Mobilna faza je hemijski inertan gas koji služi kao nosač molekula analita preko zagrejane kolone. Gasna hromatografija predstavlja jedinstven oblik hromatografije kod kojeg mobilna faza ne interaguje sa analitom. Stacionarna faza može biti čvrst adsorbent (*gas-solid chromatography* (GSC)), ili tečnost na inertnom nosaču (*gas-liquid chromatography* (GLC)).

Od svih vrsta gasne hromatografije, gasno-tečna hromatografija je najčešće korišćena metoda za razdvajanje organskih jedinjenja, a kombinacija gasne hromatografije i masene spektrometrije predstavlja neprocenjiv alat u identifikaciji molekula.

### 2.5.1.1. Gasni hromatograf

Osnovne komponente većine gasnih hromatografa su: cilindar sa nosećim gasom, regulator pritiska gasa, merač protoka gasa, injektor, gasnohromatografska kolona, termostati, detektor, računar za obradu podataka i štampač.



**Slika 11.** Šema gasnog hromatografa

(<https://bitesizebio.com/28687/carrying-gas-chromatography/>)

#### 2.5.1.1.1. Noseći gas

Noseći gas mora da bude inertan (ne sme da reaguje sa analitom i sa bilo kojim komponentama gasnohromatografskog sistema), da bude visoke čistoće i da nije toksičan. Kao noseći gas se najčešće koriste helijum, azot, argon i vodonik, mada izbor pre svega zavisi od vrste detektora koji se koristi.

#### 2.5.1.1.2. Injektori

U zavisnosti od toga u kom je agregatnom stanju uzorak, postoje različite vrste injektora. Tečni uzorci se unose pomoću mikrošpriceva koji mogu imati zapreminu od 1-100  $\mu$ l, dok se gasoviti uzorci unose pomoću specijalnih ventila za uzorkovanje. U injektoru se uzorak prevodi u gasovito stanje, pa samim tim on mora biti zagrejan na temperaturu koja je potrebna za potpuno isparavanje uzorka. Za analizu većeg broja uzoraka, koriste se autosempleri - uređaji za automatsko injektovanje. Kao isparivač koristi se lajner koji se zagreva na nešto višu temperaturu od prosečne tačke ključanja komponenti koje se analiziraju. Na jednom kraju isparivača nalazi se zaptivač (septum), kroz koji se pomoću mikrošprica unosi uzorak, dok je drugi kraj isparivača direktno povezan sa kolonom. Kada se injektuje tečnost, ona isparava, meša se sa nosećim gasom i odlazi na kolonu u roku od nekoliko

sekundi. Različita fizička i hemijska svojstva uzoraka, tehnika ubrizgavanja, injektovana zapremina, brzina protoka gasa i temperatura inleta, podrazumevaju upotrebu različitih lajnera, a sve to u cilju što efikasnijeg prenosa uzorka iz tečne faze na glavu kolone. Pri izboru odgovarajućeg lajnera treba voditi računa o zapremini para koja će se proizvoditi isparavanjem uzorka. Kada se uzorak uvodi u zagrejani lajner, njegova zapremina će se u velikoj meri povećati tokom isparavanja. To koliko će se zapremina povećati, zavisi od rastvarača koji je korišćen za rastvaranje uzorka, od temperature inleta i pritiska unutar lajnera. Kapilarne kolone imaju mnogo manji kapacitet od pakovanih i za unošenje uzorka u takve kolone je neophodan i poseban split lajler, koji ima mogućnost da radi u dva režima, sa razdvajanjem ili bez razdvajanja protoka (*split* ili *splitless*). Kod split režima, noseći gas ulazi u lajner, gde se meša sa parama isparenog uzorka. Nakon ulaska u isparivač i mešanja sa uzorkom, jedan deo nosećeg gasa zajedno sa uzorkom, izlazi kroz razdelni (split) ventil, a drugi ulazi u kolonu. Split odnos se određuje uz pomoć softvera. Splitless režim podrazumeva ubrizgavanje uzorka dok je split ventil zatvoren. Pored njih, danas su u upotrebi i injektori koji se mogu zagrevati ili hladiti po zadatom temperaturnom režimu, takozvani PTV injektori (Programmable-temperature vaporizing injectors).

#### 2.5.1.1.3. Kolone

Kolona predstavlja najvažniji deo gasnog hromatografa. Postoje dve vrste kolona: pakovane kolone i kapilarne kolone.

Pakovane kolone su obično od nerđajućeg čelika ili stakla punjene inertnim i stabilnim poroznim nosačem na kome stacionarna faza može biti impregnirana ili hemijski vezana.

Kapilarne kolone se sastoje od kapilarnih cevi čija je unutrašnjost obložena stacionarnom fazom. Kapilarne kolone su obično napravljene od stopljenog silicijum-dioksida najviše čistoće, dobijenog sagorevanjem tetrahlorosilana ( $\text{SiCl}_4$ ) u atmosferi bogatoj kiseonikom. Stopljeni silicijum-dioksid je lako lomljiv i teško se savija, pa se fleksibilnost kolone postiže tako što se spoljašnji zid kolone oblaže poliamidom ili tankim aluminijumskim filmom. Kolone se namotavaju oko metalnog nosača koji sprečava da dođe do njihovog mehaničkog oštećenja tokom namotavanja. Unutrašnjost kolone je prekrivena tankim filmom tečne stacionarne faze.

Izbor stacionarne faze je najvažniji korak prilikom odabira kolone i zasnovan je na opštem hemijskom principu „slično se u sličnom rastvara“, što se odnosi na specifične interakcije između analita i stacionarne faze na odgovarajućoj koloni. Razlikuju se:

- Napolarne GC kolone - kolone sa najmanje selektivnim GC stacionarnim fazama. Obično se koriste za razdvajanje nepolarnih jedinjenja (poput alkana) pri čemu redosled eluiranja obično prati tačke ključanja analita.

- Srednje polarne GC kolone - kolone sa stacionarnim fazama koje uključuju i napolarne i polarne elemente. Stoga se obično koriste za obezbeđivanje alternativne selektivnosti nepolarnim i polarnim kolonama.

- Polarne GC kolone - kolone kod kojih je polarna stacionarna faza najčešće polietilen glikol i njegove modifikacije. Ove kolone se obično koriste za odvajanje polarnih analita (kao što su alkoholi, amini, karboksilne kiseline, dioli, estri, etri, ketoni i tioli).

- Visoko polarne GC kolone - kolone sa veoma selektivnom stacionarnom fazom, koja obično sadrži visok procenat cijanopropil funkcionalnih grupa. Obično se koriste za analizu polarizujućih jedinjenja (poput alkena, alkina i aromatičnih ugljovodonika).

- Izuzetno polarne GC kolone - kolone sa najselektivnijom GC stacionarnom fazom. Obično se koriste za obezbeđivanje alternativne selektivnosti polarizabilnih jedinjenja.

#### **2.5.1.1.4. Detektori u gasnoj hromatografiji**

Postoji više vrsta detektora koji se koriste u gasnoj hromatografiji. Neki su univerzalni, a neki su osetljivi samo na pojedine komponente. Najčešće korišćeni detektori u GC analizi su:

##### ***Termoprovodljivi detektor***

Termoprovodljivi detektor predstavlja univerzalni detektor koji radi na principu električno zagrevane žice oko koje struji noseći gas. Kada su jačina struje i protok konstantni, između žice i gasa uspostavlja se termička ravnoteža: proizvedena toplota jednaka je toploti koju odvodi noseći gas i temperatura žice zadržava konstantnu vrednost koja, između ostalog, zavisi i od termičke provodljivosti gasa. Ako se zbog prisustva strane komponente promeni termička provodljivost nosećeg gasa, uspostaviće se novo ravnotežno stanje i drugačija temperatura žice. U svojoj praktičnoj realizaciji katarometar predstavlja masivni metalni blok sa dve protočne ćelije u kojima su smeštena dva identična metalna filamena ili dva identična termistora - poluprovodnička otpornika sa visokim termičkim koeficijentom električnog otpora. Ti elementi čine dve grane Wheatstoneovog mosta – uređaja, pomoću koga se mogu upoređivati njihove električne otpornosti.

Pre ulaska u kolonu noseći gas protiče kroz referentnu ćeliju, a kroz drugu (radnu) ćeliju protiče nakon izlaska iz kolone. Početna identičnost uslova u obe ćelije znači i električnu ravnotežu filamenata - detektor ne daje signal. Kada se, pak, u eluentu iz kolone nađe komponenta, termička provodljivost nosećeg gasa se menja, što izaziva promenu temperature elektrootpornog elementa u radnoj ćeliji i poremećaj električne ravnoteže između filamenata, koju detektor registruje.

Konduktometrijski detektor je univerzalnog tipa. Pošto je za njegovu osetljivost veoma značajno da se termička provodljivost nosećeg gasa što više razlikuje od termičke provodljivosti komponenata, noseći gas je obično vodonik ili helijum. On spada u nedestruktivne detektore, što znači da se posle izlaska iz njega komponente mogu sakupljati i dalje analizirati drugim metodama. Odgovor katarometra proporcionalan je koncentraciji komponente u nosećem gasu tako da se za dobijanje podatka o apsolutnoj masenoj količini komponente mora tačno poznavati veličina protoka nosećeg gasa.

#### ***Plameno-jonizacioni detektor (flame ionization detector, FID)***

Ovaj detektor se sastoji od dve elektrode, između kojih gori kiseonično-vodonični plamen. Između elektroda priključenih na jednosmerni napon (150-300 V) protiče slaba električna struja zbog prisustva male količine jona u plamenu. U gorivu smešu kontinuirano se uvodi noseći gas iz kolone. Kada u plamen sa nosećim gasom dospe neko organsko jedinjenje, ono naglo sagoreva u višku kiseonika, pri čemu se stvori veliki broj jona i struja između elektroda naglo poraste.

Odgovor detektora proporcionalan je broju neoksidovanih ugljenikovih atoma, što znači da se detektor može primeniti za detektovanje gotovo svih organskih jedinjenja, pri čemu je za kvantitativan rad potrebna kalibracija uz standarde. Neorganski gasovi, voda, ugljendisulfid i ugljenoksisulfid ne izazivaju odgovor detektora, tako da je ugljendisulfid pogodan rastvarač za unošenje uzorka u kolonu.

Za razliku od katarometra, odgovor ovog detektora nije proporcionalan koncentraciji, već apsolutnoj masenoj količini komponente i stoga ne zavisi od protoka nosećeg gasa. Upotreba ovog detektora je veoma česta u praksi. Budući da je destruktivan, ako je potrebno prikupljanje komponenata iza kolone, primenjuje se razdvajanje toka nosećeg gasa (obično u odnosu 1:10) pri čemu manji deo ide u detektor, a veći u kolektor frakcija.

### ***Detektor elektronskog zahvata (electron capture, EC)***

Ovaj detektor sadrži izvor  $\beta$ -zračenja na unutrašnjem zidu kućišta kroz koje se propušta noseći gas iz kolone. Zračenje jonizuje molekule komponenata, zbog čega se između pozitivne elektrode i negativno naelektrisanog kućišta detektora javlja električna struja. Izvor  $\beta$ -zračenja je obično titanijumska folija na kojoj je adsorbovan radioaktivni tricijum  $^3\text{H}$  ili folija radioaktivnog izotopa  $^{63}\text{Ni}$ . Oba izvora su čisti  $\beta$ -izračivači, što pri radu omogućuje laku zaštitu od radioaktivnosti. Kao noseći gas za ovaj detektor koristi se azot ili argon sa 10% metana. Osetljivost detektora na organske molekule zavisi od njihovog efektivnog preseka za jonizaciju, pa se stoga on uglavnom koristi za detekciju halogenih jedinjenja, naročito pesticida. Ovo je detektor nedestruktivnog tipa.

### **2.5.1.2. Headspace tehnika**

Među savremenim tehnikama analize lako isparljivih komponenti treba spomenutu headspace tehniku gasne hromatografije (HGC). Headspace tehnika ima značajnu primenu u određivanju isparljivih komponenti u heterogenim uzorcima kod kojih je nemoguće uobičajeno injektiranje (polimeri, čvrsti uzorci ili jako viskozne tečnosti). Umesto dugotrajne i skupe pripreme uzorka, ovde se gasnom ekstrakcijom u sistem unose samo lako isparljive komponente, dok neisparljivi deo uzorka ostaje nepromenjen. Sistem injektiranja se bazira na činjenici da su pritisci na početku kolone i u prostoru sa uzorkom jednaki. U trenutku injektiranja, prekida se dovod nosećeg gasa, pa gasovita faza uzorka iz bočice, zbog nastalog podpritiska, ulazi u kolonu. Uzorak, koji se nalazi u bočici (headspace vijali) u posebnom delu uređaja, zagreva se neposredno pre analize na programiranu temperaturu, u određenom vremenskom intervalu. Ova tehnika zahteva od operatera iskustvo u programiranju metode, tj. precizno određivanje uslova (temperature, vreme zagrevanja i dr.) prema poznatim svojstvima uzorka. Nedovoljnim vremenom zagrevanja ne bi se postigla ravnoteža između gasne i tečne faze, dok predugo vreme može dovesti do termičke degradacije uzorka.

Posebna pogodnost HGC tehnike je mogućnost višestruke gasne ekstrakcije, MHE (multiple headspace extraction).

### **2.5.2. Masena spektrometrija**

Osnovni princip masene spektrometrije je generisanje jona iz organskih i neorganskih jedinjenja bilo kojom pogodnom metodom, razdvajanje ovih jona na osnovu odnosa mase i naelektrisanja ( $m/z$ ), i kvalitativna i kvantitativna detekcija na osnovu njihovih  $m/z$  vrednosti i

zastupljenosti (abundance). Analit se može jonizovati termalno, električnim poljem ili pod uticajem energetskih elektrona, jona ili fotona. Razdvajanje jona se vrši pod uticajem statičkih ili dinamičkih električnih ili magnetnih polja. Do jonizacije uzorka može doći ne samo pod uticajem elektrona, već i (atomskih) jona ili fotona, energetskih neutralnih atoma i atoma u pobuđenom energetskom stanju.

### **2.5.2.1. Maseni spektrometar**

U masenoj spektrometriji mogu da se primene sve vrste tehnika kojima se postiže jonizacija, razdvajanje i detekcija jona u gasnoj fazi. Maseni spektrometar se sastoji od sistema za unošenje uzorka (veza GC-MS), jonskog izvora, masenog analizatora, detektora i kompjutera, pri čemu jonski izvor, maseni analizator i detektor rade pod uslovima visokog vakuma. Za razliku od drugih spektroskopskih metoda kao što su nuklearno-magnetna rezonanca (NMR), infracrvena (IR) ili Ramanska spektroskopija koje ne dovode do strukturnih promena uzoraka, masena spektroskopija je destruktivna - ona troši analit. Ovo je posledica postupka jonizacije i translatornog kretanja kroz maseni analizator do detektora u toku trajanja analize. Iako se neki uzorci troše, ona se još uvek smatra kao praktično nedestruktivna, pošto je količina analita koja je potrebna za analizu u opsegu nekoliko mikrograma ili čak nekoliko reda veličine niže. Izuzetno mali utrošak analita čini ovu metodu metodom izbora u slučajevima kada većina drugih analitičkih tehnika zakaže jer nisu u stanju da daju analitičke informacije kada se radi sa nanogramskim količinama uzorka.

Prvi korak pri analizi molekula je njihova jonizacija u jonizatoru. Obzirom na to da je većina jonizatora dizajnirana za rad sa gasovima, molekuli se prevode u gasovito stanje. Nastali joni se provode kroz analizator koji razdvaja jone u prostoru i/ili vremenu. Iz analizatora, joni idu na detektor gde proizvode električni signal koji se može registrovati.

#### **2.5.2.1.1. Jonski izvor**

Jonski izvor je deo masenog spektrometra u kojem se molekuli prevode u jone. Proces jonizacije obično uključuje dovođenje energije molekulu, pri čemu se izbacuje jedan ili više elektrona. Pri tom procesu može doći i do fragmentacije molekula u dva ili više fragmenta. Fragmentacija je često poželjna jer pojava fragmenata u spektru ukazuje na to od kakvih je delova sastavljen ispitivani molekul. Spajanjem pojedinih fragmenata može se dobiti struktura molekula.

Uobičajene jonizacione tehnike koje se danas koriste su:

- 1) Jonizacija elektronima (EI - electron ionization)

- 2) Hemijska jonizacija (CI - chemical ionization)
- 3) Bombardovanje brzim atomima i (FAB - fast atom bombardment)
- 4) Jonizacija potpomognuta laserskom desorpcijom iz matriksa (MALDI - Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)

#### 2.5.2.1.2. Maseni analizator

Maseni analizator je uređaj koji razdvaja jone nastale u jonskom izvoru na osnovu njihovog  $m/z$  odnosa.

Maseni analizatori se dele na kontinualne i pulsne. U kontinualne spadaju kvadrupolni i magnetni, a u pulsne jon trap analizator, analizator na bazi vremena preletanja, sa dvostrukim fokusiranjem i drugi.

Kvadrupolni analizator se sastoji od četiri međusobno paralelne elektrode, kojima se saopštava osnovni potencijal. Osnovni potencijal dve susedne elektrode je istog inteziteta, ali različitog predznaka. Joni se propuštaju između četiri elektrode na koje je priključen izvor naizmenične struje. Dok prolaze kroz analizator, joni se filtriraju na osnovu  $m/z$  vrednosti, tako da samo pojedini bivaju propušteni jer imaju stabilnu putanju dok su ostali razelektrisani na elektrodama.

Magnetni analizator se sastoji od magnetna između čijih polova prolaze joni. Joni se takođe razdvajaju na osnovu  $m/z$  odnosa, ali u ovom slučaju primenom magnetnog polja.

Princip rada TOF analizatora (analizator na bazi vremena preletanja) se temelji na činjenici da brzina jona zavisi od mase jona. Svi joni koji ulaze u analizator imaju različitu brzinu koja zavisi od njihove mase; manji joni imaju veću brzinu i obratno. Razdvajanje jona se vrši u odnosu na brzinu jona koji dolaze na detektor u različitim vremenima. Analizatori TOF mogu imati ugrađeno jonsko ogledalo (*Reflector ion mirror*), koje omogućava da joni istih masa, a različitih kinetičkih energija ( $E_k$ ) stignu u isto vreme do detektora.

Jonski trap je maseni analizator koji se ponaša kao trodimenzionalni kvadrupol. Sastoji se od jedne prstenaste i dve tanjiraste elektrode koje zatvaraju prsten sa donje i gornje strane, stvarajući tako komoru u kojoj su “zarobljeni” joni različitih masa. Joni se unutar komore kreću stabilnim trodimenzionalnim putanjama koje treba da su što manje do trenutka kada jon treba da napusti komoru. Ovo se postiže prisustvom gasa helijuma u komori pod visokim vakuumom koji stabilizuje jone. Promenom napona na prstenastoj elektrodi putanja jona određene mase se destabilizuje i oni bivaju izbačeni ka detektoru. Prednost ovog analizatora je jednostavnost, brzina, otpornost na visoke pritiske i mogućnost detekcije svih jona iz uzorka (visoka transmisiona efikasnost), a nedostatak mu je relativno niska rezolucija.



### 2.5.2.1.3. Detektori

Kada se jonske vrste razdvoje u masenom analizatoru potrebno ih je kvalitativno i kvantitativno odrediti. Detekcija se najčešće izvodi električnim putem, tako što se meri abundanca - ukupna jonska struja.

Fragmenti koji “prežive” putovanje kroz analizator snimaju se u elektronskom multiplikatoru - GC-MS detektoru koji detektuje svaki jon izabrane mase koji prolazi kroz kvadrupol analizatora. Elektronski multiplikator koristi proces poznat kao emisija sekundarnih elektrona. Kada joni udare u unutrašnje površine, emituju se sekundarni elektroni. Ovi elektroni se tada ubrzavaju električnim poljem, koje nastaje primenom odgovarajućeg napona na površinu cevi. Električno polje primorava emitovane elektrone da udare u zid, a ovi elektroni, kao i joni, takođe uzrokuju emisiju elektrona. Proces se nastavlja sve dok ne bude emitovano dovoljno elektrona da se stvori merljiva struja. Pošto se ovim procesom troše elektroni, potrebno je vreme da se zid cevi “oporavi”. Vremenski period oporavka je poznat kao mrtvo vreme (*dead time*). Stvaranjem velikog broja elektrona, elektron multiplikator pojačava signal koji je prvobitno poslat detektoru. GC-MS koristi dva elektron multiplikatora - jedan koji radi u režimu visoke osetljivosti, a drugi u režimu niske osetljivosti.

### 2.5.2.2. Maseni spektar

Maseni spektar je dvodimenzionalni prikaz gde je na ordinati prikazan intenzitet struje pojedinačnih jona (abundance) u odnosu na  $m/z$  vrednosti (apscisa). Položaj pika, kako se signali obično nazivaju, predstavlja  $m/z$  jona koji je nastao iz analita u jonskom izvoru. Intenzitet pika je u korelaciji sa zastupljenošću jona. Maseni spektri uobičajeno sadrže sledeće vrste jona:

- 1) Molekulski joni, čija masa predstavlja molekulsku masu jedinjenja koje se ispituje;
- 2) Fragmentni joni, nastali usled raskidanja pojedinih veza u molekulskom jonu;
- 3) Preuređeni joni, nastali premeštanjem jednog ili grupe atoma iz jednog u drugi jon;
- 4) Metastabilni joni, (pikovi su im razvučeni i slabog inteziteta).

Najintenzivniji pik u masenom spektru se naziva osnovni pik. U većini predstavljanja maseno-spektralnih podataka, intenzitet osnovnog pika je normalizovan na 100% relativnog intenziteta što u velikoj meri olakšava upoređivanje masenih spektara. Normalizacija se može uraditi jer su relativni intenziteti u osnovi nezavisni od apsolutnih intenziteta jona registrovanih u detektoru.

### 2.5.2.2.1. Jonski hromatogrami

U gasnim i tečnim hromatografima komponente smeše se eluiraju na različitim retencionim vremenima sa hromatografske kolone. Kada se maseni spektrometar koristi kao hromatografski detektor (GC-MS i LC-MS), njen izlaz mora nekako predstaviti hromatogram koji bi inače bio dobijen sa drugim hromatografskim detektorima (FID, TCD, UV). Hromatogram kao proizvod masenog spektrometra se sastoji od velikog skupa uzastopno dobijenih masenih spektara, od kojih svaki sadrži spektralne podatke eluiranih vrsta, tj. svaka komponenta se može identifikovati na osnovu njegovog masenog spektra. Maseni hromatogrami koji predstavljaju intenzitete jona u funkciji retencionog vremena se nazivaju jonski hromatogrami.

Tehnike snimanja masenih spektara

Postoje dva načina prikupljanja podataka tokom MS analize:

- 1) SCAN – podrazumeva snimanje kompletnog masenog spektra;
- 2) SIM (Selected ion monitoring) – prate se samo odabrani joni.

SCAN tehnika podrazumeva skeniranje mase u zadatom opsegu uz istovremeno praćenje retencionog vremena. Ovo omogućava identifikaciju analita. Totalni jonski hromatogram (TIC) predstavlja grafik zavisnosti ukupnih jonskih struja fragmenata različitih  $m/z$  vrednosti, sabranih tokom analize u zavisnosti od vremena. Iz njega se dobijaju podaci o kvalitetu (retenciono vreme) i kvantitetu (površina pika). Svaka tačka u TIC predstavlja zbir abundanci svih detektovanih jona.

SIM tehnika se koristi u kvantitativnim određivanjima. SIM tehnikom detektuju se samo  $m/z$  vrednosti reprezentativnih jona posmatranog molekula. Ovom tehnikom osetljivost se povećava od 100 do 1000 puta. Karakteristični joni, vreme početka snimanja (start time) i vreme praćenja jona (dwell time) biraju se na osnovu podataka dobijenih pomoću SCAN tehnike.

### 2.5.3. GC-MS/MS

Gasna hromatografija kuplovana sa tandemskom masenom spektrometrijom (GC-MS/MS) se koristi za razdvajanje organskih jedinjenja u smeši. To je moćna analitička tehnika koja obezbeđuje detekciju ciljnih jedinjenja prisutnih u tragovima u kompleksnim matriksima. Ova analiza može da pruži dodatne informacije neophodne za potvrdu identifikacije, kada sama GC-MS analiza nije dovoljna. MS/MS je visoko selektivna masena

spektrometrijska tehnika, pri čemu se ciljni analiti detektuju bez obzira na matricu uzorka ili koelirajuće smetnje. U mnogim slučajevima primenom GC-MS/MS tehnike moguće je praktično eliminisati matriks. GC-MS/MS je idealna analitička tehnika za analizu kompleksnih uzoraka kao što su uzorci iz životne sredine, pesticidi u hrani, metaboliti lekova, ostaci lekova u biološkim tečnostima i drugi forenzički tragovi.

Posle razdvajanja pomoću gasne hromatografije, MS/MS funkcioniše tako što se prvo izaberu ciljni (target) joni tokom prve faze MS/MS analize, koja razdvaja jone od hemijske pozadine ili matriksa. Ovi odabrani tzv. “prekursor joni” se zatim šalju na dalju fragmentaciju sudaranjem sa molekulima azota. Dobijeni jedinstveni jonski spektar proizvoda obezbeđuje potvrdu ciljnog analita. Ova povećana selektivnost MS/MS takođe dovodi do poboljšanja odnosa između signala i šuma (“*signal to noise ratio*”) i na taj način se postižu niže granice detekcije. GC - MS/MS obezbeđuje nedvosmislenu identifikaciju u slučajevima gde je GC - MS spektar jedinjenja teško interpretirati. Prema tome, čak i ako matriks sadrži drugo jedinjenje sa istom masom kao i prekursor jon od interesa, mala je verovatnoća da će interferujući jon dati isti spektar “produkt jona” kao analit.

## 2.6. Taksonomija i obrada taksonomskih podataka

Klasifikacija je jedno od fundamentalnih polja interesovanja nauke. Činjenice i objekti moraju biti uobličeni na jedan uređen način pre nego što principi koji ih ujedinjuju mogu biti otkriveni i upotrebljeni kao osnova za pretpostavke.

Svrha taksonomije je da izvrši grupisanje objekta u “prirodne” taksone. “Prirodnost” je različito definisana, ali zajednička je ideja da su članovi prirodnog taksona mnogo više povezani međusobno nego sa onima koji nisu članovi tog taksona. Konvencionalni taksonomisti žele da izjednače taksonomske odnose sa evolutivnim odnosima, dok numerički taksonomisti predlažu da se klasifikacija bazira na sličnosti, definišući prirodnu klasifikaciju kao veću sličnost između članova u okviru osnovne taksonomske kategorije. Iz ovog koncepta prirodnosti proizilazi da je karakter prirodnog taksona prediktivan.

Priroda (poreklo) sličnosti je naravno fundamentalni problem taksonomije, koji god da je teoretski pristup primenjen. Jedna od istaknutih pretpostavki numeričke taksonomije je da je moguća kvantifikacija stepena sličnosti.

### **2.6.1. Hemotaksonomska klasifikacija**

Sistem hemotaksonomske klasifikacije se oslanja na hemijsku sličnost taksona gde se kao hemotaksonomski markeri koriste primarni, sekundarni metaboliti i semantidi.

#### **2.6.1.1. Primarni metaboliti**

Primarni metaboliti su jedinjenja koja su uključena u osnovne metaboličke puteve. Većina primarnih metabolita su univerzalno rasprostranjena jedinjenja koje biljka koristi za rast i razvoj. Ova jedinjenja su sveprisutna u prirodi i samim tim imaju malu ulogu u hemotaksonomskoj klasifikaciji.

#### **2.6.1.2. Sekundarni metaboliti**

Sekundarni metaboliti su jedinjenja koja obično ne obavljaju nijednu od osnovnih funkcija u biljkama. Oni služe za zaštitu biljaka i odbranu od predatora i patogena. Ova jedinjenja imaju ograničenu distribuciju i samim tim su veoma korisna za hemotaksonomsku klasifikaciju. Neke od glavnih grupa sekundarnih metabolita uključuju glikozide, alkaloide, etarska ulja, flavonoide, biljne fenole i terpenoide.

#### **2.6.1.3. Semantidi**

Semantidi su veliki molekuli, nosioci informacija, koji se mogu koristiti za određivanje evolucionih odnosa između organizama. U skladu sa njihovom ulogom u ćeliji definisane su tri klase semantida: primarni semantidi (DNK), sekundarni semantidi (RNK) i tercijarni semantidi (proteini).

### **2.6.2. Hemometrija**

Hemometrija se definiše kao “hemijska disciplina koja koristi statističke i matematičke metode da bi se osmislile ili izabrale optimalne procedure i eksperimenti, da bi se obezbedio maksimalan broj informacija o hemijskim supstancama analizom hemijskih podataka”. Ukratko, “Hemometrija se bavi izvlačenjem relevantnih informacija iz hemijskih podataka korišćenjem matematičkih i statističkih alata” (dos Santos i sar., 2013).

Najbitniji deo hemometrije predstavlja multivarijantna analiza hemijski relevantnih podataka. Multivarijantna statistička analiza je veoma pogodna metoda za analiziranje i strukturisanje skupova podataka koji su dobijeni iz komplikovanih fizičko-hemijskih sistema,

i za izradu empirijskih matematičkih modela koji su sposobni da predvide vrednosti važnih svojstava koji nisu direktno merljivi.

### **2.6.2.1. Faktorska analiza**

Faktorska analiza predstavlja metodu višedimenzionalne (multivarijantne) analize koja se koristi za opisivanje međusobne zavisnosti velikog broja promenljivih, putem definisanja seta zajedničkih osnovnih dimenzija poznatih kao faktori. U faktorskoj analizi polazi se od pretpostavke da među varijablama postoji linearna korelacija, a da svaki izdvojeni faktor nije u korelaciji sa drugim faktorima.

Termin faktorska analiza obuhvata više različitih, mada srodnih tehnika. Prema načinu sprovođenja analize, one se dele na analizu glavnih komponenti (principal components analysis, PCA) i analizu zajedničkih faktora (common factor analysis, CFA). Obe analize dovode do manjeg broja linearnih kombinacija prvobitnih varijabli na način koji zadržava (ili objašnjava) glavninu varijanse (promenljivosti) u strukturi korelacija. Međutim, one se razlikuju po više osnova. U analizi glavnih komponentata, prvobitne promenljive se transformišu u manji skup linearnih kombinacija, uz korišćenje svih varijansi u promenljivima. S druge strane, u analizi zajedničkih faktora oni se procenjuju pomoću matematičkog modela, pri čemu se analizira samo zajednička varijansa.

### **2.6.2.2. Analiza glavnih komponenti PCA**

Analizu glavnih komponenti (PCA) je prvi put opsao Karl Pearson 1901. godine. Ona predstavlja jednu od najjednostavnijih metoda multivarijantne statistike čiji je osnovni cilj redukcija (svođenje velikog broja izvornih varijabli na mali broj indeksa koji su linearna kombinacija izvornih varijabli i koji se zovu glavne komponente) i interpretacija podataka (glavne komponente objašnjavaju varijabilnost podataka na najkoncizniji način).

### **2.6.2.3. Klaster analiza**

Klaster analiza je naziv za skup multivarijantnih tehnika čija je primarna svrha grupisanje objekata na osnovu osobina koje poseduju (Hair i sar., 2010.). Multivarijantnost označava svojstvo klaster analize da istovremeno analizira više varijabli zajedno kao deo jedne celine. Izbor varijabli je presudni korak u klaster analizi. Konačan rezultat analize je podela objekata u klaster u skladu sa definisanim ciljevima. Najvažniji ciljevi koji se mogu ostvariti klaster analizom su taksonomija, pojednostavljivanje podataka i identifikacija odnosa. Načelo sličnosti je temeljno načelo klaster analize, a određivanje sličnosti je njena

suština. Postoje tri metode određivanja sličnosti u klaster analizi: mere korelacije, mere udaljenosti i mere udruživanja. Mere korelacije i mere udaljenosti rade sa numeričkim (metričkim) vrednostima varijabli. Mere korelacije temelje se na određivanju koeficijenta korelacije između parova objekata izmerenih na više varijabli. Visoka korelacija označava veliku sličnost među objektima. Mere udaljenosti su najčešće korišćene mere sličnosti u klaster analizi. To su zapravo mere nejednakosti između varijabli čije veće vrednosti odgovaraju manjoj sličnosti objekata. Mere udruživanja rade sa nemetričkim (nominalnim ili ordinalnim) vrednostima varijabli i imaju ograničenu podršku računarskih programa. Mere udaljenosti su osetljive na različitost mernih jedinica pa je neophodno izvršiti transformaciju varijabli ukoliko su izražene u različitim mernim jedinicama pri čemu se transformacijom varijabli kreiraju standardizovane varijable.

#### **2.6.2.3.1. Klaster algoritmi**

Mnogi algoritmi su korišćeni za klaster analizu. Međutim, suštinski postoji dva osnovna načina grupisanja uzoraka: hijerarhijski i nehijerarhijski algoritam. Hijerarhijske metode podrazumevaju izgradnju hijerarhijske strukture objekata u vidu kreiranja dendrograma. To je grafički prikaz klastera (grupa) u obliku stabla povezivanja. Prvo se vrše izračunavanja udaljenosti svih jedinica međusobno, a zatim se grupe formiraju putem tehnika spajanja ili razdvajanja. Tehnika spajanja (aglomerativni hijerarhijski metod) polazi od pretpostavke da je svaki objekt savršeno homogeni klaster i na početku analize ima onoliko klastera koliko je i objekata ( $n$ ). U sledećem koraku se utvrđuje najbliži par objekata na temelju izračunate matrice sličnosti. Od para najbližijih objekata se stvara klaster, dok se ukupan broj klastera smanjuje za jedan. Taj se postupak ponavlja  $n-1$  puta sve dok se svi objekti ne nađu unutar jednog klastera. Kod tehnike razdvajanja (divizionni hijerarhijski metod) ide se obrnutim redosledom, jer se u analizi polazi od jednog klastera, a završava se sa  $n$  klastera, tj. onoliko klastera koliko ima analiziranih objekata. Kod hijerarhijskih metoda je bitno da se jednom formirani klaster ne može deliti već se može samo povezivati sa drugim klasterima. Način utvrđivanja sličnosti među višečlanim klasterima i njihovo povezivanje zavisi od izbora algoritma analize. Metode analize grupisanja razlikuju se prema tome da li mere sličnost ili razliku između grupa.

Nehijerarhijske metode klaster analize podrazumevaju unapred zadat broj klastera što ih razlikuje od hijerarhijskih metoda. Analiza se vrši na način da nehijerarhijski algoritmi analize razvrstavaju objekte u unapred definisane klastere, gde za razliku od hijerarhijskih metoda, objekt može napustiti klaster i pridružiti se nekom drugom u različitim fazama.

## 3. EKSPERIMENTALNI DEO

### 3.1. Biljni materijal

U Tabeli 3 je prikazan detaljan opis sakupljenih biljnih vrsta (lokalitet, vrsta podloge, tip staništa, fenološka faza biljke, godina prikupljanja biljnog materijala kao i vaučer brojevi pod kojima su zavedeni).

**Tabela 3.** Biljni materijal sakupljan od 2013. do 2018. godine na različitim lokalitetima teritorije Srbije i Crne Gore.

Biljna vrsta	Lokalitet	Tip staništa	Vrsta podloge*	Fenološka faza	Godina prikupljanja	Vaučer broj
<i>Chaerophyllum aromaticum</i> L.	Perućac, Bajina Bašta	Vlažna mesta u šumama	Krečnjak	Vegetativna faza	2014	11946
<i>Chaerophyllum aureum</i> L.	Vlasinska visoravan	Livada	Škriljci	Faza cvetanja	2013 2018	7233
	Topli Do, Temska	Planinski pašnjaci	Silikat	Faza plodonošenja	2013	7234
	Blaževo, Kopaonik	Planinski pašnjaci	Serpentinit	Faza cvetanja	2015	11954
				Faza cvetanja	2015	11955
<i>Chaerophyllum bulbosum</i> L.	Vlasinska visoravan	Livada	Škriljci	Faza cvetanja	2013 2018	7232
<i>Chaerophyllum coloratum</i> L.	Bioče, Podgorica	U makiji, na plitkom kamenitom tlu	Krečnjak	Faza cvetanja Faza plodonošenja	2017	13281
<i>Chaerophyllum hirsutum</i> L.	Perućac, Bajina Bašta	Obala potoka, bukova šuma	Krečnjak	Faza cvetanja	2015	11947
<i>Chaerophyllum temulum</i> L.	Gorica brdo, Niš	Zasjenjena mesta, voćnjaci (ruderalna staništa)	Silikat	Faza cvetanja	2014 2015 2017	9371
	Vlajkovci, Kopaonik	Ruderalna mesta duž puta, zona bukve	Serpentinit	Faza cvetanja	2015	11949
	Temac, Temska	Ruderalna mesta duž puta, zona bukve	Silikat	Faza cvetanja	2015	11956

\*Vrste podloga određene na osnovu geološke karte Srbije  
<http://geoliss.mre.gov.rs/OGK/RasterSrbija/>

Identifikaciju je izvršio prof. dr Bojan Zlatković sa Departmana za biologiju i ekologiju, Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu a herbarski primerci su deponovani u Herbarijumu Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu (HMN).

### **3.2. Izolovanje etarskog ulja i priprema uzoraka za GC-MS i HS/GC-MS analizu**

Headspace analiza svežeg biljnog materijala je vršena odmah nakon berbe. Za analizu je u headspace vijalu od 20 ml odmereno 300 mg usitnjenog uzorka kome je dodato oko 2 ml destilovane vode. Nakon toga je uzorak zagrejan na 80°C u trajanju od 20 minuta po sledećem programu: mešanje 5 sekundi nakon čega sledi pauza od 2 sekunde. Para iznad uzorka (500 µl) je injektovana iz vijale korišćenjem hermetički zatvorenog šprica (90°C) direktno u hromatografsku kolonu, preko transfer linije (75°C).

Izolovanje etarskog ulja je vršeno iz prethodno usitnjenog i odmerenog svežeg biljnog materijala hidrodestilacijom po Klevendžeru (Clevenger) u trajanju od 2,5h. Nakon završene hidrodestilacije, etarsko ulje je ekstrahovano heksanom, a heksanski ekstrakt sušen anhidrovanim MgSO<sub>4</sub>. Nakon odvajanja MgSO<sub>4</sub> filtracijom, heksan je uklonjen pomoću rotacionog vakuum-uparivača. Etarska ulja su analizirana neposredno nakon izolovanja pri čemu su sva ulja razblažena heksanom do koncentracije od 10 mg/ml. Deo biljke iz kojeg je izolovano etarsko ulje, masa biljnog materijala korišćenog za hidrodestilaciju kao i prinosi etarskih ulja su dati u Tabeli 4.



**Tabela 4.** Podaci o analiziranim etarskim uljima

<b>Biljna vrsta</b>	<b>Deo biljke korišćen za hidrodestilaciju</b>	<b>Masa biljnog materijala</b>	<b>Prinos etarskog ulja</b>
<i>Chaerophyllum aromaticum</i> L. (Perućac, 2014)	Nadzemni deo	600g	0,01%
	Koren	178g	0,04%
<i>Chaerophyllum aureum</i> L. (Vlasinska visoravan, 2013)	Nadzemni deo u cvetu	224g	0,14%
	Cvet	200g	0,32%
	Stablo	276g	0,07%
	Koren	498g	0,002%
<i>Chaerophyllum aureum</i> L. (Kopaonik, 2015)	Nadzemni deo	330g	0,13%
<i>Chaerophyllum aureum</i> L. (Temska, 2015)	Nadzemni deo	750g	0,12%
<i>Chaerophyllum aureum</i> L. (Temska, 2018)	Nadzemni deo	560g	0,11%
<i>Chaerophyllum bulbosum</i> L. (Vlasinska visoravan, 2013)	Nadzemni deo	253g	0,12%
	Koren	98g	0,02%
<i>Chaerophyllum bulbosum</i> L. (Vlasinska visoravan, 2018)	Nadzemni deo	620g	0,15%
	Cvet	47g	0,52%
	Stablo	600g	0,09%
	Koren	600g	0,02%
<i>Chaerophyllum coloratum</i> L. (Bioče, 2017)	Nadzemni deo	830g	0,3%
	Cvet	109g	0,77%
	Plod	462g	0,46%
	Stablo	1310g	0,05%
<i>Chaerophyllum hirsutum</i> L. (Perućac, 2015)	Koren	920g	0,01%
	Cvet	126g	0,13%
	Stablo	570g	0,04%
<i>Chaerophyllum temulum</i> L. (Niš, 2014)	Koren	200g	0,01%
	Nadzemni deo	194g	0,01%
	Cvet	185g	0,04%
<i>Chaerophyllum temulum</i> L. (Temska, 2015)	Stablo	315g	0,01%
	Koren	137g	0,01%
	Nadzemni deo	243g	0,01%
<i>Chaerophyllum temulum</i> L. (Kopaonik, 2015)	Nadzemni deo	820g	0,01%
<i>Chaerophyllum temulum</i> L. (Temska, 2015)	Nadzemni deo	221g	0,03%
<i>Chaerophyllum temulum</i> L. (Niš, 2017)	Nadzemni deo	830g	0,01%
<i>Chaerophyllum temulum</i> L. (Temska, 2018)	Nadzemni deo	620g	0,01%

### **3.3. GC-MS i GC-FID analiza**

Svi uzorci su analizirani pomoću 7890/7000B GC-MS/MS trostrukog (tripl) kvadrupol sistema u MS1 scan modu (Agilent Technologies, USA), opremljenim Combi PAL auto-samplerom i Headspace termostatskim uređajem, na kapilarnoj HP-5MS koloni (5% fenilmetilsiloksan, 30 m x 0,25 mm, debljine filma 0,25 µm). Temperature injektora i interfejsa su održavane na 250°C i 300°C. Snimanje je vršeno po sledećem temperaturom programu: zagrevanje od 50°C do 290°C brzinom od 4°C/min. Kao noseći gas je korišćen helijum sa brzinom protoka od 1ml/min. Uzorci su injektovani u tzv. split modu (odnos razblaženja 40:1), pri čemu je količina injektovanih uzoraka iznosila: 500 µl uzorka za headspace analizu i 1 µl etarskog ulja rastvorenog u *n*-heksanu (1:100) za analizu tečnih uzoraka. Post run: ispiranje kolone (backflush) 1,89 min, na 280°C, sa helijumom pod pritiskom od 50 psi. MS uslovi: jonizacija je vršena u EI modu sa naponom jonizacije od 70 eV, opseg masa *m/z* 40-440 amu, (vreme skeniranja 0,32 s). GC-FID analiza je rađena na istom aparatu pod istim eksperimentalnim uslovima opisanim za GC-MS analizu. Procentualni sastav uzoraka je izračunat iz površine GC-FID pikova bez korišćenja korekcionih faktora.

### **3.4. Identifikacija komponenata**

Identifikacija komponenata je vršena primenom AMDIS softvera (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System, Ver. 2.1, *DTRA/NIST*, 2011), na osnovu poređenja linarnih retencionih indeksa (u odnosu na standardnu seriju *n*-alkana C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub> snimljenu na istom aparatu i pod istim uslovima na HP-5MS koloni) sa literaturnim vrednostima i poređenjem njihovih masenih spektara sa spektrima iz Adams (Adams, 2007), Wiley 6, NIST11, Agilent Mass Hunter Workstation B.06.00 softvera i spektrima iz interne MS biblioteke dobijene snimanjem čistih supstanci.

## **3.5. Antioksidativna aktivnost**

Antioksidativna aktivnost ispitivanih etarskih ulja (koncentracije 50 mg/ml) je određivana primenom pet različitih metoda: DPPH, ABTS, TRP, FRAP i CUPRAC metode.

### ***3.5.1. DPPH metoda***

Jedan i po mililitar metanolnog rastvora 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil reagensa (DPPH) koncentracije 100 mmol/L, 0,1 ml uzorka etarskog ulja koncentracije 100 mg/ml i 4 ml metanola se promućkaju i ostave da reaguju 60 min u mraku, nakon čega se meri apsorbanca na talasnoj dužini od  $\lambda = 515$  nm. Kapacitet „hvatanja” (scavenging) radikala je određen iz kalibracione prave korišćenjem Troloxa, a rezultati su izraženi kao  $\mu\text{g}$  Troloks ekvivalenta (TE) po mg etarskog ulja ( $\mu\text{g TE/mg EO}$ ).

### ***3.5.2. ABTS metoda***

ABTS<sup>•+</sup> katjon radikal se dobija u reakciji između osnovnog rastvora ABTS sa kalijum-persulfatom pri čemu je smeša ostavljena da stoji na sobnoj temperature na tamnom mestu 12-16h pre upotrebe. Rastvor se zatim razblaži mešanjem 7 ml ABTS<sup>•+</sup> rastvora sa 120 ml metanola kako bi se dobio rastvor sa apsorbancijom od  $0.7 \pm 0.02$  jedinica na talasnoj dužini od  $\lambda = 734$  nm. Alikvot svakog uzorka (0,1 ml) koncentracije 100 mg/ml se meša sa 1,8 ml razblaženog ABTS rastvora u koncentraciji od 7 mmol/L i razblažuje metanolom do ukupne zapremine od 4 ml. Nakon 6 minuta na sobnoj temperature, meri se smanjenje apsorbancije na  $\lambda = 734$  nm. Rezultati su dobijeni korišćenjem kalibracione prave Troloxa kao standarda i izraženi su kao mg Troloks ekvivalent (TE) po mg etarskog ulja (mg TE/mg EO).

### ***3.5.3. FRAP metoda***

Jedan mililitar FRAP reagensa se pomeša sa 0,1 ml etarskog ulja (koncentracije 100 mg/mol) i razblaži vodom do ukupne zapremine od 4 ml. Nakon inkubacije na 37°C u trajanju od 5 minuta, beleži se apsorbancija na  $\lambda = 595$  nm. Rezultati su izraženi kao  $\mu\text{g}$  ekvivalenta Fe(II) po mg etarskog ulja ( $\mu\text{g Fe/mg EO}$ ).

### **3.5.4. TRP metoda**

Reakciona smeša se priprema mešanjem 0,01 ml etarskog ulja, 1 ml 1%  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 1 ml fosfatnog pufera (pH 6,6) i vode. Smeša je inkubirana 30 minuta na 50°C i nakon inkubacije je dodato 1 ml 10% trihlorsirćetne kiseline i 0,6 ml  $FeCl_3$ . Apsorbanca je merena na  $\lambda=700$  nm. Ukupna redukciona moć je određivana korišćenjem askorbinske kiseline kao standarda i rezultati su izraženi kao mg ekvivalenta askorbinske kiseline po mg etarskog ulja (mg AAE/mg EO).

### **3.5.5. CUPRAC metoda**

Ova metoda podrazumeva mešanje 0,1 ml etarskog ulja, 1 ml fosfatnog pufera (pH 7), neokuproina (7,5 mmol/L), bakar(II)hlorida (0,01 mol/L) i razblaživanjem vodom do ukupne zapremine od 4,1 ml. Smeša je ostavljena 30 minuta na 25°C nakon čega je merena apsorbancija na  $\lambda=450$  nm. Troloks je korišćen kao standard i rezultati su izraženi kao  $\mu$ g Troloks ekvivalenta po mg etarskog ulja ( $\mu$ g TE/ mg EO).

## **3.6. Antimikrobna aktivnost**

Određivanje *in vitro* antimikrobne aktivnosti etarskih ulja je vršeno pomoću disk difuzione metode. Ispitivanje svih uzoraka etarskih ulja je vršeno na dve Gram-pozitivne (*Bacillus subtilis subsp. spizizenii* ATCC 6633 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538) i dve Gram-negativne bakterije (*Escherichia coli* ATCC 8739 i *Salmonella abony* ATCC 6017). Suspenzije testiranih mikroorganizama napravljene su u sterilnom fiziološkom rastvoru, podešene na turbiditet od 0,5 *Mc Farland*-a i nanete na ploče sa Mueller-Hinton-ovim agarom. Sve agar ploče su pripremljene u Petrijevim šoljama od 90 mm dajući konačnu dubinu od 4 mm. Sterilni filter diskovi ("Antibiotica Test Blattchen", Macherei-Nagel, Duren, Nemačka, 9 mm u prečniku) su impregnirani sa 30  $\mu$ l etarskog ulja (etarska ulja su rastvorena u heksanu u koncentraciji od 100 mg/ml) i postavljeni na inokulisanim pločama. Ove ploče su nakon stajanja na 4°C tokom 2 h, inkubirane na 37°C tokom 24 h.

Hloramfenikol (30 µg) i streptomycin (10 µg) su korišćeni kao pozitivni referentni standardi za određivanje osetljivosti soja svake testirane mikrobnog vrste dok su diskovi koji sadrže heksan korišćeni kao negativna kontrola. Prečnici zona inhibicije su mereni u milimetrima koristeći "Fisher-Lilli čitač zona antibiotika" (Fisher Scientific Co., USA). Svaki test je izveden u triplicatu.

### **3.7. Statistička obrada podataka**

Za statističku obradu podataka korišćen je softverski paket STATISTICA 8. Kao metode su korišćene multivarijantne statističke metode - aglomerativna hijerarhijska klaster analiza (AHC) i metoda analize glavnih komponenti (PCA). Kao originalne varijable je korišćena relativna zastupljenost klasa identifikovanih jedinjenja u etarskim uljima kao i procentualna zastupljenost komponentata sa relativnim sadržajem  $\geq 5\%$  makar u jednom ispitivanom uzorku. Grupisanje uzoraka u slučaju AHC analize je vršeno korišćenjem Ward-ove metode.

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Hemijski sastav

Hemijski sastav lako isparljivih jedinjenja, dobijen statičkom headspace metodom, kao i etarskih ulja različitih uzoraka biljnih vrsta roda *Chaerophyllum* L. sa područja Srbije i Crne Gore, prikazan je u tabelama (Tabele 5-27). Relativna zastupljenost pojedinačnih komponenti u ispitivanim uzorcima izražena je kao procentni sastav dobijen na osnovu intenziteta pikova hromatograma snimljenih GC-FID tehnikom. Identifikacija prisutnih komponenti izvršena je poređenjem masenih spektara i slaganjem eksperimentalno dobijenih retencionih indeksa (RI) sa Adams indeksima (RA). U slučajevima jedinjenja kada u Adamsovoj bazi podataka nije postojao maseni spektar odnosno indeks, identifikacija je potvrđena poređenjem spektara i retencionih indeksa, dobijenih na istoj koloni i označenih u tabelama zvezdicom (\*), iz baze NIST. Najzastupljenije komponente su u tabelama istaknute podebljavanjem njihovog procentnog udela.

#### ***4.1.1. Hemijski sastav lako isparljivih komponenata i etarskih ulja biljne vrste *Chaerophyllum aromaticum* L.***

Hemijski sastav headspace analize lako isparljivih komponenata i etarskih ulja izolovanih iz biljne vrste *Chaerophyllum aromaticum* L., prikupljen 2014. godine u punoj vegetativnoj fazi, je prikazan u Tabelama 5 i 6.

**Tabela 5.** Hemijski sastav lako isparljivih komponenata nadzemnog dela (HS<sub>N</sub>) i korena (HS<sub>K</sub>) biljne vrste *Chaerophyllum aromaticum* L.

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)	
			HS <sub>K</sub>	HS <sub>N</sub>
801	800	<i>n</i> -Oktan	0,2	-
801	801	<i>n</i> -Heksanal	0,2	-
862	858	2-Metiloktan	0,2	-
898	900	<i>n</i> -Nonan	<b>26,7</b>	-
928	924	$\alpha$ -Tujen	0,7	-
934	932	$\alpha$ -Pinen	<b>36,4</b>	7,9
949	946	Kamfen	1,0	-
971	970	3-Metilnonan	tr	-
974	969	Sabinen	0,4	-
978	974	$\beta$ -Pinen	0,9	-
991	988	Mircen	3,0	<b>21,0</b>
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	0,3	-
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	0,3	1,4
1012	1008	$\delta$ -3-Karen	4,2	6,4
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	0,3	0,6
1030	1024	Limonen	<b>13,2</b>	-
1031	1025	$\beta$ -Felandren	-	<b>16,2</b>
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	1,9	8,4
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	2,5	<b>17,8</b>
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	tr	-
1089	1086	Terpinolen	0,8	3,6
1099	1100	<i>n</i> -Undekan	0,6	-
1103	1100	2-Metilbutil-2-metilbutanoat	0,2	-
1107	1103	2-Metilbutil-3-metilbutanoat	0,3	-
1159	1156	5-Pentil-1,3-cikloheksadien	1,7	-
1288	1287	Bornil acetat	0,6	-
1298	1300	<i>n</i> -Tridekan	0,2	-
1305	1304	4-Metilheksil-2-metilbutanoat	0,6	-
1310	1304	2-Metilheksil-3-metilbutanoat	0,2	-
1425	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	-	4,9
1461	1452	$\alpha$ -Humulen	-	2,2
1489	1484	Germakren D	0,2	8,2
1495	1491*	( <i>Z</i> , <i>E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0,1	-
1510	1505	( <i>E</i> , <i>E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0,1	-
1593	1592	Viridiflorol	0,2	-
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			98,2	98,6
Broj identifikovanih komponenata			32	12
Monoterpeni			66,2	83,3
Ugljovodonični			65,6	83,3
Oksigenovani			0,6	-
Seskviterpeni			0,6	15,3
Ugljovodonični			0,4	15,3
Oksigenovani			0,2	-
Ostali			31,4	-

Rezultati headspace analize lako isparljivih komponenata nadzemnog dela i korena biljne vrste *Chaerophyllum aromaticum* su prikazani u Tabeli 5. U uzorku korena identifikovano je trideset i dve komponente dok je broj identifikovanih komponenti u nadzemnom delu bio znatno manji, tačnije samo 12 komponenata je identifikovano u nadzemnom delu biljke. Ugljovodonični monoterpeni predstavljaju najzastupljeniju klasu identifikovanih jedinjenja u oba ispitivana uzorka.  $\alpha$ -Pinen (36,4%), *n*-nonan (26,7%) i limonen (13,2%) su identifikovane kao komponente sa najvećim procentnim sadržajem u uzorku korena. Sa druge strane, mircen, (*E*)- $\beta$ -ocimen i  $\beta$ -felandren zajedno čine preko 50% isparljivih sastojaka nadzemnog dela biljke. Upoređenjem hemijskog sastava isparljivih komponenti korena i nadzemnog dela biljke, uočava se značajna razlika u sadržaju limonena i  $\beta$ -felandrena: limonen je identifikovan kao jedna od glavnih komponenti korena, dok u nadzemnom delu limonen nije prisutan čak ni u tragovima; sa druge strane, sa  $\beta$ -felandrenom je primećena obrnuta situacija ( $\beta$ -felandren predstavlja 16,2% isparljivih komponenti nadzemnog dela, dok u uzorku korena nije identifikovan). U nadzemnom delu sve identifikovane komponente pripadaju klasi terpena, pri čemu su ugljovodonični monoterpeni (83,3%) dominantni u odnosu na seskviterpene koji su prisutni u znatno nižem procentu (15,3%). Monoterpeni su najzastupljenija klasa jedinjenja identifikovanih u uzorku korena, neravnomerno raspoređeni između ugljovodoničnih monoterpena, koji su prisutni u procentu od 66,1%, i oksigenovanih monoterpena sa sadržajem od 0,6%.

**Tabela 6.** Hemijski sastav etarskih ulja nadzemnog dela ( $E_N$ ) i korena ( $E_K$ ) biljne vrste *Chaerophyllum aromaticum* L.

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)	
			$E_K$	$E_N$
780	774	3-Penten-2-ol	0,2	-
788	778	3-Metil-2-butenal	tr	0,4
838	831	4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon	-	0,1
852	850	( <i>Z</i> )-3-Heksenol	-	1,3
934	932	$\alpha$ -Pinen	0,8	0,2
949	946	Kamfen	tr	-
974	969	Sabinen	tr	-
978	974	$\beta$ -Pinen	tr	tr
991	988	Mircen	0,5	1,4
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	0,2	-
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	tr	tr
1007	1004	( <i>Z</i> )-3-Heksenil acetat	-	0,2
1012	1008	$\delta$ -3-Karen	0,1	1,1
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	-	0,3
1030	1024	Limonen	2,1	0,6



1031 1025	$\beta$ -Felandren	-	0,4
1038 1032	(Z)- $\beta$ -Ocimen	tr	5,3
1044 1036	Benzen acetaldehyd	-	0,1
1049 1044	(E)- $\beta$ -Ocimen	tr	8,0
1074 1071	<i>m</i> -Krezol	1,6	1,8
1089 1086	<i>n</i> -Undekan	0,3	-
1100 1100	Izopentil-2-metilbutanoat	-	0,6
1103 1100	2-Metilbutil-2-metilbutanoat	0,1	0,8
1104 1102	3-Metilbutil-3-metilbutanoat	tr	tr
1107 1103	2-Metilbutil-3-metilbutanoat	tr	0,2
1122 1121*	<i>cis-p</i> -Ment-2-en-1-ol	0,7	-
1132 1128	(Z)-Epoksi-ocimen	-	0,1
1140 1140*	<i>trans-p</i> -Ment-2-en-1-ol	0,5	-
1142 1137	(E)-Epoksi-ocimen	-	0,4
1159 1156	5-Pentil-1,3-cikloheksadien	0,8	-
1163 1158	<i>m</i> -Krezol acetat	-	tr
1173 1173*	(3E,5Z)-1,3,5-Undekatrien	0,7	-
1186 1179	<i>p</i> -Cimen-8-ol	-	0,3
1192 1186	$\alpha$ -Terpineol	-	tr
1203 1197	4-Metilpentil-2-metilbutanoat	0,5	-
1204 1201	<i>n</i> -Dekanal	-	tr
1209 1202	3-Metilpentil-3-metilbutanoat	0,2	-
1235 1232	Timol, metil etar	0,3	-
1236 1233	Heksil-2-metilbutanoat	tr	-
1241 1241	Heksil-3-metilbutanoat	tr	-
1256 1249	Piperiton	0,4	-
1261 1260	(E)-2-Decenal	0,3	-
1269 1264	Nonanska kiselina	-	0,6
1280 1285*	1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-Etanon	0,3	0,4
1288 1287	Bornil acetat	2,2	-
1298 1300	<i>n</i> -Tridekan	0,2	-
1305 1304	4-Metilheksil-2-metil-butanoat	2,0	-
1310 1304	4-Metilheksil-3-metil-butanoat	0,9	-
1329 1326	Silfiperfol-5-en	0,2	-
1341 1343*	$\alpha$ -Terpinil acetat	0,1	-
1356 1350	$\alpha$ -Longipinen	0,4	-
1377 1371	Longiciklen	0,4	-
1380 1374	$\alpha$ -Kopaen	tr	0,1
1387 1380	Daucen	0,2	-
1390 1387	$\beta$ -Burbonen	-	0,2
1394 1387	$\beta$ -Kubeben	0,5	tr
1395 1389	$\beta$ -Elemen	0,6	0,6
1408 1408	Dodekanal	-	0,6
1412 1407	Longifolen	0,2	-
1421 1411	2- <i>epi</i> - $\beta$ -Funebren	0,1	-
1425 1417	(E)-Kariofilen	0,2	<b>10,9</b>
1428 1419	$\beta$ -Cedren	0,3	-
1432 1429*	Himačala-2,4-dien	0,4	-
1434 1430	$\beta$ -Kopaen	-	0,3
1439 1437	$\alpha$ -Gvajen	0,2	-

Rezultati i diskusija

1459 1454	(E)- $\beta$ -Farnezen	2,1	0,6
1461 1452	$\alpha$ -Humulen	0,1	<b>11,7</b>
1477 1471	Dauka-5,8-dien	0,4	-
1482 1478	$\gamma$ -Murolen	1,2	1,2
1489 1484	Germakren D	5,1	<b>16,4</b>
1493 1489	$\beta$ -Selinen	tr	-
1499 1491*	(Z, E)- $\alpha$ -Farnezen	2,7	1,3
1500 1493	$\alpha$ -Zingiberen	0,1	-
1502 1498	$\alpha$ -Selinen	0,9	-
1504 1500	Biciklogermakren	2,0	0,7
1506 1500	$\alpha$ -Murolen	0,5	0,3
1510 1505	(E, E)- $\alpha$ -Farnezen	1,8	0,7
1513 1505	Germakren A	1,4	0,2
1515 1509	Lavandulil-3-metilbutanoat	tr	-
1522 1513	$\gamma$ -Kadinen	1,1	0,2
1525 1522*	<i>trans</i> -Verbenil-3-metilbutanoat	1,1	-
1529 1522	$\delta$ -Kadinen	2,0	0,9
1530 1524*	Izobornil-2-metilbutanoat	0,7	-
1535 1529	Kesan	1,7	-
1538 1530*	Dauka-4(11),8-dien	-	0,1
1539 1530	Izobornil 3-metilbutanoat	1,2	-
1543 1537	$\alpha$ -Kadinen	-	0,2
1545 1544*	(E)- $\alpha$ -Bisabolen	1,2	-
1554 1548	Elemol	3,3	-
1560 1552*	Mirtenil-3-metilbutanoat	0,7	-
1562 1560*	Mirtenil-2-metilbutanoat	0,5	-
1565 1559	Germakren B	0,2	4,1
1585 1574	Germakren D-4-ol	-	0,5
1586 1575*	5,11-Epoksikadin-1(10)-en	3,2	-
1587 1577	Spatulenol	-	0,4
1588 1588*	Neril-3-metilbutanoat	0,3	-
1590 1582	Kariofilen oksid	-	3,1
1593 1592	Viridiflorol	<b>22,2</b>	-
1604 1594	Karotol	1,5	-
1607 1607*	Humulen epoksid I	-	2,0
1615 1611*	Geranil-3-metilbutanoat	0,4	-
1617 1608	Humulen epoksid II	-	2,0
1629 1622	10- <i>epi</i> - $\gamma$ -Eudezmol	1,6	-
1643 1640	Hinesol	0,2	-
1647 1644	$\alpha$ -Murolol	1,0	-
1648 1639	<i>allo</i> -Aromadendren epoksid	-	2,0
1654 1652	Himačalol	0,2	-
1661 1652	Valerianol	5,5	-
1662 1652	$\alpha$ -Kadinol	-	1,4
1674 1670	Bulnezol	1,7	-
1689 1685	$\alpha$ -Bisabolol	1,6	0,9
1696 1692	Akorenol	3,2	0,4
1737 1727*	Oksaciklopentadekan-2-on	1,0	0,3
1748 1740	Mint sulfid	-	0,2
1836 1830*	Neofitadien	-	0,3

2022 2024	Izopropil heksadekanoat	-	,
2134 2135*	Fitol	-	2,0
2223 2218	( <i>E</i> )-Fitol acetat	-	0,5
2593 2600	<i>n</i> -Heksakozan	-	0,2
Ukupan % identifikovanih jedinjenja		90,4	92,9
Broj identifikovanih komponenata		89	67
Monoterpeni		7,4	18,7
Ugljovodonični		3,5	17,9
Oksigenovani		3,9	0,8
Seskviterpeni		73,4	63,4
Ugljovodonični		26,5	50,7
Oksigenovani		46,9	12,7
Diterpeni		-	2,8
Ostali		9,6	8,0

Identifikovane komponente prikazane u Tabeli 6, poređane su po retencionim indeksima (RI) na HP-5MS koloni. Ispitivana etarska ulja su se sastojala najvećim delom od seskviterpena, koji su činili 73,4% etarskog ulja korena i 63,4% etarskog ulja izolovanog iz nadzemnog dela biljke, dok su monoterpeni bili prisutni u znatno nižim procentima. Analizom hemijskog sastava etarskog ulja izolovanog iz korena biljne vrste *C. aromaticum* identifikovano je ukupno 89 jedinjenja, što čini 90,4% etarskog ulja. Oksigenovani seskviterpeni su dominantna klasa jedinjenja (46,9%), sa viridiflorolom (22,2%) kao glavnom komponentom. U etarskom ulju izolovanom iz nadzemnih delova *C. aromaticum* identifikovano je ukupno 67 komponenti, što predstavlja 92,9%. Ugljovodonični seskviterpeni su prisutni u procentnom sadržaju od 50,7%, sa germakrenom D (16,4%),  $\alpha$ -humulenom (11,7%) i (*E*)-kariofilenom (10,9%) kao glavnim komponentama. Upoređivanjem rezultata hemijskog sastava analiziranih uzoraka može se zaključiti da je hemijski sastav etarskog ulja korena i nadzemnog dela potpuno različit. Pre svega, odnos između sadržaja ugljovodoničnih i oksigenovanih seskviterpena je različit; u etarskom ulju korena dominantni su oksigenovani seskviterpeni, dok je u etarskom ulju nadzemnih delova primećena obrnuta situacija, ugljovodonični seskviterpeni su dominantni u odnosu na oksigenovane seskviterpene. Osim toga, viridiflorol, koji predstavlja glavnu komponentu u etarskom ulju korena sa procentnim sadržajem od 22,2%, nije identifikovan u etarskom ulju nadzemnog dela.

### 4.1.2. Hemijski sastav lako isparljivih komponenata i etarskih ulja biljne vrste *Chaerophyllum aureum* L.

U Tabelama 7 i 8 je prikazan hemijski sastav lako isparljivih komponenata dobijen headspace tehnikom i etarskih ulja izolovanih iz biljne vrste *Chaerophyllum aureum* L. prikupljen 2013.godine na Vlasini.

**Tabela 7.** Hemijski sastav lako isparljivih komponenata nadzemnog dela (HS<sub>N</sub>), cvasti (HS<sub>C</sub>), stabljike (HS<sub>S</sub>) i korena (HS<sub>K</sub>) biljne vrste *Chaerophyllum aureum* L.

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)			
			HS <sub>N</sub>	HS <sub>C</sub>	HS <sub>S</sub>	HS <sub>K</sub>
801	801	<i>n</i> -Heksanal	-	-	-	0,9
926	924	$\alpha$ -Tujen	0,2	0,2	0,1	0,3
934	932	$\alpha$ -Pinen	6,1	2,2	4,0	<b>21,1</b>
950	946	Kamfen	tr	tr	tr	-
974	969	Sabinen	<b>47,8</b>	<b>58,5</b>	<b>53,5</b>	1,2
978	974	$\beta$ -Pinen	3,7	<b>14,4</b>	0,4	3,7
991	988	Mircen	3,3	4,7	3,8	<b>14,5</b>
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	0,1	0,4	0,4	-
1020	1014	$\alpha$ -Terpinen	0,1	0,3	0,1	-
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	1,1	0,5	0,3	<b>45,2</b>
1031	1024	Limonen	<b>25,2</b>	tr	5,3	5,1
1033	1025	$\beta$ - Felandren	-	7,1	2,1	-
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,1	1,4	1,1	-
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	1,8	5,8	3,1	0,2
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	2,2	2,6	1,1	5,4
1069	1065	<i>cis</i> -Sabinen hidrat	0,1	0,1	tr	-
1089	1086	Terpinolen	8,2	<b>11,2</b>	<b>23,8</b>	-
1091	1089	<i>p</i> -Cimenen	tr	-	tr	-
1099	1098	<i>trans</i> -Sabinen hidrat	-	0,1	-	-
1115	1108	1,3,8- <i>p</i> -Mentatrien	tr	tr	tr	-
1179	1174	Terpinen-4-ol	tr	0,2	tr	-
1425	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	-	tr	0,1	-
1461	1452	$\alpha$ -Humulen	-	tr	tr	-
1489	1484	Germakren D	tr	0,2	0,6	-
1504	1500	Biciklogermakren	-	tr	0,1	-
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			100	99,9	99,9	97,6
Broj identifikovanih komponenata			19	23	23	10
Monoterpeni			100	99,7	99,1	96,7
Ugljovodonični			99,9	99,3	99,1	96,7
Oksigenovani			0,1	0,4	-	-
Seskviterpeni			-	0,2	0,8	-
Ugljovodonični			-	0,2	0,8	-
Oksigenovani			-	-	-	-
Ostali			-	-	-	0,9

U svim uzorcima dobijenim headspace tehnikom, najzastupljenija klasa jedinjenja su ugljovodonični monoterpeni, dok su ugljovodonični seskviterpeni pronađeni u uzorcima cvasti i stabljike i to sa procentnim udelom manjim od 1%. Sabinen je identifikovan kao glavna komponenta u svim nadzemnim delovima, predstavljajući 58,5% cvasti, 53,5% stabljike i 47,8% ukupnih isparljivih sastojaka nadzemnog dela ( $HS_N$ ). Hemijski sastav lako isparljivih jedinjenja korena se znatno razlikuje od sastava lako isparljivih jedinjenja nadzemnih delova biljke. Glavne komponente identifikovane u korenu su *p*-cimen (45,1%),  $\alpha$ -pinen (21,1%) i mircen (14,5%), koji su prisutni i u nadzemnim delovima ali u znatno nižem procentnom sadržaju. Uočava se i to da je u uzorku korena prisutno približno dvostruko manje lako isparljivih komponenti u odnosu na bilo koji analizirani nadzemni deo.

**Tabela 8.** Hemijski sastav etarskih ulja nadzemnog dela ( $E_N$ ), cvasti ( $E_C$ ), stabljike ( $E_S$ ) i korena ( $E_K$ ) biljne vrste *Chaerophyllum aureum* L.

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)			
			$E_N$	$E_C$	$E_S$	$E_K$
852	850	( <i>Z</i> )-3-Heksenol	-	-	0,1	-
926	924	$\alpha$ -Tujen	0,2	0,1	0,2	-
934	932	$\alpha$ -Pinen	2,6	1,8	4,0	0,7
950	946	Kamfen	-	-	0,1	-
974	969	Sabinen	<b>40,8</b>	<b>25,6</b>	<b>35,0</b>	<b>8,5</b>
978	974	$\beta$ -Pinen	2,1	7,4	0,5	1,0
991	988	Mircen	3,5	2,5	5,6	1,9
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	tr	tr	tr	1,3
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	0,4	0,2	tr	-
1020	1014	$\alpha$ -Terpinen	0,6	0,2	0,7	0,2
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	0,3	0,4	0,3	1,1
1031	1024	Limonen	5,7	<b>26,5</b>	3,8	<b>9,0</b>
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	2,8	2,7	8,1	0,9
1044	1036	Benzen acetaldehyd	0,1	-	tr	1,6
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	4,8	2,7	7,0	2,4
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	3,0	<b>10,5</b>	3,2	7,1
1069	1065	<i>cis</i> -Sabinen hidrat	0,6	0,2	0,7	0,7
1089	1086	Terpinolen	<b>19,1</b>	<b>14,8</b>	0,9	3,0
1092	1089	<i>p</i> -Cimenen	1,0	-	tr	-
1099	1098	<i>trans</i> -Sabinen hidrat	0,4	0,2	0,7	0,7
1103	1100	<i>n</i> -Nonanal	-	-	tr	0,3
1110	1008	1,3,8-Mentatrien	tr	-	-	-
1114	1110	1-Okten-3-il-acetat	-	-	0,3	-
1123	1118	<i>cis-p</i> -Ment-2-en-1-ol	0,1	-	0,3	-
1129	1128	<i>allo</i> -Ocimen	-	-	0,1	-
1141	1133	<i>cis-p</i> -Ment-2,8-dien-1-ol	-	-	0,5	1,6
1146	1140	<i>trans</i> -Verbenol	-	-	0,3	1,2

1159	1157	(E)-2-Nonen-1-al	-	-	0,1	1,7
1169	1166	<i>p</i> -Ment-1,5-dien-8-ol	-	-	tr	-
1179	1174	Terpinen-4-ol	1,9	0,8	4,2	7,0
1186	1179	<i>p</i> -Cimen-8-ol	0,1	-	tr	1,7
1192	1186	$\alpha$ -Terpineol	0,1	0,1	0,2	-
1197	1195	<i>cis</i> -Piperitol	-	-	0,1	-
1204	1199	$\gamma$ -Terpineol	-	-	-	1,3
1208	1201	<i>n</i> -Dekanal	-	-	tr	-
1210	1207	<i>trans</i> -Piperitol	-	-	0,1	-
1224	1215	<i>trans</i> -Karveol	-	-	0,1	-
1235	1232	Timol, metil etar	-	-	tr	2,0
1261	1260	(E)-2-Decenal	-	-	tr	0,9
1316	1315	(E,E)-2,4-Dekadienal	-	-	-	0,8
1342	1334	Linalol propanoat	-	-	-	0,8
1348	1342	<i>trans</i> -Karvil acetat	-	-	0,7	0,2
1380	1374	$\alpha$ -Kopaen	-	-	0,1	0,5
1387	1380	Daucen	-	-	-	1,8
1395	1389	$\beta$ -Elemen	-	-	0,1	-
1425	1417	(E)-Kariofilen	0,3	0,1	0,9	-
1427	1428*	Aristolen	-	-	-	2,5
1438	1434	$\gamma$ -Elemen	tr	-	-	-
1439	1432	<i>trans</i> - $\alpha$ -Bergamoten	-	-	-	5,2
1459	1454	(E)- $\beta$ -Farnezen	tr	0,7	-	-
1461	1452	$\alpha$ -Humulen	0,4	0,4	2,1	-
1482	1478	$\gamma$ -Murolen	-	-	tr	-
1485	1479	<i>ar</i> -Kurkumen	-	-	-	0,2
1489	1484	Germakren D	2,5	0,7	7,5	0,4
1499	1491*	(Z,E)- $\alpha$ -Farnezen	-	-	0,7	-
1500	1493	$\alpha$ -Zingiberen	0,1	0,1	-	3,4
1504	1500	Biciklogermakren	0,6	0,1	2,8	-
1506	1500	$\alpha$ -Murolen	-	-	-	2,9
1510	1505	(E,E)- $\alpha$ -Farnezen	tr	tr	0,4	2,8
1513	1505	$\beta$ -Bisabolen	0,1	-	-	1,3
1519	1514	(Z)- $\gamma$ -Bisabolen	-	-	-	3,5
1522	1513	$\gamma$ -Kadinen	-	-	0,2	-
1525	1517	Miristicin	0,2	-	-	0,3
1527	1521	$\beta$ -Seskvifelandren	-	0,4	-	-
1529	1522	$\delta$ -Kadinen	0,1	-	0,9	2,4
1536	1529	(E)- $\gamma$ -Bisabolen	-	-	-	1,5
1543	1537	$\alpha$ -Kadinen	-	-	tr	-
1565	1559	Germakren B	0,1	-	0,3	-
1585	1574	Germakren D-4-ol	-	-	3,5	-
1587	1577	Spatulenol	-	-	-	0,6
1641	1636	Gosonorol	-	-	-	0,4
1648	1640	$\tau$ -Murolol	0,1	-	0,9	-
1652	1644	$\alpha$ -Murolol	-	-	0,1	-
1662	1652	$\alpha$ -Kadinol	0,1	-	1,7	-
1684	1680	Elemol acetat	-	-	-	0,6
1686	1677	Apiol	0,3	-	-	-
2038	2035	(Z)-Falkarinol	-	-	0,1	3,1

Ukupan % identifikovanih jedinjenja				
	99,1	99,2	99,5	91,3
Broj identifikovanih komponenata				
	38	26	56	45
Monoterpeni	94,1	96,7	76,7	51,0
Ugljovodonični	90,9	95,4	69,5	35,8
Oksigenovani	3,2	1,3	7,2	15,2
Seskviterpeni	4,4	2,5	22,2	30,0
Ugljovodonični	4,2	2,5	16,0	28,4
Oksigenovani	0,2	-	6,2	1,6
Ostali	0,6	-	0,6	10,3

Kao i kod headspace analize, u svim uzorcima etarskih ulja, glavne komponente pripadaju klasi ugljovodoničnih monoterpena. Najzastupljenija komponenta prisutna u etarskim uljima dobijenim iz sveže stabljike i celog nadzemnog dela biljke je sabinen (40,8% nadzemnog dela, 35% stabljike) dok je limonen identifikovan kao glavna komponenta u uzorcima cvasti (26,5%) i korena (9%). U etarskom ulju korena je prisutan visok sadržaj seskviterpena u poređenju sa etarskim uljima nadzemnih delova biljke.

**Tabela 9.** Uporedni hemijski sastav lako isparljivih komponenata nadzemnih delova *Chaerophyllum aureum* L. prikupljenih iste godine (2015) na različitim lokacijama

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)	
			HS <sub>Temaska</sub>	HS <sub>Kopaonik</sub>
801	801	<i>n</i> -Heksanal	0,1	0,1
926	924	$\alpha$ -Tujen	0,5	0,1
934	932	$\alpha$ -Pinen	2,2	1,7
950	946	Kamfen	0,1	tr
974	969	Sabinen	<b>76,3</b>	1,3
978	974	$\beta$ -Pinen	3,3	3,9
991	988	Mircen	<b>8,9</b>	3,3
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	tr	0,1
1020	1014	$\alpha$ -Terpinen	0,3	0,2
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	0,2	2,7
1031	1024	Limonen	1,3	1,3
1032	1025	$\beta$ -Felandren	1,3	1,3
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	1,9	<b>16,4</b>
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,4	<b>38,7</b>
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	0,9	<b>22,0</b>
1069	1065	<i>cis</i> -Sabinen hidrat	1,9	-
1089	1086	Terpinolen	0,3	7,6
1114	1112	$\beta$ -Tujon	0,1	tr
1179	1174	Terpinen-4-ol	0,1	-
1425	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	0,1	tr
1481	1478	$\gamma$ -Murolen	0,6	0,5
1504	1500	Biciklogermakren	0,1	0,1
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			99,6	100

Broj identifikovanih komponenata	22	20
Monoterpeni	98,7	99,3
Ugljovodonični	96,7	99,3
Oksigenovani	2,0	-
Seskviterpeni	0,8	0,6
Ugljovodonični	0,8	0,6
Oksigenovani	-	-
Ostali	0,1	0,1

Rezultati headspace analize uzoraka nadzemnih delova biljne vrste *C. aureum* koji su prikupljeni iste godine ali na različitim lokacijama su prikazani u Tabeli 9. Nema bitnijih kvalitativnih razlika između ova dva uzorka dok je kvantitativni sastav potpuno različit. Najznačajnija razlika leži u činjenici da ni glavne komponente u ovim uzorcima nisu iste. U uzorku koji potiče sa teritorije Temske, najzastupljenije lako isparljivo jedinjenje je sabinen koji je u ovom uzorku prisutan u procentu od 76,3%. Sa druge strane, u uzorku sa Kopaonika, kao glavna komponenta identifikovan je (*Z*)- $\beta$ -ocimen (38,7%), praćen  $\gamma$ -terpinenom (22,0%) i (*E*)- $\beta$ -ocimenom (16,4%). Ovakvi rezultati headspace analize nagoveštavaju da će najverovatnije i hemijski sastav etarskih ulja biti drastično različit.

**Tabela 10.** Upporedni hemijski sastav etarskih ulja nadzemnih delova *Chaerophyllum aureum* L. prikupljenih iste godine (2015) na različitim lokacijama

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)	
			E <sub>Temaska</sub>	E <sub>Kopaonik</sub>
849	844	( <i>E</i> )-3-Hexenol	-	0,1
926	924	$\alpha$ -Tujen	0,3	0,1
934	932	$\alpha$ -Pinen	2,1	3,3
950	946	Kamfen	0,1	-
974	969	Sabinen	<b>43,5</b>	10,0
978	974	$\beta$ -Pinen	2,2	2,8
991	988	Mircen	<b>17,1</b>	3,2
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	0,3	0,5
1020	1014	$\alpha$ -Terpinen	0,5	0,2
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	1,3	2,0
1031	1024	Limonen	-	3,5
1032	1025	$\beta$ -Felandren	8,8	-
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	2,1	0,8
1044	1036	Benzen acetaldehyd	0,1	-
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	1,8	<b>24,8</b>
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	4,4	8,0
1069	1065	<i>cis</i> -Sabinen hidrat	0,7	tr
1089	1086	Terpinolen	3,0	<b>26,0</b>
1098	1095	Linalol	-	0,4
1099	1098	<i>trans</i> -Sabinen hidrat	0,6	-



1110	1110	1-Okten-3-il-acetat	0,1	tr
1123	1118	<i>cis-p</i> -Ment-2-en-1-ol	0,2	0,1
1141	1133	<i>cis-p</i> -Ment-2,8-dien-1-ol	-	0,3
1179	1174	Terpinen-4-ol	2,5	0,3
1186	1179	<i>p</i> -Cimen-8-ol	0,1	0,5
1187	1183	Kripton	0,1	-
1192	1186	$\alpha$ -Terpineol	0,1	tr
1197	1195	<i>cis</i> -Piperitol	tr	-
1210	1207	<i>trans</i> -Piperitol	0,1	-
1425	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	0,7	0,6
1461	1452	$\alpha$ -Humulen	0,1	0,2
1489	1484	Germakren D	3,5	5,4
1499	1491*	( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0,3	0,3
1500	1493	$\alpha$ -Zingiberen	-	0,3
1504	1500	Biciklogermakren	0,5	0,7
1510	1505	( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0,1	0,2
1522	1513	$\gamma$ -Kadinen	0,1	0,1
1525	1517	Miristicin	-	0,1
1527	1521	$\beta$ -Seskvifelandren	-	0,4
1529	1522	$\delta$ -Kadinen	0,3	0,3
1543	1537	$\alpha$ -Kadinen	-	tr
1563	1561	( <i>E</i> )-Nerolidol	0,1	tr
1585	1574	Germakren D-4-ol	1,3	1,0
1601	1594	Karotol	-	0,1
1644	1639	<i>allo</i> -Aromadendren epoksid	-	0,4
1648	1640	$\tau$ -Murolol	0,3	tr
1652	1644	$\alpha$ -Murolol	0,1	tr
1662	1652	$\alpha$ -Kadinol	0,4	0,3
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			99,9	97,3
Broj identifikovanih komponenata			38	42
Monoterpeni			91,8	86,8
Ugljovodonični			87,5	85,2
Oksigenovani			4,3	1,6
Seskviterpeni			7,8	10,3
Ugljovodonični			5,6	8,5
Oksigenovani			2,2	1,8
Ostali			0,3	0,2

Fitohemijaska analiza uzoraka etarskih ulja izolovanih iz biljke *C. aureum* prikupljenih iste godine, ali na različitim lokacijama, ukazuje da klimatski uslovi, kao i podloga na kojoj raste biljka imaju veliki uticaj na sastav etarskog ulja ove biljne vrste. Glavne komponente identifikovane u ispitivanim uzorcima nisu iste, i što je još zanimljivije, dominantno jedinjenje (sabinen), koji u uzorku iz Temske predstavlja skoro polovinu ukupnog sastava etarskog ulja, predstavlja samo 10% uzorka sa Kopaonika. S druge strane, dve glavne komponente identifikovane u uzorku sa Kopaonika ((*E*)- $\beta$ -ocimen i terpinolen) u uzorku iz Temske su prisutne u procentu manjem od 5%.

**Tabela 11.** Uporedni hemijski sastav lako isparljivih komponenata nadzemnih delova *Chaerophyllum aureum* L. prikupljenih različitih godina na istoj lokaciji (Temska)

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)	
			HS <sub>2015</sub>	HS <sub>2018</sub>
801	801	<i>n</i> -Heksanal	0,1	-
926	924	$\alpha$ -Tujen	0,5	0,3
934	932	$\alpha$ -Pinen	2,2	1,6
950	946	Kamfen	0,1	0,1
974	969	Sabinen	<b>76,3</b>	<b>48,6</b>
978	974	$\beta$ -Pinen	3,3	3,9
991	988	Mircen	8,9	<b>21,0</b>
1004	998	<i>n</i> -Oktanal	-	tr
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	tr	0,6
1020	1014	$\alpha$ -Terpinen	0,3	0,5
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	0,2	1,4
1031	1024	Limonen	1,3	-
1032	1025	$\beta$ -Felandren		<b>17,7</b>
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	1,9	tr
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,4	tr
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	0,9	3,5
1069	1065	<i>cis</i> -Sabinen hidrat	1,9	tr
1089	1086	Terpinolen	0,3	0,4
1091	1089	<i>p</i> -Cimenen	-	tr
1098	1095	Linalol	-	0,1
1099	1098	<i>trans</i> -Sabinen hidrat	-	tr
1110	1110	<i>allo</i> -Ocimen	-	tr
1114	1112	$\beta$ -Tujon	0,1	-
1179	1174	Terpinen-4-ol	0,1	0,2
1425	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	0,1	tr
1461	1452	$\alpha$ -Humulen	-	tr
1481	1478	$\gamma$ -Murolen	0,6	-
1489	1484	Germakren D	-	0,1
1504	1500	Biciklogermakren	0,1	tr
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			99,6	100
Broj identifikovanih komponenata			22	25
Monoterpeni			98,7	99,9
Ugljovodonični			96,7	99,6
Oksigenovani			2,0	0,3
Seskviterpeni			0,8	0,1
Ugljovodonični			0,8	0,1
Oksigenovani			-	-
Ostali			0,1	-

Rezultati headspace analize uzoraka *Chaerophyllum aureum* L. prikupljenih 2015. i 2018. godine na lokaciji Temska ukazuju na uočljive razlike u kvantitativnom sastavu lako isparljivih komponenata. U oba uzorka, glavna komponenta je sabinen, s tim što je u uzorku iz 2015. godine on zastupljen sa relativnim udelom od čak 76,3%, dok je u uzorku iz 2018.

godine prisutan u znatno manjem procentu (48,6%). Pored sabinena, mircen (21%) i  $\beta$ -felanderen (17,7%) takođe predstavljaju značajne komponente u uzorku iz 2018. godine, dok su u uzorku iz 2015. godine prisutni u daleko manjem procentu.

**Tabela 12.** Uporedni hemijski sastav etarskih ulja nadzemnih delova *Chaerophyllum aureum* L. prikupljenih različitim godina na istoj lokaciji (Temska)

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)	
			E <sub>2015</sub>	E <sub>2018</sub>
926	924	$\alpha$ -Tujen	0,3	0,3
934	932	$\alpha$ -Pinen	2,1	1,9
950	946	Kamfen	0,1	0,1
974	969	Sabinen	<b>43,5</b>	<b>35,5</b>
978	974	$\beta$ -Pinen	2,2	2,0
991	988	Mircen	<b>17,1</b>	<b>19,6</b>
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	0,3	1,0
1020	1014	$\alpha$ -Terpinen	0,5	0,8
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	1,3	0,5
1032	1025	$\beta$ -Felandren	8,8	<b>19,7</b>
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	2,1	0,9
1044	1036	Benzen acetaldehyd	0,1	0,1
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	1,8	0,3
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	4,4	5,5
1069	1065	<i>cis</i> -Sabinen hidrat	0,7	0,7
1089	1086	Terpinolen	3,0	0,9
1099	1098	<i>trans</i> -Sabinen hidrat	0,6	0,6
1116	1110	1-Okten-3-il-acetat	0,1	0,1
1123	1118	<i>cis-p</i> -Ment-2-en-1-ol	0,2	0,3
1141	1137	<i>cis</i> -Verbenol	-	0,2
1146	1140	<i>trans</i> -Verbenol	-	0,1
1159	1157	( <i>E</i> )-2-Nonen-1-al	-	0,1
1169	1166	<i>p</i> -Ment-1,5-dien-8-ol	-	tr
1179	1174	Terpinen-4-ol	2,5	3,3
1186	1179	<i>p</i> -Cimen-8-ol	0,1	-
1187	1183	Kripton	0,1	-
1192	1186	$\alpha$ -Terpineol	0,1	0,2
1197	1195	<i>cis</i> -Piperitol	tr	0,1
1210	1207	<i>trans</i> -Piperitol	0,1	0,1
1235	1232	Timol, metil etar	-	0,1
1425	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	0,7	0,1
1461	1452	$\alpha$ -Humulen	0,1	-
1489	1484	Germakren D	3,5	3,0
1499	1491	( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0,3	0,2
1504	1500	Biciklogermakren	0,5	0,4
1510	1505	( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0,1	0,1
1522	1513	$\gamma$ -Kadinen	0,1	tr
1563	1561	( <i>E</i> )-Nerolidol	0,1	-
1585	1574	Germakren D-4-ol	1,3	0,4

1648 1640 $\tau$ -Murolol	0,3	0,1
1650 1644 $\alpha$ -Murolol	0,1	-
1662 1652 $\alpha$ -Kadinol	0,4	0,2
<b>Ukupan % identifikovanih jedinjenja</b>	<b>99,9</b>	<b>100</b>
Broj identifikovanih komponenata	37	37
Monoterpeni	91,8	94,6
Ugljovodonični	87,5	89,0
Oksigenovani	4,3	5,6
Seskviterpeni	7,8	5,0
Ugljovodonični	5,6	4,3
Oksigenovani	2,2	0,7
Ostali	0,3	0,4

Poređenjem hemijskog sastava etarskih ulja izolovanih iz nadzemnih delova biljne vrste *Chaerophyllum aureum* L. sa područja Temske prikupljenih 2015. i 2018. godine može se zaključiti da se sastav etarskog ulja nije bitno promenio ni kvalitativno a ni u pogledu kvantitativnog sastava. Jedina značajna razlika se ogleda u sadržaju  $\beta$ -felandrena, koji je u uzorku koji je bran 2015. godine prisutan sa udelom od 8,8% dok u uzorku iz 2018. godine predstavlja drugu po zastupljenosti komponentu sa 19,7%.

#### **4.1.3. Hemijski sastav lako isparljivih komponenata i etarskih ulja biljne vrste *Chaerophyllum bulbosum* L.**

Hemijski sastav isparljivih sastojaka biljne vrste *C. bulbosum* dobijenih primenom statičke headspace metode je prikazan u Tabeli 13. Ugljovodonični monoterpeni predstavljaju dominantnu klasu svih ispitivanih uzoraka, pri čemu je (*E*)- $\beta$ -ocimen identifikovan kao glavna komponenta. Ugljovodonični monoterpeni čine 100% lako isparljivih komponenata dobijenih iz nadzemnih delova biljke sa (*E*)- $\beta$ -ocimenom koji predstavlja preko 90% sastava svih ispitivanih uzoraka. U uzorku korena, u kome je identifikovano 20 jedinjenja (99,9% od ukupnog sastava), najzastupljenija jedinjenja su takođe ugljovodonični monoterpeni (99,3%) sa (*E*)- $\beta$ -ocimenom (46,1%) kao glavnom komponentom, a potom slede limonen (14,9%),  $\gamma$ -terpinen (12,5%), *p*-cimen (11,1%) i  $\alpha$ -pinen (10,9%) kao komponente prisutne u značajnom procentu. Prisutni su i ugljovodonični seskviterpeni, ali sa sadržajem od samo 0,4%.

**Tabela 13.** Hemijski sastav lako isparljivih komponenata nadzemnog dela (HS<sub>N</sub>), cvasti (HS<sub>C</sub>), stabljike (HS<sub>S</sub>) i korena (HS<sub>K</sub>) biljne vrste *Chaerophyllum bulbosum* L.

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)			
			HS <sub>N</sub>	HS <sub>C</sub>	HS <sub>S</sub>	HS <sub>K</sub>
928	924	$\alpha$ -Tujen	-	tr	-	0,1
934	932	$\alpha$ -Pinen	0,3	0,3	0,3	<b>10,9</b>
950	946	Kamfen	-	-	-	0,1
974	969	Sabinen	-	tr	-	0,7
978	974	$\beta$ -Pinen	0,4	1,8	-	0,2
991	988	Mircen	0,1	0,1	0,2	1,0
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	-	-	-	0,2
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	-	-	-	tr
1014	1014	$\alpha$ -Terpinen	-	-	-	0,1
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	0,6	0,4	2,2	<b>11,1</b>
1031	1024	Limonen	0,3	0,1	1,1	<b>14,9</b>
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,4	0,3	0,4	0,9
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	<b>96,1</b>	<b>95,6</b>	<b>93,4</b>	<b>46,1</b>
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	1,8	1,4	2,4	<b>12,5</b>
1086	1086	<i>p</i> -Cimenen	-	-	-	0,7
1141	1137	( <i>E</i> )-Epoksi-ocimen	-	tr	-	-
1293	1289	Timol	-	-	-	tr
1422	1413	$\beta$ -Funebren	-	-	-	0,1
1452	1440	$\beta$ -Barbaten	-	-	-	0,1
1463	1449	Amorfa-4,11-dien	-	-	-	0,1
1512	1505	$\beta$ -Bisabolen	-	-	-	0,1
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			100	100	100	99,9
Broj identifikovanih komponenata			8	11	7	20
Monoterpeni			100	100	100	99,3
Ugljovodonični			100	100	100	99,3
Oksigenovani			-	-	-	-
Seskviterpeni			-	-	-	0,4
Ugljovodonični			-	-	-	0,4
Oksigenovani			-	-	-	-
Ostali			-	-	-	0,2

Hemijski sastav etarskih ulja dobijenih iz različitih delova biljne vrste *Chaerophyllum bulbosum* L. su prikazani u Tabeli 14. Analizirajući prikazane podatke uzoraka etarskih ulja može se uočiti slična pravilnost sa aspekta kvalitativne i kvantitativne raspodele klasa jedinjenja kao i kod headspace analize uzoraka.

**Tabela 14.** Hemijski sastav etarskih ulja nadzemnog dela ( $E_N$ ), cvasti ( $E_C$ ), stabljike ( $E_S$ ) i korena ( $E_K$ ) biljne vrste *Chaerophyllum bulbosum* L.

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)			
			$E_N$	$E_C$	$E_S$	$E_K$
934	932	$\alpha$ -Pinen	0,4	0,2	0,7	2,0
974	969	Sabinen	tr	-	tr	0,9
978	974	$\beta$ -Pinen	0,3	1,0	-	0,2
991	988	Mircen	0,2	0,1	0,3	0,9
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	-	-	-	0,5
1014	1014	$\alpha$ -Terpinen	-	-	-	0,1
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	0,8	0,1	1,2	3,3
1031	1024	Limonen	0,3	0,1	0,4	<b>15,2</b>
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	1,5	0,8	1,6	1,0
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	<b>91,5</b>	<b>94,6</b>	<b>87,9</b>	<b>38,5</b>
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	4,1	1,8	5,8	<b>11,7</b>
1091	1089	<i>p</i> -Cimenen	0,1	-	0,3	0,7
1121	1118	<i>cis-p</i> -Ment-2-en-1-ol	-	-	-	0,6
1141	1137	( <i>E</i> )-Epoksi-ocimen	-	-	-	1,6
1158	1157	( <i>E</i> )-2-Nonen-1-al	-	-	-	0,4
1176	1174	Terpinen-4-ol	-	-	-	0,3
1186	1184	Dill etar	-	-	-	0,1
1187	1183	Kripton	-	-	-	0,1
1192	1186	$\alpha$ -Terpineol	-	-	-	tr
1196	1195	<i>cis</i> -Piperitol	-	-	-	0,1
1198	1195	Metil čavikol	-	-	-	0,2
1208	1207	<i>trans</i> -Piperitol	-	-	-	0,5
1220	1215	<i>trans</i> -Karveol	-	-	-	tr
1229	1232	Timol, metil etar	-	-	-	0,2
1235	1232*	Izotimol, metil etar	-	-	-	0,7
1256	1249	Piperiton	-	-	-	tr
1261	1260	( <i>E</i> )-2-Decenal	-	-	-	0,2
1287	1287	Bornil acetat	-	-	-	0,4
1291	1289	Timol	-	-	-	tr
1316	1315	( <i>E,E</i> )-2,4-Dekadienal	-	-	-	tr
1358	1356	Eugenol	-	-	-	tr
1380	1374	$\alpha$ -Kopaen	-	-	-	tr
1382	1380	Daucen	-	-	-	tr
1402	1396	$\alpha$ -Čamipinen	-	-	-	0,2
1415	1407	$\alpha$ -Barbaten	-	-	-	tr
1422	1413	$\beta$ -Funebren	-	-	-	2,3
1426	1419	$\beta$ -Cedren	-	-	-	0,5
1436	1429	<i>cis</i> -Tujopsen	-	-	-	0,1
1441	1436	Izobazanen	-	-	-	tr
1444	1440	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Farnezen	-	-	-	tr
1452	1440	$\beta$ -Barbaten	-	-	-	1,2
1459	1454	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	-	0,2	-	0,5
1463	1456*	Amorfa-4,11-dien	-	-	-	1,5
1483	1476	$\beta$ -Čamigren	-	-	-	0,5

1489	1484	Germakren D	0,1	0,3	-	-
1496	1493	$\alpha$ -Zingiberen	-	-	-	tr
1499	1498	$\beta$ -Alasken	-	-	-	0,4
1504	1500	Biciklogermakren	0,2	0,5	-	-
1505	1501	Epizonaren	-	-	-	0,1
1513	1505	$\beta$ -Bisabolen	-	-	-	1,5
1516	1512	$\alpha$ -Alasken	-	-	-	0,5
1520	1517	Miristicin	-	-	-	5,1
1534	1530	Dauka-4(11),8-dien	-	-	-	0,3
1537	1532	$\gamma$ -Kuprenen	-	-	-	0,2
1556	1555	Elemicin	-	-	-	0,2
1561	1556	<i>trans</i> -Dauka-4(11),7-dien	-	-	-	tr
1566	1561	( <i>E</i> )-Nerolidol	-	-	-	tr
1587	1577	Spatulenol	-	-	-	tr
1596	1589	<i>allo</i> -Cedrol	-	-	-	0,2
1608	1600	Cedrol	-	-	-	0,5
2038	2035	( <i>Z</i> )-Falkarinol	-	-	-	1,9
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			99,6	99,7	98,2	98,3
Broj identifikovanih komponenata			12	12	9	59
Monoterpeni			99,3	98,7	98,2	77,6
Ugljovodonični			99,3	98,7	98,2	74,5
Oksigenovani			-	-	-	3,1
Seskviterpeni			0,3	1,0	-	10,6
Ugljovodonični			0,3	1,0	-	9,8
Oksigenovani			-	-	-	0,8
Ostali			-	-	-	10,1

Etarska ulja dobijena iz nadzemnih delova biljke se sastoje od preko 98% ugljovodoničnih monoterpena sa (*E*)- $\beta$ -ocimenom kao glavnom komponentom. Iako je u svim uzorcima dominantna komponenta (*E*)- $\beta$ -ocimen, dve osnovne karakteristike razlikuju etarsko ulje dobijeno iz korena od etarskih ulja dobijenih iz nadzemnih delova i to: broj identifikovanih komponenti (59 u korenu, 9 u stablu sa listovima i 12 u cvetu i celokupnom nadzemnom delu) i prisustvo oksigenovanih mono- i seskviterpena u uzorku korena koji nisu detektovani čak ni u tragovima u nadzemnim delovima biljke. U etarskom ulju korena (*E*)- $\beta$ -ocimen je bio prisutan sa udelom od 38,5%, zatim limonen (15,2%) i  $\gamma$ -terpinen (11,7%), za razliku od etarskih ulja iz nadzemnih delova u kojima (*E*)- $\beta$ -ocimen čini 94,6% cvasti, 87,9% stabljike i 91,5% celokupnog sadržaja ulja dobijenog iz nadzemnog dela.

**Tabela 15.** Uporedni hemijski sastav lako isparljivih komponenata nadzemnih delova biljne vrste *Chaerophyllum bulbosum* L. prikupljenih različitih godina na istoj lokaciji (Vlasina)

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)	
			HS <sub>2013</sub>	HS <sub>2018</sub>
934	932	$\alpha$ -Pinen	0,2	0,3
974	969	Sabinen	tr	-
978	974	$\beta$ -Pinen	0,9	0,4
991	988	Mircen	0,2	0,1
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	1,1	0,6
1031	1024	Limonen	0,3	0,3
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,5	0,4
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	<b>95,9</b>	<b>96,1</b>
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	0,9	1,8
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			100	100
Broj identifikovanih komponenata				
Monoterpeni			100	100
Ugljovodonični			100	100
Oksigenovani			-	-
Seskviterpeni			-	-
Ugljovodonični			-	-
Oksigenovani			-	-
Ostali			-	-

Uvidom u rezultate o hemijskom sastavu lako isparljivih komponenata biljne vrste *C. bulbosum* L., prikupljenog sa iste lokacije ali različitih godina (vremenski period od 5 godina između branja), dolazimo do zaključka da je sastav gotovo identičan, kako po pitanju broja identifikovanih komponenti tako i u pogledu procentualnog sastava istih (Tabela 15).



**Tabela 16.** Uporedni hemijski sastav etarskih ulja nadzemnih delova biljne vrste *Chaerophyllum bulbosum* L. prikupljenih različitih godina na istoj lokaciji (Vlasina)

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)	
			E <sub>2013</sub>	E <sub>2018</sub>
934	932	$\alpha$ -Pinen	tr	0,4
974	969	Sabinen	0,1	tr
978	974	$\beta$ -Pinen	0,2	0,3
991	988	Mircen	0,3	0,2
1014	1014	$\alpha$ -Felandren	tr	-
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	0,4	0,8
1031	1024	Limonen	0,4	0,3
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,7	1,6
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	<b>90,4</b>	<b>91,5</b>
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	3,3	4,1
1086	1086	Terpinolen	2,8	-
1091	1089	<i>p</i> -Ciminen	-	0,1
1459	1454	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	0,3	-
1489	1484	Germakren D	0,5	0,1
1504	1500	Biciklogermakren	0,3	0,2
1527	1521	$\beta$ -Seskvifelandren	0,3	-
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			100	99,6
Broj identifikovanih komponenata			15	12
Monoterpeni			98,6	99,3
Ugljovodonični			98,6	99,3
Oksigenovani			-	-
Seskviterpeni			1,4	0,3
Ugljovodonični			1,4	-
Oksigenovani			-	-
Ostali			-	-

Rezultati analize etarskih ulja izolovanih iz *C. bulbosum* se u potpunosti slažu sa rezultatima dobijenim headspace analizom tj. i kvalitativni i kvantitativni sastav etarskih ulja ove biljne vrste je ostao gotovo nepromenjen. Ovo je jako bitno sa aspekta izolovanja komponenti od interesa.

#### **4.1.4. Hemijski sastav lako isparljivih komponenata i etarskih ulja biljne vrste *Chaerophyllum coloratum* L.**

Hemijski sastav headspace analize lako isparljivih komponenata i etarskih ulja izolovanih iz biljne vrste *Chaerophyllum coloratum* L. je prikazan u Tabelama 17 i 18.

**Tabela 17.** Hemijski sastav lako isparljivih komponenata nadzemnog dela (HS<sub>N</sub>), cvasti (HS<sub>C</sub>), ploda (HS<sub>P</sub>), stabljike (HS<sub>S</sub>) i korena (HS<sub>K</sub>) biljne vrste *Chaerophyllum coloratum* L.

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)				
			HS <sub>C</sub>	HS <sub>S</sub>	HS <sub>K</sub>	HS <sub>P</sub>	HS <sub>N</sub>
804	801	<i>n</i> -Heksanal	-	-	0,2	-	-
852	850	( <i>Z</i> )-3-Heksenol	-	0,1	-	-	0,1
901	901	<i>n</i> -Heptanal	-	-	0,1	-	-
926	924	$\alpha$ -Tujen	0,1	-	0,7	tr	-
934	932	$\alpha$ -Pinen	3,2	4,9	<b>12,7</b>	2,0	3,0
947	946	Kamfen	tr	tr	0,1	-	tr
974	969	Sabinen	0,4	0,1	0,6	0,2	tr
978	974	$\beta$ -Pinen	12,2	1,7	<b>38,1</b>	4,7	6,2
991	988	Myrcen	1,2	1,5	0,1	0,9	1,6
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	-	-	0,4	tr	tr
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	0,3	0,2	-	0,1	0,1
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	0,4	0,9	<b>18,8</b>	0,8	1,0
1031	1025	$\beta$ -Felandren	9,5	6,5	2,8	2,1	4,2
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	<b>43,3</b>	<b>69,3</b>	7,1	<b>46,7</b>	<b>51,7</b>
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	<b>26,4</b>	<b>10,4</b>	0,6	<b>38,1</b>	<b>27,2</b>
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	1,0	0,9	<b>14,2</b>	2,2	1,1
1089	1086	Terpinolen	1,7	1,5	2,9	1,3	1,0
1128	1128	<i>allo</i> -Ocimen	tr	0,5	-	-	0,5
1131	1128	( <i>Z</i> )-Epoksi-ocimen	tr	0,5	0,1	tr	0,3
1141	1137	( <i>E</i> )-Epoksi-ocimen	-	-	-	-	tr
1235	1232	Timol, metil etar	-	-	0,3	-	-
1425	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	-	0,2	-	-	0,1
1459	1454	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	0,1	-	-	1,0	1,4
1489	1484	Germakren D	-	tr	-	tr	0,1
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			96,8	94,8	98,5	90,4	95,6
Broj identifikovanih komponenti			16	17	17	16	20
Monoterpeni			16,0	0,3	10,5	1,0	0,4
Ugljovodonični			15,9	0,3	10,5	-	0,4
Oksigenovani			0,1	-	-	1,0	-
Seskviterpeni			73,5	75,6	73,8	24,5	91,1
Ugljovodonični			58,4	68,1	60,7	23,0	50,4
Oksigenovani			15,1	7,5	13,1	1,5	40,7
Diterpeni			0,2	0,1	0,2	-	0,1
Ostali			7,1	18,8	14,0	64,6	4,0

U svim analiziranim uzorcima, najdominantnije komponente pripadaju klasi ugljovodoničnih monoterpena koji predstavljaju preko 97% identifikovanih isparljivih sastojaka. (*Z*)- $\beta$ -Ocimen i (*E*)- $\beta$ -ocimen kao glavne komponente u uzorcima nadzemnih delova biljke, zajedno čine preko 70% ukupnih isparljivih sastojaka.  $\beta$ -Pinen (38,1%), praćen *p*-cimenom (18,8%),  $\gamma$ -terpinenom (14,2%) i  $\alpha$ -pinenom (12,7%) zajedno čine preko 83% lako isparljivih jedinjenja prisutnih u uzorku korena.

Rezultati analize hemijskog sastava etarskih ulja dobijenih iz različitih delova biljne vrste *Chaerophyllum coloratum* L. su prikazani u Tabeli 18.

**Tabela 18.** Hemijski sastav etarskih ulja nadzemnog dela (E<sub>N</sub>), cvasti (E<sub>C</sub>), stabljike (E<sub>S</sub>), ploda (E<sub>P</sub>) i korena (E<sub>K</sub>) biljne vrste *Chaerophyllum coloratum* L.

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)				
			E <sub>N</sub>	E <sub>C</sub>	E <sub>S</sub>	E <sub>P</sub>	E <sub>K</sub>
926	924	$\alpha$ -Tujen	0,1	0,1	tr	0,1	-
934	932	$\alpha$ -Pinen	2,3	2,0	2,6	2,2	1,5
947	946	Kamfen	tr	tr	tr	0,1	-
974	969	Sabinen	0,3	0,2	0,1	0,4	0,2
978	974	$\beta$ -Pinen	5,4	5,9	1,7	7,7	6,8
991	988	Mircen	1,4	1,6	1,4	1,5	0,3
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	-	-	-	-	1,1
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	0,4	0,5	0,5	0,5	tr
1008	1008	$\delta$ -3-Karen	-	-	tr	tr	tr
1014	1014	$\alpha$ -Terpinen	tr	tr	tr	tr	tr
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	0,3	0,3	0,6	0,4	6,1
1031	1025	$\beta$ -Felandren	7,7	11,0	10,5	9,7	3,9
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	<b>45,4</b>	<b>46,3</b>	<b>47,6</b>	<b>44,9</b>	<b>14,0</b>
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	<b>16,8</b>	<b>22,2</b>	<b>20,6</b>	<b>21,3</b>	<b>3,7</b>
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	1,4	1,1	1,7	1,7	11,9
1089	1086	Terpinolen	3,3	4,2	4,0	2,6	4,1
1094	1095	6-Kamfenon	-	-	-	-	0,1
1099	1095	Linalol	-	-	-	-	0,2
1103	1100	<i>n</i> -Nonanal	tr	tr	-	-	0,2
1120	1118	<i>cis-p</i> -Ment-2-en-1-ol	-	-	-	-	0,1
1128	1128	<i>allo</i> -Ocimen	0,4	0,4	0,5	0,4	-
1131	1128	( <i>Z</i> )-Epoksi-ocimen	0,1	0,1	0,2	0,1	-
1141	1137	( <i>E</i> )-Epoksi-ocimen	tr	tr	0,1	-	-
1144	1138*	Epoksiterpinolen	-	-	-	-	0,4
1158	1157	( <i>2E</i> )-Nonen-1-al	-	-	-	-	0,7
1166	1166	<i>p</i> -Ment-1,5-dien-8-ol	-	-	-	-	0,3
1176	1174	Terpinen-4-ol	-	tr	0,1	-	0,5
1184	1179	<i>p</i> -Cimen-8-ol	-	-	-	-	0,3
1185	1183	Kripton	-	tr	0,1	-	-
1192	1186	$\alpha$ -Terpineol	-	-	-	0,1	0,4
1129	1232	Timol, metil etar	-	-	-	-	0,5
1235	1244*	Izotimol, metil etar	-	-	-	-	2,2
1261	1260	( <i>E</i> )-2-Decenal	-	-	-	-	1,1
1285	1262*	Izotimol	-	-	-	-	0,3
1291	1289	Timol	-	-	-	-	1,5
1316	1315	( <i>E, E</i> )-2,4-Dekadienal	-	-	-	-	0,3
1380	1374	$\alpha$ -Kopaen	0,1	-	0,1	0,1	-
1382	1399*	2,5-Dimetoksicimen	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2
1394	1387	$\beta$ -Kubeben	-	-	0,1	-	-
1425	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	0,8	0,8	1,2	0,5	-
1426	1424	2,5-Dimetoksi- <i>p</i> -cimen	-	-	-	-	0,5

1434	1430	$\beta$ -Kopaen	-	-	tr	-	-
1459	1454	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	11,1	1,0	0,3	3,2	0,2
1489	1484	Germakren D	1,7	1,0	1,8	1,8	0,4
1504	1500	Biciklogermakren	0,3	0,4	0,7	0,2	0,3
1510	1505	( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0,1	0,1	0,1	0,1	-
1513	1505	$\beta$ -Bisabolen	-	-	-	-	0,2
1520	1517	Miristicin	-	-	-	-	0,2
1527	1521	$\beta$ -Seskvifelandren	-	-	-	-	0,2
1529	1522	$\delta$ -Kadinen	0,1	tr	0,1	-	-
1536	1529	( <i>E</i> )- $\gamma$ -Bisabolen	-	tr	-	-	1,9
1566	1561	( <i>E</i> )-Nerolidol	-	tr	-	-	-
1573	1565	( <i>Z</i> )-3-Heksenil benzoat	-	-	0,1	-	-
1587	1577	Spatulenol	-	0,1	0,2	-	-
1590	1582	Kariofilen oksid	-	-	0,2	-	-
1640	1636	Gosonorol	-	-	-	-	0,2
1683	1677	Apiol	-	-	-	-	1,7
1765	1759	Benzil benzoat	-	.	.	-	0,6
1662	1652	$\alpha$ -Kadinol	2,7	0,4	1,1	-	-
2038	2035	( <i>Z</i> )-Falkarinol	-	-	-	-	<b>24,7</b>
2100	2100	<i>n</i> -Heneikozan	0,1	-	-	-	-
2106	2106*	Fitol	0,4	12,4	6,4	-	-
2703	2700	<i>n</i> -Heptakozan	-	-	0,1	-	-
2903	2900	<i>n</i> -Nonakozan	-	-	0,8	-	-
<b>Ukupan % identifikovanih jedinjenja</b>			<b>96,8</b>	<b>94,8</b>	<b>98,5</b>	<b>90,4</b>	<b>95,6</b>
Broj identifikovanih komponenata			29	32	37	25	43
Monoterpeni			16,0	0,3	10,5	1,0	0,4
Ugljovodonični			15,9	0,3	10,5	-	0,4
Oksigenovani			0,1	-	-	1,0	-
Seskviterpeni			73,5	75,6	73,8	24,5	91,1
Ugljovodonični			58,4	68,1	60,7	23,0	50,4
Oksigenovani			15,1	7,5	13,1	1,5	40,7
Diterpeni			0,2	0,1	0,2	-	0,1
Ostali			7,1	18,8	14,0	64,6	4,0

Rezultati pokazuju da se sastav etarskog ulja dobijenog iz nadzemnih delova biljke znatno razlikuje od sastava etarskog ulja izolovanog iz korena a da su sa druge strane razlike između hemijskog sastava etarskih ulja dobijenih iz različitih delova nadzemnog dela biljke zanemarljive. U etarskim uljima nadzemnih delova biljke kao dve najzastupljenije komponente su identifikovani stereohemijski izomeri ocimena ((*Z*)- $\beta$ -ocimen i (*E*)- $\beta$ -ocimen) koji zajedno čine preko 60% ukupnog sastava etarskih ulja. Nasuprot tome, analizom hemijskog sastava etarskog ulja korena, može se uočiti da glavna komponenta (*Z*)-falkarinol (prisutan u procentnom sadržaju od 24,7%), nije identifikovana u nadzemnim delovima biljke čak ni u tragovima. U svim ispitivanim uzorcima ugljovodonični monoterpeni predstavljaju dominantnu klasu jedinjenja, ali u nadzemnim delovima biljke je taj procenat znatno veći (ceo

nadzemni deo 85,2%; cvast 95,8%; stablo sa listovima 91,8% i plod 93,5%) u odnosu na koren (52,5%). Etarska ulja dobijena iz nadzemnih delova biljke se sastoje od ugljovodoničnih mono- i seskviterpena dok su oksigenovani terpeni kao i ostale klase jedinjenja u ovim uzorcima prisutni u zanemarljivom procentu (<1%). Sa druge strane, ukoliko pogledamo hemijski sastav etarskog ulja korena, vidimo da je u ovom uzorku najdominantnija komponenta (Z)-falkarinol koji pripada klasi poliacetilena.

#### 4.1.5. Hemijski sastav lako isparljivih komponenata i etarskih ulja biljne vrste *Chaerophyllum hirsutum* L.

Hemijski sastav headspace analize uzoraka i etarskih ulja izolovanih iz različitih delova biljne vrste *Chaerophyllum hirsutum* L. koji je prikupljen sa područja Perućac, Bajina Bašta 2015.godine u fazi cvetanja je prikazan u Tabelama 19 i 20.

**Tabela 19.** Hemijski sastav lako isparljivih komponenata uzoraka cvasti (HS<sub>C</sub>), stabljike (HS<sub>S</sub>) i korena (HS<sub>K</sub>) biljne vrste *Chaerophyllum hirsutum* L.

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)		
			HS <sub>K</sub>	HS <sub>S</sub>	HS <sub>C</sub>
927	924	$\alpha$ -Tujen	2,0	0,3	0,4
934	932	$\alpha$ -Pinen	5,4	4,3	5,0
949	946	Kamfen	0,1	1,0	0,8
974	969	Sabinen	1,0	<b>22,1</b>	7,3
978	974	$\beta$ -Pinen	7,0	1,8	8,6
992	988	Mircen	0,5	5,6	<b>10,9</b>
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	<b>20,2</b>	2,1	1,5
1012	1008	$\delta$ -3-Karen	-	-	tr
1018	1014	$\alpha$ -Terpinen	0,1	-	0,2
1026	1020	<i>p</i> -Cimen	<b>19,7</b>	4,6	4,4
1031	1024	Limonen	-	7,0	4,4
1032	1025	$\beta$ -Felandren	<b>28,3</b>	3,0	2,0
1040	1032	(Z)- $\beta$ -Ocimen	-	0,3	1,7
1050	1044	(E)- $\beta$ -Ocimen	-	0,1	0,1
1062	1054	$\gamma$ -Terpinen	13,4	3,3	<b>19,9</b>
1069	1065	<i>cis</i> -Sabinen hidrat	-	-	0,1
1087	1083	Fenhon	-	6,9	1,6
1090	1086	Terpinolen	0,8	-	-
1091	1089	<i>p</i> -Ciminen	0,7	-	-
1115	1114	<i>endo</i> -Fenhol	-	8,1	0,7
1118	1118	<i>egzo</i> -Fenhol	-	0,2	tr
1223	1218	<i>endo</i> -Fenhil acetat	-	<b>15,9</b>	<b>28,6</b>
1234	1229	<i>egzo</i> -Fenhil acetat	-	-	0,1

1236	1232	Timol, metil etar	tr	-	-
1238	1244*	Izotimol, metil etar	0,1	-	-
1293	1292*	Izobornil acetat	-	0,1	0,4
1381	1374	$\alpha$ -Kopaen	-	0,1	-
1396	1389	$\beta$ -Elemen	-	0,1	-
1425	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	-	1,8	-
1426	1419	$\beta$ -Cedren	-	2,0	-
1427	1421	$\beta$ -Duprezianen	-	2,1	-
1459	1454	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	-	0,2	-
1461	1452	$\alpha$ -Humulen	-	0,2	0,1
1481	1474	10- <i>epi</i> - $\beta$ -Akoradien	-	0,5	0,1
1484	1481	$\gamma$ -Kurkumen	-	0,1	-
1489	1484	Germakren D	-	0,9	-
1499	1493	$\alpha$ -Zingiberen	-	0,4	-
1504	1500	Biciklogermakren	-	0,3	-
1529	1521	$\beta$ -Seskvifelandren	-	0,1	-
1702	1697	Akorenon B	-	2,0	-
<b>Ukupan % identifikovanih jedinjenja</b>			<b>99,3</b>	<b>97,5</b>	<b>98,9</b>
Broj identifikovanih komponenata			15	32	24
Monoterpeni			99,2	86,7	98,7
Ugljovodonični			99,2	55,5	67,2
Oksigenovani			-	31,2	31,5
Seskviterpeni			-	10,8	0,2
Ugljovodonični			-	8,8	0,2
Oksigenovani			-	2,0	-
Ostali			0,1	-	-

Rezultati analize hemijskog sastava lako isparljivih komponenti uzoraka biljne vrste *Chaerophyllum hirsutum* L. su prikazani u Tabeli 19. U uzorcima korena, stabljike i cvastima je identifikovano ukupno 15, 32 i 24 komponente, respektivno; što predstavlja 99,3%, 97,5% i 98,9% ukupno identifikovanih lako isparljivih sastojaka. U svim uzorcima monoterpeni su bili dominantna klasa jedinjenja, ali su glavne komponente bile različite. Od svih ispitivanih uzoraka, koren je imao najveći sadržaj ugljovodoničnih monoterpena, koji čine 99,2% uzorka, gde je kao glavna komponenta identifikovan  $\beta$ -felandren sa sadržajem od 28,3%. Sabinen (22,1%) je glavna komponenta u uzorku stabla sa listovima, praćen *endo*-fenhil acetatom (15,9%) i *endo*-fenholom (8,1%). Što se tiče uzorka cvasti, *endo*-fenhil acetat (28,6%),  $\gamma$ -terpinen (19,9%) i mircen (10,9%) zajedno čine preko 50% isparljivih sastojaka cvasti.

**Tabela 20.** Hemijski sastav etarskih ulja cvasti (E<sub>C</sub>), stabljike (E<sub>S</sub>) i korena (E<sub>K</sub>) biljne vrste *Chaerophyllum hirsutum* L.

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)		
			E <sub>K</sub>	E <sub>S</sub>	E <sub>C</sub>
927	924	α-Tujen	tr	tr	tr
934	932	α-Pinen	-	0,2	0,5
949	946	Kamfen	-	tr	0,1
974	969	Sabinen	0,4	3,4	1,1
978	974	β-Pinen	0,6	0,3	2,0
992	988	Mircen	0,2	0,9	2,0
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	tr	-	0,1
1006	1002	α-Felandren	3,0	0,5	0,7
1012	1008	δ-3-Karen	tr	tr	tr
1018	1014	α-Terpinen	tr	tr	tr
1026	1020	<i>p</i> -Cimen	2,4	0,6	1,0
1031	1024	Limonen	-	-	1,2
1032	1025	β-Felandren	5,2	0,5	1,0
1033	1026	1,8-Cineol	-	tr	0,1
1040	1032	( <i>Z</i> )-β-Ocimen	4,7	0,1	0,8
1050	1044	( <i>E</i> )-β-Ocimen	2,5	0,1	0,1
1062	1054	γ-Terpinen	<b>15,8</b>	1,5	6,4
1069	1065	<i>cis</i> -Sabinen hidrat	0,2	tr	0,2
1087	1083	Fenčon	-	0,6	0,6
1090	1086	Terpinolen	0,5	-	0,7
1091	1089	<i>p</i> -Cimenen	0,5	-	-
1098	1095	Linalol	-	-	0,1
1099	1098	<i>trans</i> -Sabinen hidrat	0,2	tr	-
1115	1114	<i>endo</i> -Fenhol	tr	0,4	0,5
1118	1118	<i>egzo</i> -Fenhol	-	tr	tr
1123	1118	<i>cis-p</i> -Ment-2-en-1-ol	0,3	-	-
1030	1028	<i>allo</i> -Ocimen	tr	-	tr
1141	1136	<i>trans-p</i> -Ment-2-en-1-ol	0,5	-	-
1045	1041	Kamfor	-	-	0,1
1060	1057	( <i>E</i> )-2-Nonen-1-al	0,4	-	tr
1181	1174	Terpinen-4-ol	2,8	0,2	0,1
1187	1179	<i>p</i> -Cimen-8-ol	0,2	-	-
1193	1186	α-Terpineol	0,6	-	0,2
1198	1195	<i>cis</i> -Piperitol	tr	-	-
1210	1207	<i>trans</i> -Piperitol	0,2	-	-
1223	1218	<i>endo</i> -Fenhil acetat	3,4	<b>9,8</b>	<b>19,1</b>
1234	1229	<i>egzo</i> -Fenhil acetat	-	0,1	0,1
1236	1232	Timol, metil etar	2,7	tr	-
1238	1244*	Izotimol, metil etar	6,5	-	-
1246	1241	Karvakrol, metil etar	0,4	-	tr
1263	1260	( <i>E</i> )-2-Decenal	0,3	-	-
1291	1289	Timol	1,2	-	tr
1293	1292*	Izobornil acetat	tr	0,1	0,7
1296	1296*	Izotimol	2,0	0,1	0,2
1381	1374	α-Kopaen	tr	tr	0,1

Rezultati i diskusija

1385	1380	Daucen	0,4	-	tr
1388	1387	$\beta$ -Cubeben	0,9	tr	0,1
1392	1387	$\beta$ -Bourbonen	-	0,1	tr
1421	1413	$\beta$ -Funebren	tr	0,3	tr
1425	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	0,4	1,2	tr
1426	1419	$\beta$ -Cedren	-	1,0	1,4
1427	1421	$\beta$ -Duprezianen	-	1,2	1,0
1441	1432	<i>trans</i> - $\alpha$ -Bergamoten	2,2	0,1	0,1
1459	1454	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	0,8	0,8	0,6
1461	1452	$\alpha$ -Humulen	0,3	tr	0,3
1470	1469	$\beta$ -Akoradien	-	tr	tr
1476	1471	Dauka-5,8-dien	0,5	0,8	0,7
1481	1474	10-epi- $\beta$ -Akoradien	tr	0,5	0,4
1484	1481	$\gamma$ -Kurkumen	tr	0,1	0,1
1489	1484	Germakren D	2,2	1,2	1,4
1497	1491*	( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0,2	0,1	0,1
1499	1493	$\alpha$ -Zingiberen	0,3	0,7	0,4
1504	1500	Biciklogermakren	2,0	0,4	0,4
1507	1500	Izodaucen	0,8	-	0,1
1508	1505	( <i>E, E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	-	0,2	0,2
1513	1505	$\beta$ -Bisabolen	2,0	0,1	0,1
1521	1514	( <i>Z</i> )- $\gamma$ -Bisabolen	0,3	-	tr
1526	1517	Miristicin	0,2	-	-
1529	1521	$\beta$ -Seskvifelandren	0,5	0,4	0,3
1537	1528	<i>cis</i> -Kalamenen	-	0,1	0,1
1537	1529	( <i>E</i> )- $\gamma$ -Bisabolen	0,3	-	-
1566	1559	Germakren B	0,8	-	0,1
1583	1574	Germakren D-4-ol	0,5	0,4	0,6
1586	1577	Spatulenol	0,4	-	-
1592	1582	Kariofilen oksid	tr	0,1	tr
1611	1600	Cedrol	0,2	1,9	1,4
1618	1608	Humulen epoksid II	-	-	0,1
1648	1638	$\tau$ -Kadinol	0,3	-	-
1675	1671	<i>n</i> -Tetradekanol	0,2	-	-
1676	1672	5- <i>iso</i> -Cedranol	-	0,5	0,3
1678	1668	$\beta$ -Atlanton	-	0,4	tr
1688	1684	5- <i>neo</i> -Cedranol	0,8	6,0	4,1
1702	1697	Akorenon B	<b>14,2</b>	<b>57,0</b>	<b>44,6</b>
1880	1874	1-Heksadekanol	tr	-	-
2042	2035	( <i>Z</i> )-Falkarinol	7,9	-	-
2114	2106*	Fitol	tr	-	tr
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			97,3	95,0	98,8
Broj identifikovanih komponenata			68	53	67
Monoterpeni			44,6	19,3	39,4
Ugljovodonični			35,8	8,1	17,6
Oksigenovani			8,8	11,2	21,8
Seskviterpeni			31,1	75,6	59,1
Ugljovodonični			14,7	9,3	8,0
Oksigenovani			16,4	66,3	51,1
Ostali			21,6	0,1	0,3



Rezultati analize hemijskog sastava etarskih ulja iz različitih delova biljne vrste *C. hirsutum* L. su prikazani u Tabeli 20. Analiza sastava etarskih ulja izolovanih iz cvasti, stabljike i korena ukazuje da se hemijski sastav etarskog ulja prilično razlikuje u odnosu na to iz kog dela biljke je ulje izolovano. Etarsko ulje korena ima niži sadržaj seskviterpena (31,1%) u poređenju sa etarskim uljima dobijenih iz stabljike (75,6%) i cvasti (59,1%). Ukoliko pogledamo distribuciju ugljovodoničnih i oksigenovanih seskviterpena, u etarskom ulju korena obe klase su bile prisutne u uporedivim količinama (sa nešto većim sadržajem oksigenovanih seskviterpena), dok u etarskom ulju cvasti i stabla preovlađuju oksigenovani seskviterpeni u odnosu na ugljovodonične seskviterpene. Sa druge strane, ukoliko posmatramo monoterpe, u njihovom slučaju je prisutna obrnuta distribucija. U cvastima i stablu, ugljovodonični i oksigenovani monoterpeni bili su prisutni u uporedivim količinama, dok su u etarskom ulju korena ugljovodonični monoterpeni bili zastupljeniji u odnosu na oksigenovane monoterpe. U etarskom ulju izolovanom iz korena identifikovano je ukupno 68 jedinjenja, što čini 97,3% ukupnog sastava ulja. Ugljovodonični monoterpeni su dominantna klasa jedinjenja (46,8%) sa  $\gamma$ -terpinenom (15,8%) kao glavnom komponentom ulja. Drugu po zastupljenosti klasu jedinjenja prisutnu u etarskom ulju čine seskviterpeni, pri čemu su i ugljovodonični (14,7%) i oksigenovani (16,4%) zastupljeni sa sličnim sadržajem. U etarskom ulju korena je identifikovano prisustvo fenolnih jedinjenja (13,2%), dok su u etarskim uljima iz nadzemnih delova ova jedinjenja prisutna u zanemarljivim količinama (0,1% u stablu i 0,2% u cvastima). U etarskim uljima izolovanih iz stabla sa listovima i cvasti, u kojima je identifikovano 53 i 67 komponenata, glavnu klasu jedinjenja predstavljaju oksigenovani seskviterpeni sa akorenom B kao glavnom komponentom, koja predstavlja 57% stabla i 44,6% cvasti. Ovo jedinjenje je takođe prisutno u značajnoj količini i u etarskom ulju korena (14,2%). Akorenon B zajedno sa *endo*-fenhil acetatom čini preko 60% ulja dobijenih iz nadzemnih delova.

#### **4.1.6. Hemijski sastav lako isparljivih komponenata i etarskih ulja biljne vrste *Chaerophyllum temulum* L.**

Rezultati dobijeni ispitivanjem hemijskog sastava lako isparljivih komponenti i etarskih ulja dobijenih iz različitih delova biljne vrste *Chaerophyllum temulum* L. koji je prikupljan u dve fenofaze (fazi cvetanja i fazi plodonošenja) sa područja grada Niša (Gorica brdo), 2014. godine su prikazani u Tabelama 21 i 22.

**Tabela 21.** Hemijski sastav lako isparljivih komponenata cvasti (HS<sub>C</sub>), stabljike u fazi cvetanja (HS<sub>Sc</sub>), nadzemnog dela u fazi cvetanja (HS<sub>Nc</sub>), korena u fazi cvetanja (HS<sub>Kc</sub>), ploda (HS<sub>P</sub>), stabljike u fazi plodonošenja (HS<sub>Sp</sub>), nadzemnog dela u fazi plodonošenja (HS<sub>Np</sub>) i korena u fazi plodonošenja (HS<sub>Kp</sub>) biljne vrste *Chaerophyllum temulum* L.

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)							
			HS <sub>C</sub>	HS <sub>P</sub>	HS <sub>Sc</sub>	HS <sub>Sp</sub>	HS <sub>Kc</sub>	HS <sub>Kp</sub>	HS <sub>Nc</sub>	HS <sub>Np</sub>
801	801	<i>n</i> -Heksanal	0,3	0,1	0,3	0,1	0,6	tr	0,1	0,2
852	846	( <i>E</i> )-2-Heksanal	0,1	-	0,3	-	-	-	tr	-
852	850	( <i>Z</i> )-3-Heksenol	-	-	4,7	-	-	-	0,3	-
867	863	<i>n</i> -Heksanol	0,7	-	0,7	-	-	-	0,2	-
900	900	<i>n</i> -Nonan	-	-	-	-	0,1	-	-	-
901	901	<i>n</i> -Heptanal	0,3	0,2	0,1	-	0,4	tr	0,1	0,1
926	924	$\alpha$ -Tujen	0,2	-	0,1	-	0,3	tr	tr	-
934	932	$\alpha$ -Pinen	7,7	3,3	6,3	<b>17,7</b>	<b>75,1</b>	<b>18,6</b>	<b>10,4</b>	4,7
950	946	Kamfen	0,1	-	-	0,3	0,5	tr	0,1	-
974	969	Sabinen	0,6	0,2	0,5	0,9	0,1	tr	0,4	0,4
978	974	$\beta$ -Pinen	8,8	5,2	0,4	3,9	0,9	tr	2,8	1,1
988	981	6-Metil-5-hepten-2-on	0,4	-	-	-	-	-	0,3	-
991	988	Mircen	4,6	4,2	<b>18,1</b>	<b>15,9</b>	1,6	0,2	<b>9,9</b>	<b>15,6</b>
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	1,6	3,7	0,1	0,7	1,6	0,5	1,0	1,1
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	-	-	-	0,4	-	-	-	0,5
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	5,1	1,9	5,1	1,8	3,4	<b>29,1</b>	3,5	3,0
1031	1025	$\beta$ -Felandren	<b>31,7</b>	<b>25,1</b>	<b>30,7</b>	<b>26,4</b>	-	-	<b>30,2</b>	<b>37,7</b>
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,5	0,3	0,2	-	-	-	0,1	0,4
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	<b>16,1</b>	<b>21,1</b>	<b>11,1</b>	<b>21,0</b>	-	-	<b>11,5</b>	<b>25,0</b>
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	0,9	1,2	0,8	1,1	tr	0,9	0,3	1,4
1069	1063	<i>n</i> -Oktanol	0,1	-	-	-	0,1	tr	-	-
1099	1100	<i>n</i> -Undekan	-	-	2,8	-	6,6	0,2	4,4	-
1103	1100	<i>n</i> -Nonanal	0,2	-	-	-	-	-	-	-
1140	1137	<i>trans</i> -Limonen oksid	-	-	-	-	0,1	-	-	-
1143	1140	( <i>E</i> )-Miroksid	0,1	-	-	-	-	-	-	-
1159	1157	( <i>E</i> )-2-Nonen-1-al	-	-	-	-	0,1	-	-	-
1231	1232	Timol, metil etar	-	-	-	-	-	<b>15,3</b>	-	-
1236	1244*	Izotimol, metil etar	-	-	-	-	0,2	<b>33,5</b>	-	-
1245	1241	Karvakrol, metil etar	-	-	-	-	-	0,4	-	-
1294	1293	2-Undekanon	-	-	-	-	0,2	-	-	-
1380	1374	$\alpha$ -Kopaen	0,2	4,1	0,4	-	-	-	0,2	tr
1387	1380	Daucen	-	-	-	-	0,4	tr	-	-
1390	1387	$\beta$ -Burbonen	-	-	0,2	-	-	-	tr	0,3
1394	1387	$\beta$ -Kubeben	1,1	3,6	0,1	-	-	-	0,2	0,2
1425	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	0,3	-	1,4	0,4	-	-	0,9	0,9
1439	1432	<i>trans</i> - $\alpha$ -Bergamoten	-	0,7	-	-	0,1	-	-	-
1459	1454	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	2,9	3,8	1,5	-	0,4	tr	3,2	0,4
1461	1452	$\alpha$ -Humulen	1,8	2,1	3,6	2,7	-	-	4,1	2,7
1485	1479	<i>ar</i> -Kurkumen	0,6	2,9	-	-	0,1	-	-	-
1489	1484	Germakren D	1,4	-	8,9	1,5	-	-	5,7	1,5
1499	1491*	( <i>Z</i> , <i>E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	6,8	3,4	0,2	-	-	-	6,3	0,1

1500	1493	$\alpha$ -Zingiberen	1,4	1,0	-	-	-	-	0,7	0,1
1506	1500	$\alpha$ -Murolen	-	3,1	-	-	-	-	-	-
1510	1505	( <i>E, E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0,3	-	-	-	-	-	-	-
1513	1505	$\beta$ -Bisabolen	0,6	3,3	-	-	0,3	-	0,3	-
1529	1522	$\delta$ -Kadinen	-	1,0	-	-	-	-	-	-
1536	1529	( <i>E</i> )- $\gamma$ -Bisabolen	-	-	-	-	0,3	tr	-	-
Ukupan %identifikovanih jedinjenja			97,5	95,5	98,6	94,8	93,5	99,6	97,2	97,4
Broj identifikovanih komponenata			31	23	25	15	24	19	29	22
Monoterpeni			76,4	62,5	73,3	89,4	82,0	48,8	69,2	89,8
Ugljovodonični			76,3	62,5	73,3	89,4	81,9	48,8	69,2	89,8
Oksigenovani			0,1	-	-	-	0,1	-	-	-
Seskviterpeni			17,4	29,0	16,3	4,6	1,6	-	21,6	6,2
Ugljovodonični			17,4	29,0	16,3	4,6	1,6	-	21,6	6,2
Oksigenovani			-	-	-	-	-	-	-	-
Ostali			3,7	4,0	9,0	0,8	9,9	50,8	6,4	1,4

Lako isparljive komponente identifikovane u uzorcima različitih delova *Chaerophyllum temulum* su navedene u Tabeli 21. Rezultati ukazuju na to da sastav lako isparljivih komponenti zavisi pre svega od toga koji biljni organ je u pitanju, dok fenofaza nema izražen uticaj na hemijski sastav uzoraka. Najveća razlika se primećuje u poređenju fitohemijskog sastava korena i nadzemnih delova biljke. Opšti zaključak koji se može izvesti je da su uzorci u fazi cvetanja bogatiji što se tiče broja prisutnih lako isparljivih jedinjenja i da najveće razlike u sastavu pokazuju uzorci korena.

**Tabela 22.** Hemijski sastav etarskih ulja cvasti ( $E_C$ ), stabljike u fazi cvetanja ( $E_{Sc}$ ), nadzemnog dela u fazi cvetanja ( $E_{Nc}$ ), korena u fazi cvetanja ( $E_{Kc}$ ), ploda ( $E_P$ ), stabljike u fazi plodonošenja ( $E_{Sp}$ ), nadzemnog dela u fazi plodonošenja ( $E_{Np}$ ) i korena u fazi plodonošenja ( $E_{Kp}$ ) biljne vrste *Chaerophyllum temulum* L.

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)							
			$E_C$	$E_{Sc}$	$E_{Nc}$	$E_{Kc}$	$E_P$	$E_{Sp}$	$E_{Np}$	$E_{Kp}$
839	831	4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon	tr	0,1	tr	tr	tr	0,2	0,4	tr
852	850	( <i>Z</i> )-3-Heksenol	-	-	tr	-	-	-	-	-
901	901	<i>n</i> -Heptanal	tr	-	-	-	-	-	-	-
926	924	$\alpha$ -Tujen	tr	-	-	-	-	-	-	-
934	932	$\alpha$ -Pinen	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-
974	969	Sabinen	tr	-	tr	-	-	-	-	-
978	974	$\beta$ -Pinen	0,5	-	0,1	-	-	-	-	-
991	988	Mircen	0,5	-	1,0	-	-	-	-	-
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	0,5	-	0,3	tr	tr	-	-	-
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	0,2	-	0,1	-	-	-	-	-
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	0,1	-	tr	-	-	-	-	-
1031	1025	$\beta$ -Felandren	6,1	0,1	4,1	-	tr	-	-	-
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,5	-	0,2	-	-	-	-	-
1044	1036	Benzen acetaldehid	tr	-	tr	-	-	-	-	-

Rezultati i diskusija

1049	1044	(E)- $\beta$ -Ocimen	7,4	0,2	4,5	-	0,4	tr	-	-
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	0,5	-	0,4	-	-	-	-	-
1069	1063	<i>n</i> -Oktanol	tr	-	-	-	-	-	-	-
1089	1086	Terpinolen	tr	-	-	-	-	-	-	-
1091	1087	2-Nonanon	tr	-	-	-	-	-	-	-
1099	1095	Linalol	0,1	-	-	0,5	-	tr	-	0,4
1103	1100	<i>n</i> -Nonanal	0,5	-	0,2	tr	-	tr	-	-
1110	1110	1-Okten-3-il-acetat	-	-	-	-	0,4	-	-	-
1112	1112	3-Metil-3-butenil 3-metilbutanoat	0,1	-	-	-	-	-	-	-
1122	1120	3-Oktanol acetat	-	-	-	-	tr	-	-	-
1159	1157	(E)-2-Nonen-1-al	tr	-	tr	tr	tr	-	-	tr
1179	1174	Terpinen-4-ol	-	-	-	tr	-	-	-	0,1
1188	1183	Kripton	tr	-	-	0,1	-	tr	-	tr
1192	1186	$\alpha$ -Terpineol	tr	-	-	tr	-	-	-	tr
1204	1201	<i>n</i> -Dekanal	tr	-	-	-	-	tr	-	-
1235	1232	Timol, metil etar	tr	-	tr	0,6	0,1	0,2	-	0,8
1256	1249	Piperiton	-	-	-	0,5	-	-	-	0,7
1261	1260	(E)-2-Decenal	0,2	-	0,2	0,6	0,2	0,2	0,1	0,5
1291	1289	Timol	-	-	-	tr	-	-	-	0,1
1293	1293	2-Undekanon	-	-	-	tr	-	-	-	-
1316	1315	(E, E)-2,4-Dekadienal	tr	-	-	0,3	-	-	-	0,3
1344	1340	Piperitenon	-	-	-	0,9	-	-	-	1,0
1353	1345	$\alpha$ -Kubeben	0,1	-	tr	-	-	-	-	-
1380	1374	$\alpha$ -Kopaen	0,2	0,5	0,4	-	tr	0,5	0,2	-
1387	1380	Daucen	-	-	-	0,6	-	-	-	0,5
1390	1387	$\beta$ -Burbonen	tr	0,5	0,3	-	-	0,9	0,4	-
1394	1387	$\beta$ -Kubeben	2,0	0,2	1,2	-	1,1	0,3	0,7	-
1395	1389	$\beta$ -Elemen	-	0,1	-	-	-	-	-	-
1400	1392	(Z)-Jasmon	tr	0,1	tr	-	-	-	-	-
1408	1408	<i>n</i> -Dodekanal	tr	-	-	0,3	-	-	-	0,1
1425	1417	(E)-Kariofilen	0,8	3,4	2,0	-	0,6	3,0	1,6	-
1434	1430	$\beta$ -Kopaen	tr	0,3	0,2	-	-	0,4	0,2	-
1439	1432	<i>trans</i> - $\alpha$ -Bergamoten	0,2	0,1	0,1	0,6	0,2	-	0,1	0,6
1459	1454	(E)- $\beta$ -Farnezen	9,0	5,1	7,0	4,6	7,8	4,6	6,5	4,2
1461	1452	$\alpha$ -Humulen	3,1	<b>10,1</b>	6,0	-	4,2	8,1	6,9	-
1482	1478	$\gamma$ -Murolen	0,2	0,2	0,2	-	0,1	0,2	0,2	-
1485	1479	<i>ar</i> -Kurkumen	-	-	-	0,4	1,3	-	-	0,2
1489	1484	Germakren D	6,6	<b>38,4</b>	<b>20,1</b>	0,3	3,8	<b>32,5</b>	<b>19,7</b>	0,2
1499	1491*	(Z,E)- $\alpha$ -Farnezen	<b>23,4</b>	2,3	<b>12,4</b>	-	<b>13,4</b>	2,1	<b>8,8</b>	-
1500	1493	$\alpha$ -Zingiberen	3,0	2,0	3,9	1,4	8,6	1,4	5,7	2,0
1504	1500	Biciklogermakren	1,2	2,1	1,3	1,5	0,6	1,0	0,8	1,0
1505	1500	Izodaucen	-	-	-	1,1	-	-	-	1,0
1506	1500	$\alpha$ -Murolen	0,5	tr	0,4	-	0,5	0,8	0,7	-
1510	1505	(E,E)- $\alpha$ -Farnezen	3,2	0,4	1,6	-	1,6	0,4	1,0	-
1513	1505	$\beta$ -Bisabolen	1,3	0,9	1,1	1,8	1,8	0,8	1,7	2,0
1519	1514	(Z)- $\gamma$ -Bisabolen	-	-	-	tr	-	-	-	-
1522	1513	$\gamma$ -Kadinen	1,1	0,2	0,6	-	2,2	0,2	1,5	-
1527	1521	$\beta$ -Seskvifelandren	-	-	-	0,4	-	-	-	tr
1529	1522	$\delta$ -Kadinen	1,9	0,7	1,1	-	2,0	0,7	1,3	-
1536	1529	(E)- $\gamma$ -Bisabolen	0,4	0,5	0,5	9,3	0,5	0,4	0,5	9,0

Rezultati i diskusija

1539	1532	$\gamma$ -Kuprenen	0,1	0,2	0,2	tr	0,1	0,2	-	0,1
1543	1537	$\alpha$ -Kadinen	0,1	-	-	-	tr	-	-	-
1566	1561	( <i>E</i> )-Nerolidol	1,2	4,3	2,4	0,5	4,9	7,0	6,7	1,0
1573	1565	( <i>Z</i> )-3-Heksenil benzoat	-	0,2	-	-	-	-	-	-
1585	1574	Germakren D-4-ol	9,0	-	7,6	-	<b>27,6</b>	-	<b>18,8</b>	-
1587	1577	Spatulenol	tr	0,2	-	1,0	-	2,0	-	1,5
1590	1582	Kariofilen oksid	-	0,4	0,2	-	-	1,2	0,5	-
1617	1608	Humulen epoksid II	0,2	0,9	0,3	-	0,6	1,8	1,0	-
1648	1640	$\tau$ -Murolol	1,6	-	0,7	-	2,4	-	-	-
1652	1644	$\alpha$ -Murolol	0,3	0,2	0,2	-	0,6	0,3	-	-
1662	1652	$\alpha$ -Kadinol	2,7	0,4	1,1	-	4,0	0,5	1,6	-
1693	1687	Eudezma-4(15),7-dien-1- $\beta$ -ol	0,1	1,1	0,6	-	0,6	2,3	1,4	-
1696	1692	Akorenol	-	-	-	1,0	-	-	-	1,1
1722	1716	( <i>E</i> )-Nerolidil acetat	tr	-	-	-	-	-	-	-
1748	1740	Mint sulfid	1,4	1,2	1,3	-	1,3	0,8	0,9	-
1836	1830*	Neofitadien	-	0,2	0,2	-	-	tr	-	-
1843	1843*	6,10,14-trimetil-2-Pentadekanon	-	-	-	0,4	-	0,4	-	0,5
2029	2026	( <i>E,E</i> )-Geranil linalol	0,2	0,1	0,2	-	0,1	-	-	-
2038	2035	( <i>Z</i> )-Falkarinol	0,3	1,1	1,0	<b>61,7</b>	-	0,5	0,2	62,3
2100	2100	<i>n</i> -Heneikozan	0,1	-	-	-	-	-	-	-
2106	2106*	Fitol	0,4	<b>12,4</b>	6,4	-	-	<b>11,6</b>	0,5	-
2300	2300	<i>n</i> -Trikozan	0,4	0,1	0,4	-	-	0,2	0,1	-
2400	2400	<i>n</i> -Tetrakozan	0,1	-	-	-	-	-	-	-
2438	-	Račvasti alkan	0,7	0,2	0,6	-	0,2	0,4	0,3	-
2500	2500	<i>n</i> -Pentakozan	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-
2599	2600-	<i>n</i> -Heksakozan	1,3	1,4	1,6	-	0,5	1,5	1,0	-
2703	2700	<i>n</i> -Heptakozan	0,1	-	0,2	-	-	-	-	-
2800	2800	<i>n</i> -Oktakozan	0,1	0,1	0,1	-	-	tr	-	-
2903	2900	<i>n</i> -Nonakozan	0,8	1,7	1,4	-	1,3	2,7	2,5	-
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			96,8	94,8	98,5	90,4	95,6	92,3	94,5	91,2
Broj identifikovanih komponenata			74	43	60	34	41	44	34	30
Monoterpeni			16,0	0,3	10,5	2,0	0,4	-	-	2,2
Ugljovodonični			15,9	0,3	10,5	-	0,4	-	-	-
Oksigenovani			0,1	-	-	2,0	-	-	-	2,2
Seskviterpeni			73,5	75,6	73,8	24,5	91,1	73,6	88,5	24,4
Ugljovodonični			58,4	68,1	60,7	22,0	50,4	58,5	58,5	20,8
Oksigenovani			15,1	7,5	13,1	2,5	40,7	15,1	30,0	3,6
Diterpeni			0,6	12,5	6,6	-	0,1	11,6	0,5	-
Ostali			6,7	6,4	7,6	63,9	4,0	7,1	5,5	64,6

Jedinjenja koja su identifikovana u uzorcima etarskih ulja izolovanih iz različitih delova *C. temulum* L. su navedena u Tabeli 22. U svim uzorcima, osim u uzorcima korena, najdominantnije komponente su bili ugljovodonični seskviterpeni. Ukoliko uporedimo hemijski sastav etarskog ulja dobijenog iz cvasti sa etarskim uljem dobijenim iz ploda, osnovna razlika je da su u uzorku cvasti identifikovani monoterpeni, koji čine 16,0% etarskog ulja, dok je ista ta frakcija u uzorku ploda zastupljena u znatno manjem relativnom procentu

(0,4%). Na osnovu ove činjenice može se zaključiti da klasa monoterpenskih jedinjenja, ne samo kvantitativno već i kvalitativno razlikuje etarska ulja cvasti i plodova.

Ovi rezultati, kao i rezultati dobijeni ispitivanjem lako isparljivih sastojaka, pokazuju da hemijski sastav etarskog ulja ispitivane biljne vrste zavisi od toga iz kojih biljnih organa je etarsko ulje izolovano. Etarska ulja izolovana iz korena su se jasno razlikovala od etarskih ulja izolovanih iz nadzemnih delova biljke. (*Z*)-Falkarinol je glavna komponenta u etarskim uljima korena (61,7% u fazi cvetanja (E<sub>Kc</sub>) i 62,3% u fazi plodonošenja (E<sub>Kp</sub>)), dok je u etarskim uljima izolovanim iz nadzemnih delova biljke ovo jedinjenje pronađeno u relativno malim količinama. (*Z,E*)- $\alpha$ -Farnezen je identifikovan kao glavna komponenta etarskog ulja cvasti sa relativnim procentnim sadržajem od 23,4%, dok etarsko ulje ploda ima germakren D-4-ol (27,6%) kao glavnu komponentu praćenu (*Z,E*)- $\alpha$ -farnezenom (13,4%). Germakren D je najdominantnija komponenta etarskog ulja stabljike (38,4% u fazi cvetanja i 32,5% u fazi plodonošenja), praćen fitolom (12,4% u fazi cvetanja i 11,6% u fazi plodonošenja) i  $\alpha$ -humulenom (10,1% u fazi cvetanja i 8,1% u fazi plodonošenja). Značajna razlika leži u sadržaju germakren D-4-ol-a: 27,6% u etarskom ulju ploda i 9% u etarskom ulju cvasti, dok u etarskom ulju stabljike nije identifikovan ni u jednoj od ispitivanih faza.

**Tabela 23.** Uporedni hemijski sastav lako isparljivih komponenata nadzemnih delova *Chaerophyllum temulum* L. prikupljenih iste godine (2015) na različitim lokacijama

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)		
			HS <sub>Niš</sub>	HS <sub>Brzeće</sub>	HS <sub>Temska</sub>
801	801	<i>n</i> -Heksanal	0,1	0,7	0,1
852	846	( <i>E</i> )-2-Heksanal	tr	-	-
852	850	( <i>Z</i> )-3-Heksenol	0,3	-	-
867	863	<i>n</i> -Heksanol	0,2	-	-
901	900	<i>n</i> -Nonan	-	-	0,1
901	901	<i>n</i> -Heptanal	0,1	0,1	0,2
928	924	$\alpha$ -Tujen	tr	0,2	0,3
935	932	$\alpha$ -Pinen	<b>10,4</b>	3,8	4,3
950	946	Kamfen	0,1	0,1	0,1
975	969	Sabinen	0,4	4,2	<b>13,0</b>
978	974	$\beta$ -Pinen	2,8	<b>13,4</b>	<b>11,1</b>
989	981	6-Metil-5-hepten-2-on	0,3	-	-
992	988	Mircen	9,9	5,4	11,6
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	1,0	0,3	0,3
1005	1002	$\alpha$ -Felandren	-	0,5	0,5
1018	1014	$\alpha$ -Terpinen	-	0,1	0,1
1026	1020	<i>p</i> -Cimen	3,5	5,4	<b>11,7</b>
1031	1025	$\beta$ -Felandren	<b>30,2</b>	<b>20,2</b>	<b>24,4</b>
1039	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,1	0,6	tr

1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	<b>11,5</b>	<b>28,7</b>	9,9
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	0,3	4,3	4,5
1090	1086	Terpinolen	-	3,5	0,5
1100	1100	<i>n</i> -Undekan	4,4	0,2	1,2
1105	1100	<i>n</i> -Nonanal	-	-	0,1
1231	1232	Timol, metil etar	-	1,3	0,1
1236	1244*	Izotimol, metil etar	-	5,4	0,3
1382	1374	$\alpha$ -Kopaen	0,2	0,1	0,1
1391	1387	$\beta$ -Burbonen	tr	-	-
1395	1387	$\beta$ -Kubeben	0,2	-	-
1428	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	0,9	0,1	0,3
1461	1454	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	3,2	-	-
1464	1452	$\alpha$ -Humulen	4,1	0,4	0,7
1496	1484	Germakren D	5,7	0,3	3,5
1498	1491*	( <i>Z</i> , <i>E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	6,3	0,2	0,1
1502	1493	$\alpha$ -Zingiberen	0,7	0,1	-
1507	1500	Biciklogermakren	-	-	0,2
1516	1505	$\beta$ -Bisabolen	0,3	-	-
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			97,5	99,6	99,3
Broj identifikovanih komponenata			29	26	28
Monoterpeni			69,5	90,4	92,0
Ugljovodonični			69,5	90,4	92,0
Oksigenovani			-	-	-
Seskviterpeni			21,6	1,2	4,9
Ugljovodonični			21,6	1,2	4,9
Oksigenovani			-	-	-
Ostali			6,4	8,0	2,4

Ispitivani uzorci imaju sličan kvalitativni sastav, dok se u kvantitativnom sastavu uočavaju razlike pre svega između uzorka prikupljenog sa teritorije Niša u odnosu na uzorke sa Kopaonika i Temske. Ove razlike se odnose na procentualni sastav sa aspekta klasa identifikovanih jedinjenja. U prvom uzorku (Niš) seskviterpeni su prisutni u procentu od 21,6%, dok ova klasa jedinjenja čini samo 1,2% drugog (Kopaonik) i 4,9% ukupnog sastava trećeg uzorka etarskog ulja (Temska). Upoređenjem glavnih komponenata identifikovanih u ispitivanim uzorcima, uočava se da je  $\beta$ -felandren dominantan u uzorcima iz Niša i Temske, dok je u uzorku sa Kopaonika (*E*)- $\beta$ -ocimen identifikovan kao glavna komponenta.

**Tabela 24.** Uporedni hemijski sastav etarskih ulja nadzemnih delova biljne vrste *Chaerophyllum temulum* L. prikupljenih iste godine (2015) na različitim lokacijama

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)		
			E <sub>Niš</sub>	E <sub>Brzeće</sub>	E <sub>Temska</sub>
853	850	(Z)-3-Heksenol	0,2	tr	-
866	863	<i>n</i> -Heksanol	tr	-	-
902	901	<i>n</i> -Heptanal	tr	-	-
928	924	$\alpha$ -Tujen	-	tr	-
935	932	$\alpha$ -Pinen	-	0,3	-
975	969	Sabinen	tr	0,3	tr
978	974	$\beta$ -Pinen	-	1,9	tr
992	988	Mircen	-	1,3	0,4
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	0,1	0,3	0,2
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	-	0,3	tr
1026	1020	<i>p</i> -Cimen	-	0,1	0,5
1031	1025	$\beta$ -Felandren	tr	<b>10,0</b>	2,8
1034	1026	Benzil alkohol	tr	-	-
1039	1032	(Z)- $\beta$ -Ocimen	-	0,4	tr
1044	1036	Benzen acetaldehid	tr	-	-
1049	1044	(E)- $\beta$ -Ocimen	tr	<b>14,7</b>	3,0
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	-	0,5	1,6
1071	1063	<i>n</i> -Octanol	tr	-	tr
1090	1086	Terpinolen	-	0,2	tr
1100	1095	Linalol	-	0,2	-
1100	1100	<i>n</i> -Undekan	0,2	tr	0,3
1105	1100	<i>n</i> -Nonanal	0,2	0,2	tr
1114	1106	Fenil etil alkohol	tr	-	-
1112	1110	1-Okten-3-il-acetat	-	0,1	-
1114	1112	3-Metil-3-butenil 3-metilbutanoat	-	0,1	tr
1160	1157	(E)-2-Nonen-1-al	tr	-	tr
1180	1174	Terpinen-4-ol	-	tr	tr
1189	1183	Kripton	tr	tr	tr
1192	1186	$\alpha$ -Terpineol	tr	-	tr
1206	1201	<i>n</i> -Dekanal	tr	-	tr
1212	1204	Verbenon	tr	-	-
1224	1217	$\beta$ -Ciklocitral	tr	-	-
1236	1232	Timol, metil etar	tr	tr	0,3
1234	1244*	Izotimol, metil etar	-	-	0,7
1243	1231	Karvakrol, metil etar	-	-	tr
1263	1260	(E)-2-Decenal	tr	tr	tr
1289	1287	Bornil acetat	-	tr	-
1293	1289	Timol	tr	-	tr
1300	1300	<i>n</i> -Tridekan	tr	-	-
1302	1298	Karvakrol	tr	-	tr
1317	1315	(E,E)-2,4-Dekadienal	tr	-	tr
1351	1345	$\alpha$ -Kubeben	-	-	tr
1360	1356	Eugenol	0,4	-	-
1374	1369	Ciklosativen	tr	-	tr
1382	1374	$\alpha$ -Kopaen	0,7	0,1	0,6



1385 1380	Daucen	tr	-	-
1391 1387	$\beta$ -Burbonen	0,2	tr	0,2
1395 1387	$\beta$ -Kubeben	0,7	0,5	0,7
1402 1392	(Z)-Jasmon	0,1	-	tr
1410 1408	<i>n</i> -Dodekanal	tr	-	tr
1428 1417	(E)-Kariofilen	3,1	1,7	3,0
1436 1430	$\beta$ -Kopaen	0,3	tr	tr
1441 1432	<i>trans</i> - $\alpha$ -Bergamoten	0,1	tr	-
1461 1454	(E)- $\beta$ -Farnezen	-	tr	7,7
1464 1452	$\alpha$ -Humulen	<b>17,1</b>	5,0	5,0
1483 1478	$\gamma$ -Murolen	-	3,1	tr
1493 1479	<i>ar</i> -Kurkumen	<b>12,2</b>	-	-
1496 1484	Germakren D	<b>22,8</b>	<b>12,9</b>	<b>40,2</b>
1498 1491*	(Z,E)- $\alpha$ -Farnezen	<b>17,9</b>	<b>13,9</b>	7,0
1502 1493	$\alpha$ -Zingiberen	-	-	0,5
1507 1500	Biciklogermakren	0,9	1,5	2,6
1509 1500	$\alpha$ -Murolen	0,6	0,3	-
1513 1505	(E, E)- $\alpha$ -Farnezen	1,4	4,4	0,8
1516 1505	$\beta$ -Bisabolen	1,2	0,7	1,2
1521 1514	(Z)- $\gamma$ -Bisabolen	-	1,2	-
1524 1514	Kubebol	0,2	-	0,5
1531 1521	$\beta$ -Seskvifelandren	0,3	0,4	-
1531 1522	$\delta$ -Kadinen	0,5	1,2	0,8
1537 1529	(E)- $\gamma$ -Bisabolen	-	0,2	0,4
1538 1531	(Z)-Nerolidol	0,5	-	-
1540 1532	$\gamma$ -Kuprenen	-	0,2	-
1544 1537	$\alpha$ -Kadinen	-	tr	-
1569 1561	(E)-Nerolidol	1,4	1,9	4,3
1576 1565	(Z)-3-Heksenil benzoat	tr	-	tr
1585 1574	Germakren D-4-ol	1,1	<b>12,5</b>	6,2
1587 1577	Spatulenol	0,2	-	tr
1593 1582	Kariofilen oksid	0,3	0,2	0,4
1603 1595	Salvial-4(14)-en-1-on	tr	-	0,2
1608 1596	Fokienol	0,2	0,1	-
1620 1608	Humulen epoksid II	0,9	0,2	0,6
1623 1618	1,10-di- <i>epi</i> -Kubenol	-	tr	tr
1636 1627	1- <i>epi</i> -Kubenol	-	0,1	tr
1649 1640	<i>epi</i> - $\alpha$ -Murolol	-	1,3	0,9
1653 1644	$\alpha$ -Murolol	-	0,3	0,2
1663 1652	$\alpha$ -Cadinol	tr	2,5	1,5
1685 1685	$\alpha$ -Bisabolol	-	-	0,3
1694 1685	Germakra-4(15),5,10(14)-trien-1- $\alpha$ -ol	0,3	-	0,6
1694 1687	Eudezma-4(15),7-dien-1- $\beta$ -ol	-	0,2	-
1700 1700	<i>n</i> -Heptadekan	tr	-	-
1716 1715*	<i>n</i> -Pentadekanal	tr	-	-
1749 1740	Mint sulfid	0,4	0,8	1,3
1781 1779	14-hidroksi- $\alpha$ -Murolen	-	-	0,2
1808 1803	14-hidroksi- $\delta$ -Kadinen	tr	-	-
1818 1817*	<i>n</i> -Heksadekanal	tr	-	-
1841 1430*	Neofitadien	0,2	-	tr

1847 1843*	6,10,14-trimetil-2-Pentadekanon	0,2	-	tr
1900 1900	<i>n</i> -Nonadekan	tr	-	-
1927 1921	Metil heksadekanoat	tr	-	-
2021 2018*	<i>n</i> -Oktadekanal	tr	-	-
2033 2026	( <i>E,E</i> )-Geranil linalol	0,1	-	-
2038 2035	( <i>Z</i> )-Falkarinol	0,2	-	tr
2084 2082*	<i>n</i> -Oktadekanol	tr	-	-
2100 2100	<i>n</i> -Heneikozan	tr	-	-
2118 2106*	Fitol	4,8	0,1	0,6
2300 2300	<i>n</i> -Trikozan	0,3	-	tr
2400 2400	<i>n</i> -Tetrakozan	tr	-	-
2490	Račvasti alkan	0,5	-	-
2500 2500	<i>n</i> -Pentakozan	tr	-	tr
2599 2600	<i>n</i> -Heksakozan	tr	-	-
2703 2700	<i>n</i> -Heptakozan	2,4	0,1	0,3
2800 2800	<i>n</i> -Oktakozan	tr	-	-
2903 2900	<i>n</i> -Nonakozan	1,9	0,1	0,3
Ukupan % identifikovanih jedinjenja		97,3	98,6	98,6
Broj identifikovanih komponenata		82	60	73
Monoterpeni		-	30,2	8,3
Ugljovodonični		-	30,0	8,3
Oksigenovani		-	0,2	-
Seskviterpeni		85,2	66,6	86,3
Ugljovodonični		80,1	47,3	70,7
Oksigenovani		5,1	19,3	15,6
Diterpeni		4,9	0,1	0,6
Ostali		7,2	1,7	3,4

Hemijski sastav etarskih ulja izolovanih iz nadzemnih delova *C. temulum* prikupljenih iste godine (2015) na tri različite lokacije ukazuje na to da različite podloge kao i klimatski uslovi utiču na hemijski sastav izolovanih etarskih ulja. Upoređivanjem klase identifikovanih jedinjenja, uočava se da postoje bitne razlike pre svega u sastavu monoterpenske frakcije. Uzorak koji je prikupljen sa Kopaonika sadrži 30,2% monoterpena, uzorak iz Temske 8,3% dok se u uzorku koji je bran na teritoriji Niša uočava potpuno odsustvo ove frakcije, što ukazuje na to da se uzorci međusobno bitno razlikuju. Uzorak iz Niša kao glavne komponente ima germakren D (22,8%), (*Z,E*)- $\alpha$ -farnezen (17,9%) i  $\alpha$ -humulen (17,1%); u uzorku sa Kopaonika su (*E*)- $\beta$ -ocimen (14,7%), (*Z,E*)- $\alpha$ -farnezen (13,9%) i germakren D (12,9%) identifikovani kao dominantna jedinjenja, dok je u uzorku iz Temske germakren D prisutan u procentu od 40,2%.

**Tabela 25.** Uporedni hemijski sastav lako isparljivih komponenata nadzemnih delova biljne vrste *Chaerophyllum temulum* L. prikupljenih različitih godina na istoj lokaciji (Niš)

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)		
			HS <sub>2014</sub>	HS <sub>2015</sub>	HS <sub>2017</sub>
801	801	<i>n</i> -Heksanal	0,1	2,0	0,5
851	846	( <i>E</i> )-2-Heksenal	tr	-	-
852	850	( <i>Z</i> )-3-Heksenol	0,3	-	1,9
866	863	<i>n</i> -Heksanol	0,2	-	1,2
901	901	<i>n</i> -Heptanal	0,1	2,1	0,3
926	924	$\alpha$ -Tujen	tr	-	-
934	932	$\alpha$ -Pinen	<b>10,4</b>	5,4	8,3
950	946	Kamfen	0,1	-	-
962	952	Benzaldehid	-	1,7	-
974	969	Sabinen	0,4	-	0,4
978	974	$\beta$ -Pinen	2,8	3,9	2,6
988	981	6-Metil-5-hepten-2-on	0,3	1,5	-
991	988	Mircen	9,9	2,4	<b>14,5</b>
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	1,0	5,0	2,2
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	-	-	-
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	3,5	2,3	4,3
1031	1025	$\beta$ -Felandren	<b>30,2</b>	7,8	<b>31,7</b>
1033	1026	1,8-Cineol	-	tr	-
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,1	tr	tr
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	11,5	2,6	9,3
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	0,3	1,6	0,7
1069	1063	<i>n</i> -Oktanol	-	tr	-
1100	1100	<i>n</i> -Undekan	4,4	3,0	1,5
1105	1100	<i>n</i> -Nonanal	-	2,4	-
1380	1374	$\alpha$ -Kopaen	0,2	-	1,0
1390	1387	$\beta$ -Burbonen	tr	-	-
1394	1387	$\beta$ -Kubeben	0,2	3,7	2,7
1425	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	0,9	3,6	0,7
1458	1454	( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	3,2	-	-
1461	1452	$\alpha$ -Humulen	4,1	10,5	5,3
1489	1484	Germakren D	5,7	<b>18,2</b>	4,9
1499	1491*	( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	6,3	8,2	2,6
1502	1493	$\alpha$ -Zingiberen	0,7	6,1	-
1506	1500	$\alpha$ -Murolen	-	-	1,2
1513	1505	$\beta$ -Bisabolen	0,3	2,6	1,4
1529	1522	$\delta$ -Kadinen	-	-	0,4
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			97,0	96,6	99,6
Broj identifikovanih komponenata			29	24	24
Monoterpeni			69,2	26,0	71,8
Ugljovodonični			69,2	26,0	71,8
Oksigenovani			-	-	-
Seskviterpeni			21,6	52,9	20,2
Ugljovodonični			21,6	52,9	20,2
Oksigenovani			-	-	-
Ostali			6,2	17,6	7,6

Rezultati dobijeni headspace analizom lako isparljivih komponenata uzoraka *C. temulum*, prikupljenih na istoj lokaciji ali različitih godina, ukazuju na to da su uzorci brani 2014. i 2017. godine kvalitativno i kvantitativno uporedivi, dok se uzorak prikupljen 2015. godine razlikuje sa aspekta glavnih komponenti kao i sa aspekta dominantne klase jedinjenja.

**Tabela 26.** Uporedni hemijski sastav etarskih ulja nadzemnih delova biljne vrste *Chaerophyllum temulum* L. prikupljenih različitih godina na istoj lokaciji (Niš)

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)		
			E <sub>2014</sub>	E <sub>2015</sub>	E <sub>2017</sub>
839	831	4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon	tr	-	-
852	850	(Z)-3-Heksenol	tr	0,2	0,6
866	863	<i>n</i> -Heksanol	-	tr	-
901	901	<i>n</i> -Heptanal	-	tr	-
926	924	$\alpha$ -Tujen	-	-	-
934	932	$\alpha$ -Pinen	0,1	-	-
974	969	Sabinen	tr	tr	-
978	974	$\beta$ -Pinen	0,1	-	0,1
991	988	Mircen	1,0	-	0,7
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	0,3	0,1	0,7
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	0,1	-	-
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	tr	-	0,1
1031	1025	$\beta$ -Felandren	4,1	tr	2,1
1034	1026	Benzil alcohol	-	tr	-
1038	1032	(Z)- $\beta$ -Ocimen	0,2	-	-
1044	1036	Benzen acetaldehid	tr	tr	-
1049	1044	(E)- $\beta$ -Ocimen	4,5	tr	2,7
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	0,4	-	0,4
1069	1063	<i>n</i> -Oktanol	-	tr	-
1100	1100	<i>n</i> -Undekan	-	0,2	0,2
1103	1100	<i>n</i> -Nonanal	0,2	0,2	0,4
1110	1110	1-Okten-3-il-acetat	-	-	0,2
1159	1157	(E)-2-Nonen-1-al	tr	tr	-
1188	1183	Kripton	-	tr	-
1192	1186	$\alpha$ -Terpineol	-	tr	-
1212	1204	Verbenon	-	tr	-
1224	1217	$\beta$ -Ciklocitral	-	tr	-
1229	1232	Timol, metal etar	-	tr	0,2
1235	1244	Izotimol, metil etar	tr	tr	0,6
1261	1260	(E)-2-Decenal	0,2	tr	0,2
1291	1289	Timol	-	tr	0,2
1300	1300	<i>n</i> -Tridekan	-	tr	-
1316	1315	(E,E)-2,4-Dekadienal	-	tr	-
1353	1345	$\alpha$ -Kubeben	tr	-	-
1360	1356	Eugenol	-	0,4	-
1374	1369	Ciklosativen	-	tr	-

1380 1374	$\alpha$ -Kopaen	0,4	0,7	0,7
1387 1380	Daucen	-	tr	-
1390 1387	$\beta$ -Burbonen	0,3	0,2	0,3
1394 1387	$\beta$ -Kubeben	1,2	0,7	2,4
1400 1392	(Z)-Jasmon	tr	0,1	-
1408 1408	<i>n</i> -Dodekanal	-	tr	-
1425 1417	(E)-Kariofilen	2,0	3,1	1,9
1434 1430	$\beta$ -Kopaen	0,2	0,3	0,2
1439 1432	<i>trans</i> - $\alpha$ -Bergamoten	0,1	0,1	0,3
1446 1440	$\beta$ -Barbaten	-	-	0,1
1459 1454	(E)- $\beta$ -Farnezen	7,0	-	-
1461 1452	$\alpha$ -Humulen	6,0	<b>17,1</b>	<b>9,7</b>
1482 1478	$\gamma$ -Murolen	0,2	-	0,4
1485 1479	<i>ar</i> -Kurkumen	-	<b>12,2</b>	-
1489 1484	Germakren D	<b>20,1</b>	<b>22,8</b>	<b>15,1</b>
1499 1491*	(Z,E)- $\alpha$ -Farnezen	<b>12,4</b>	<b>17,9</b>	<b>10,3</b>
1500 1493	$\alpha$ -Zingiberen	3,9	-	-
1504 1500	Biciklogermakren	1,3	0,9	0,9
1505 1500	Izodaucen	-	-	-
1506 1500	$\alpha$ -Murolen	0,4	0,6	1,6
1510 1505	(E,E)- $\alpha$ -Farnezen	1,6	1,4	-
1513 1505	$\beta$ -Bisabolen	1,1	1,2	3,1
1519 1514	(Z)- $\gamma$ -Bisabolen	-	-	-
1522 1513	$\gamma$ -Kadinen	0,6	-	0,2
1524 1514	Kubebol	-	0,2	0,8
1527 1521	$\beta$ -Seskvifelandren	-	0,3	-
1529 1522	$\delta$ -Kadinen	1,1	0,5	2,5
1536 1529	(E)- $\gamma$ -Bisabolen	0,5	-	0,7
1538 1531	(Z)-Nerolidol	-	0,5	-
1539 1532	$\gamma$ -Kuprenen	0,2	-	-
1560 1559	Germakren B	-	-	0,4
1566 1561	(E)-Nerolidol	2,4	1,5	4,0
1573 1565	(Z)-3-Heksenil benzoat	-	tr	-
1585 1574	Germakren D-4-ol	7,6	1,1	<b>17,8</b>
1587 1577	Spatulenol	-	0,2	-
1590 1582	Kariofilen oksid	0,2	0,3	-
1603 1595	Salvial-4(14)-en-1-on	-	tr	0,3
1608 1596	Fokienol	-	0,2	0,2
1617 1608	Humulen epoksid II	0,3	0,9	0,8
1631 1627	1- <i>epi</i> -Kubenol	-	-	0,4
1648 1640	$\tau$ -Murolol	0,7	0,3	2,0
1652 1644	$\alpha$ -Murolol	0,2	0,3	-
1662 1652	$\alpha$ -Kadinol	1,1	0,2	2,6
1685 1685	$\alpha$ -Bisabolol	-	-	0,2
1694 1685	Germakra-4(15),5,10(14)-trien-1- $\alpha$ -ol-	-	0,3	-
1693 1687	Eudezma-4(15),7-dien-1- $\beta$ -ol	0,6	-	0,6
1696 1692	Akorenon	-	-	-
1699 1699	$\beta$ -Sinensal	-	-	0,7
1700 1700	<i>n</i> -Heptadekan	-	tr	-
1748 1740	Mint sulfid	1,3	0,4	1,2

1836 1830*	Neofitadien	0,2	0,2	-
1843 1843*	6,10,14-trimetil-2-Pentadekanon	-	0,2	-
2029 2026	( <i>E,E</i> )-Geranil linalol	0,2	0,1	0,1
2038 2035	( <i>Z</i> )-Falkarinol	1,0	0,2	-
2100 2100	<i>n</i> -Heneikozan	-	tr	-
2106 2106*	Fitol	6,4	4,8	1,8
2300 2300	<i>n</i> -Trikozani	0,4	0,3	-
2400 2400	<i>n</i> -Tetrakozan	-	tr	-
2438 -	Račvasti alkan	0,6	0,5	-
2500 2500-	<i>n</i> -Pentakozan	0,1	tr	-
2599 2600	<i>n</i> -Heksakozan	-	tr	-
2703 2700	<i>n</i> -Heptakozan	1,6	2,4	0,8
2800 2800	<i>n</i> -Oktakozan	0,1	tr	-
2903 2900	<i>n</i> -Nonakozan	1,4	1,9	1,2
Ukupan % identifikovanih jedinjenja		98,5	98,2	95,7
Broj identifikovanih komponenata		60	82	50
Monoterpeni		10,5	-	6,1
Ugljovodonični		10,5	-	6,1
Oksigenovani		-	-	-
Seskviterpeni		73,8	85,2	81,2
Ugljovodonični		60,7	80,1	50,8
Oksigenovani		13,1	5,1	30,4
Diterpeni		6,6	4,9	1,9
Ostali		7,6	8,1	6,5

Uzorci *C. temulum* su prikupljeni na istoj lokaciji (Niš, Gorica Brdo) u cilju ispitivanja varijacija u hemijskom sastavu etarskih ulja iste biljne vrste sa iste lokacije ali branih različitih godina. Dobijeni rezultati ukazuju da uzorak iz 2015. godine ne sadrži monoterpe, za razliku od uzoraka iz 2014. i 2017. godine u kojima su monoterpeni identifikovani u procentnom sadržaju od 10,5% i 6,1%. Ovakvi rezultati dovode do zaključka da je monoterpenska frakcija najpodložnija uticaju klimatskih faktora, što je i logično, obzirom na to da jedinjenja koja pripadaju ovoj klasi imaju niže tačke ključnja u odnosu na ostale klase prisutne u etarskim uljima.

Headspace uzorci prikupljeni na istoj lokaciji ali različitih godina (Tabela 27) su analizirani i dobijeni rezultati dovode do zaključka da je došlo do promena u hemijskom sastavu, pre svega u kvantitativnom smislu.

**Tabela 27.** Uporedni hemijski sastav lako isparljivih komponenata nadzemnih delova biljne vrste *Chaerophyllum temulum* L. prikupljenih različitih godina na istoj lokaciji (Temska)

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)	
			HS <sub>2015</sub>	HS <sub>2018</sub>
801	801	<i>n</i> -Heksanal	0,1	-
852	850	( <i>Z</i> )-3-Heksenol	-	0,6
901	901	<i>n</i> -Heptanal	0,2	-
926	924	$\alpha$ -Tujen	0,3	-
934	932	$\alpha$ -Pinen	4,3	1,5
950	946	Kamfen	tr	-
974	969	Sabinen	13,2	0,6
978	974	$\beta$ -Pinen	11,3	3,2
991	988	Mircen	11,7	6,3
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	0,3	1,5
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	0,5	0,4
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	11,7	11,8
1031	1025	$\beta$ -Felandren	<b>24,3</b>	11,4
1038	1032	( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,3	0,6
1049	1044	( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	10,0	<b>31,1</b>
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	4,5	12,2
1089	1086	Terpinolen	0,5	-
1100	1100	<i>n</i> -Undekan	1,2	2,9
1235	1232	Timol, metil etar	0,2	0,5
1245	1244	Izotimol, metal etar	0,3	1,3
1425	1417	( <i>E</i> )-Kariofilen	0,3	0,3
1461	1452	$\alpha$ -Humulen	0,7	0,7
1489	1484	Germakren D	3,5	1,5
1499	1491*	( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	-	0,4
1500	1493	$\alpha$ -Zingiberen	-	0,2
1504	1500	Biciklogermakren	0,2	-
1513	1505	$\beta$ -Bisabolen	-	1,2
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			99,6	90,2
Broj identifikovanih komponenata			23	21
Monoterpeni			92,6	79,1
Ugljovodonični			92,6	79,1
Oksigenovani			-	-
Seskviterpeni			4,7	4,3
Ugljovodonični			4,7	4,3
Oksigenovani			-	-
Ostali			2,3	6,8

$\beta$ -Felandren, koji je u uzorku iz 2015. godine identifikovan kao dominantna komponenta koja je predstavljala 24,3% ukupno identifikovanih jedinjenja, u uzorku prikupljenom dve godine kasnije na istoj lokaciji je identifikovan u duplo manjem procentu (11,4%), dok je (*E*)- $\beta$ -ocimen koji je uzorku iz 2015. bio prisutan sa 10% zastupljenosti sada u uzorku iz 2017. identifikovan kao glavna komponenta (31,1%).

**Tabela 28.** Usporedni hemijski sastav etarskih ulja nadzemnih delova *Chaerophyllum temulum* L. prikupljenih različitih godina na istoj lokaciji (Temska)

RI	RA	Komponente	Sadržaj (%)	
			E <sub>2015</sub>	E <sub>2018</sub>
852	850	(Z)-3-Heksenol	-	0,5
974	969	Sabinen	tr	-
978	974	$\beta$ -Pinen	tr	-
991	988	Mircen	0,4	tr
1003	998	<i>n</i> -Oktanal	0,2	0,6
1006	1002	$\alpha$ -Felandren	tr	-
1025	1020	<i>p</i> -Cimen	0,5	0,2
1031	1025	$\beta$ -Felandren	2,8	1,2
1038	1032	(Z)- $\beta$ -Ocimen	tr	0,6
1049	1044	(E)- $\beta$ -Ocimen	3,0	tr
1060	1054	$\gamma$ -Terpinen	1,6	0,7
1069	1063	<i>n</i> -Oktanol	tr	-
1089	1086	Terpinolen	tr	-
1100	1100	<i>n</i> -Undekan	0,3	tr
1103	1100	<i>n</i> -Nonanal	tr	tr
1110	1110	1-Okten-3-il-acetat	-	0,6
1112	1112	3-Metil-3-butenil 3-metilbutanoat	tr	-
1122	1120	3-Oktanol acetat	-	tr
1159	1157	(E)-2-Nonen-1-al	tr	tr
1179	1174	Terpinen-4-ol	tr	-
1188	1183	Kripton	tr	-
1192	1186	$\alpha$ -Terpineol	tr	-
1204	1201	<i>n</i> -Dekanal	tr	-
1229	1232	Timol, metal etar	0,7	0,7
1235	1244*	Izotimol, metil etar	0,3	1,7
1261	1260	(E)-2-Decenal	tr	tr
1291	1289	Timol	tr	tr
1300	1300	<i>n</i> -Tridekan	-	tr
1302	1298	Karvakrol	tr	-
1316	1315	(E,E)-2,4-Dekadienal	tr	-
1353	1345	$\alpha$ -Kubeben	tr	-
1374	1369	Ciklosativen	tr	-
1380	1374	$\alpha$ -Kopaen	0,6	0,5
1390	1387	$\beta$ -Burbonen	0,2	0,6
1394	1387	$\beta$ -Kubeben	0,7	1,0
1400	1392	(Z)-Jasmon	tr	tr
1408	1408	<i>n</i> -Dodekanal	tr	-
1425	1417	(E)-Kariofilen	3,0	3,1
1434	1430	$\beta$ -Kopaen	tr	tr
1439	1432	<i>trans</i> - $\alpha$ -Bergamoten	-	tr
1459	1454	(E)- $\beta$ -Farnezen	7,7	6,5
1461	1452	$\alpha$ -Humulen	5,0	4,7
1482	1478	$\gamma$ -Murolen	tr	tr
1489	1484	Germakren D	<b>40,2</b>	<b>25,2</b>
1499	1491*	(Z,E)- $\alpha$ -Farnezen	7,0	6,8



1500	1493	$\alpha$ -Zingiberen	0,5	2,9
1504	1500	Biciklogermakren	2,6	1,7
1506	1500	$\alpha$ -Murolen	-	0,7
1510	1505	( <i>E, E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0,8	2,3
1513	1505	$\beta$ -Bisabolen	1,2	2,9
1524	1514	Kubebol	0,5	1,2
1529	1522	$\delta$ -Kadinen	0,8	1,4
1536	1529	( <i>E</i> )- $\gamma$ -Bisabolen	0,4	0,6
1539	1532	$\gamma$ -Kuprenen	-	tr
1566	1561	( <i>E</i> )-Nerolidol	4,3	7,2
1573	1565	( <i>Z</i> )-3-Heksenil benzoat	tr	0,6
1585	1574	Germakren D-4-ol	6,2	11,1
1587	1577	Spatulenol	tr	-
1590	1582	Kariofilen oksid	0,4	0,9
1603	1595	Salvial-4(14)-en-1-on	0,2	tr
1617	1608	Humulen epoksid II	0,6	1,2
1631	1627	1- <i>epi</i> -Kubenol	tr	tr
1648	1640	$\tau$ -Murolol	0,9	1,5
1652	1644	$\alpha$ -Murolol	0,2	0,5
1662	1652	$\alpha$ -Kadinol	1,5	2,0
1685	1685	$\alpha$ -Bisabolol	0,3	-
1694	1685	Germakra-4(15),5,10(14)-trien-1- $\alpha$ -ol	0,6	1,1
1699	1699	$\beta$ -Sinensal	-	0,1
1748	1740	Mint sulfid	1,3	1,2
1781	1779	14-hidroksi- $\alpha$ -Murolen	0,2	0,8
1836	1830*	Neofitadien	tr	-
1843	1843*	6,10,14-trimetil-2-Pentadekanon	tr	-
2038	2035	( <i>Z</i> )-Falkarinol	tr	-
2106	2106*	Fitol	0,6	0,8
2300	2300	<i>n</i> -Trikozan	tr	-
2500	2500-	<i>n</i> -Pentakozan	tr	-
2703	2700	<i>n</i> -Heptakozan	0,3	tr
2903	2900	<i>n</i> -Nonakozan	0,3	tr
Ukupan % identifikovanih jedinjenja			98,9	97,3
Broj identifikovanih komponenata			70	56
Monoterpeni			8,3	2,7
Ugljovodonični			8,3	2,7
Oksigenovani			-	-
Seskviterpeni			86,6	87,9
Ugljovodonični			70,7	60,3
Oksigenovani			15,9	27,6
Diterpeni			0,6	0,8
Ostali			3,4	5,9

Došlo je do malih promena u kvantitativnom sastavu etarskog ulja, ali sa aspekta glavnih komponenti, situacija je u kvalitativnom smislu ostala nepromenjena. Glavne komponente su iste ali je procentni sadržaj različit.

Sve ovo dovodi do zaključka da podloga igra značajnu ulogu u hemijskom sastavu etarskih ulja i da je jako bitno na kojoj podlozi raste biljka jer u zavisnosti od toga koja podloga je u pitanju sastav etarskog ulja može da varira i u kvalitativnom i u kvantitativnom smislu. Sa druge strane, poređenje uzoraka koji su prikupljeni na istoj lokaciji (ista podloga) ali različitih godina, ukazuje na to da klimatski faktori sami po sebi nemaju značajan uticaj na sastav etarskih ulja.

## 4.2. Antioksidativna aktivnost vrsta roda *Chaerophyllum* L.

Antioksidativna aktivnost ispitivanih etarskih ulja određivana je korišćenjem pet različitih metoda: DPPH, ABTS, TRP, FRAP i CUPRAC, a dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 29.

**Tabela 29.** Antioksidativna aktivnost etarskih ulja vrsta roda *Chaerophyllum* L. sa teritorije Srbije i Crne Gore.

Biljna vrsta	Deo biljke	ABTS ( $\mu\text{g TE} / \text{mg ulja}$ )	DPPH ( $\mu\text{g TE} / \text{mg ulja}$ )	FRAP ( $\mu\text{g Fe} / \text{mg ulja}$ )	CUPRAC ( $\mu\text{g TE} / \text{mg ulja}$ )	TRP ( $\mu\text{g AAE} / \text{mg ulja}$ )
<i>C. aromaticum</i>	Nadzemni	-	0,42±0,03	0,198±0,002	2,82±0,06	0,087±0,003
	Koren	-	0,47±0,02	0,353±0,004	5,5±0,1	0,117±0,004
<i>C. aureum</i> (Vlasina, 2013)	Nadzemni u cvetu	0,32±0,01	1,9±0,2	0,362±0,003	-	0,042±0,001
	Cvet	0,283±0,009	1,62±0,08	0,390±0,005	-	0,031±0,002
	Stablo	0,76±0,01	0,86±0,01	0,164±0,003	-	0,133±0,009
<i>C. aureum</i> (Temska, 2015)	Nadzemni u cvetu	-	0,150±0,009	0,017±0,001	1,52±0,03	0,064±0,003
<i>C. aureum</i> (Kopaonik, 2015)	Nadzemni u cvetu	-	1,07±0,05	0,019±0,001	2,64±0,04	0,044±0,004
<i>C. bulbosum</i> (Vlasina, 2013)	Nadzemni u cvetu	0,19±0,01	1,47±0,06	0,36±0,01	-	0,041±0,002
	Stablo	0,15±0,02	1,18±0,03	0,252±0,006	-	0,033±0,001
	Cvet	0,24±0,02	0,89±0,02	0,180±0,003	-	0,015±0,001
	Koren	0,85±0,02	1,30±0,02	0,512±0,008	7,97±0,08	0,379±0,009
<i>C. bulbosum</i> (Vlasina, 2018)	Nadzemni u cvetu	0,30±0,04	1,34±0,04	0,162±0,006	6,1±0,2	0,163±0,003
	Stablo	0,24±0,01	1,26±0,03	0,171±0,002	4,78±0,04	0,315±0,006
	Cvet	0,38±0,04	1,40±0,03	0,212±0,005	7,30±0,01	0,167±0,003
<i>C. coloratum</i>	Koren	20,63±0,04	2,65±0,01	1,05±0,05	9,9 ±0,4	0,19±0,01
	Stablo	9,8±0,4	5,29±0,03	0,11±0,00	7,90 ±0,07	0,13±0,02
	Cvet	8,7±0,5	5,02±0,03	0,10±0,01	8,11 ±0,05	0,11±0,01
	Plod	7,7±0,1	4,55±0,03	0,06±0,02	8,55 ±0,08	0,11±0,00
	Nadzemni	8,1±0,1	4,42±0,09	0,08±0,01	8,25 ±0,04	0,11±0,01
<i>C. hirsutum</i>	Cvet	-	0,45±0,01	0,229±0,006	2,16±0,02	0,081±0,001
	Stablo	-	0,76±0,01	0,311±0,004	2,66±0,04	0,083±0,001
<i>C. temulum</i> (Brzeće, 2015)	Nadzemni	-	0,49±0,02	0,312±0,003	1,58±0,04	0,055±0,01
<i>C. temulum</i> (Temska, 2015)	Nadzemni	-	0,58±0,04	0,39±0,01	1,50±0,03	0,002±0,001
	Koren	56,9±0,1	1,75±0,02	1,90±0,04	11,7 ±0,1	0,48±0,01
<i>C. temulum</i> (Niš, 2018)	Stablo	18,8±0,3	2,9±0,6	0,87±0,00	9,03 ±0,02	0,18±0,00
	Cvet	15,2±0,2	3,73±0,09	0,13±0,00	7,33 ±0,04	0,16±0,00
	Nadzemni	20,79±0,00	3,39±0,09	0,68±0,01	4,33 ±0,03	0,17±0,01

Rezultati su prikazani kao srednja vrednost±standardna devijacija

#### **4.2.1. Ispitivanje antioksidativne aktivnosti različitih vrsta roda *Chaerophyllum L.* primenom ABTS metode**

Ispitivanjem antioksidativne aktivnosti etarskih ulja ABTS metodom dobijeni su rezultati koji ukazuju da najbolju aktivnost pokazuje uzorak korena *C. temulum* koji je prikupljen sa teritorije Niša, dok je najmanju aktivnost imao uzorak stabla *C. bulbosum* sa Vlasine iz 2013. godine. Rezultati ispitivanja antioksidativne aktivnosti svih delova svih ispitivanih biljnih vrsta ovog roda ukazuju da su bolje (približno dva puta) antioksidativne karakteristike ispoljila etarska ulja izolovana iz korena u odnosu na etarska ulja izolovana iz nadzemnih delova biljke. Uzorak korena *C. bulbosum* je pokazivao aktivnost od  $0,85 \pm 0,02$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$  dok su aktivnosti etarskih ulja iz cveta, stabla i celokupnog nadzemnog dela bile  $0,38 \pm 0,04$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ,  $0,24 \pm 0,01$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$  i  $0,30 \pm 0,04$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ , respektivno. Kod biljne vrste *C. coloratum*, etarsko ulje korena je imalo aktivnost  $20,63 \pm 0,04$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ , stablo  $9,8 \pm 0,4$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ , cvet  $8,7 \pm 0,5$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ , plod  $7,7 \pm 0,1$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$  i nadzemni deo  $8,1 \pm 0,1$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ . Uzorci etarskih ulja izolovanih iz različitih delova biljne vrste *C. temulum* koji je prikupljan sa teritorije Niša su pokazivala aktivnost koja se značajno razlikovala u zavisnosti od toga iz kog dela biljke je etarsko ulje izolovano. Prema tome, etarsko ulje korena je pokazalo aktivnost od  $56,9 \pm 0,1$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ , etarsko ulje izolovano iz cveta  $15,2 \pm 0,2$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$  i stabla  $18,8 \pm 0,3$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ , dok je aktivnost etarskog ulja nadzemnog dela iznosila  $20,79 \pm 0,00$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ . Uzorci *C. aureum* i *C. bulbosum* koji su prikupljeni sa iste lokacije (Vlasina) i iste godine (2013. godina) u poređenju sa ostalim uzorcima pokazuju izuzetno slabu antioksidativnu aktivnost.

#### **4.2.2. Ispitivanje antioksidativne aktivnosti različitih vrsta roda *Chaerophyllum L.* primenom DPPH metode**

Za razliku od rezultata dobijenih ABTS metodom u kojima su uzorci korena pokazivali dvostruko veću aktivnost u odnosu na nadzemne delove biljke, najveću antioksidativnu aktivnost prema rezultatima dobijenim DPPH metodom su pokazala etarska ulja izolovana iz nadzemnih delova biljne vrste *C. coloratum* s tim što je najbolju aktivnost imao uzorak etarskog ulja stabla. S druge strane, najmanju aktivnost prema DPPH radikalu su posedovala etarska ulja vrste *C. aromaticum*. Ukoliko se uporedi aktivnosti etarskih ulja

izolovanih iz iste biljke, ali iz različitih delova, uočava se da postoji razlika u aktivnosti u zavisnosti od toga iz kog dela je izolovano ulje. Jedino je kod biljne vrste *C. aromaticum* ova aktivnost bila približno jednaka i za etarsko ulje izolovano iz nadzemnog dela biljke ( $0,42 \pm 0,03 \mu\text{g TE/ mg ulja}$ ) kao i za ulje izolovano iz korena ( $0,47 \pm 0,02 \mu\text{g TE/ mg ulja}$ ). S druge strane, ukoliko se uporede rezultati ispitivanja antioksidativne aktivnosti DPPH metodom etarskih ulja izolovanih iz nadzemnog dela iste biljne vrste ali branih na različitim lokacijama, može se zaključiti da pored toga što antioksidativna aktivnost zavisi od dela biljke iz kojeg je etarsko ulje izolovano, ona takođe zavisi i od klimatskih kao i od uslova podloge na kojoj data biljna vrsta raste. Upoređivanjem antioksidativne aktivnosti dobijene DPPH metodom tri uzorka etarskog ulja izolovanih iz nadzemnih delova biljne vrste *C. temulum*, ali prikupljenih sa različitih lokacija uočavaju se značajne razlike u aktivnostima između ispitivanih uzoraka. Uzorak iz Niša je pokazao aktivnost od  $3,39 \pm 0,09 \mu\text{g TE/ mg ulja}$ , što predstavlja sedam puta veću aktivnost u odnosu na uzorke iz Temske ( $0,58 \pm 0,04 \mu\text{g TE/ mg ulja}$ ) i Brzeća ( $0,49 \pm 0,02 \mu\text{g TE/ mg ulja}$ ). Ista situacija je primećena i kod uzoraka biljne vrste *C. aureum* sa različitih lokacija. Uzorak sa Vlasine je imao aktivnost od  $1,9 \pm 0,2 \mu\text{g TE/ mg ulja}$ , uzorak sa Kopaonika skoro duplo manji  $1,07 \pm 0,05 \mu\text{g TE/ mg ulja}$  dok je uzorak iz Temske pokazao aktivnost koje je bila više od deset puta manja u odnosu na uzorak sa Vlasine ( $0,150 \pm 0,009 \mu\text{g TE/ mg ulja}$ ). Sa druge strane, ukoliko poređenjem uzoraka biljne vrste *C. bulbosum* branih sa iste lokacije, ali u vremenskom razmaku od pet godina, uočava se da su uzorak iz 2013. godine kao i uzorak iz 2018. godine pokazivali slabu ali međusobno uporedivu aktivnost ( $1,47 \pm 0,06 \mu\text{g TE/ mg ulja}$  i  $1,34 \pm 0,04 \mu\text{g TE/ mg ulja}$ , respektivno).

#### **4.2.3. Ispitivanje antioksidativne aktivnosti različitih vrsta roda *Chaerophyllum* L. primenom FRAP metode**

Vrednosti antioksidativne aktivnosti dobijene kao rezultat primene FRAP testa su bile u rasponu između  $0,017 \pm 0,001 \mu\text{g Fe/ mg ulja}$  za uzorak etarskog ulja nadzemnog dela biljne vrste *C. aureum* sa teritorije Temske do  $1,90 \pm 0,04 \mu\text{g Fe/ mg ulja}$  kada je u pitanju uzorak etarskog ulja korena vrste *C. temulum* iz Niša. Uočava se da je antioksidativna aktivnost uzoraka korena bila veća u odnosu na uzorke nadzemnih delova kod svih uzoraka osim vrste *C. bulbosum* kod koje se vrednosti za antioksidativnu aktivnost ulja iz različitih delova biljke nisu značajno razlikovali. Etarsko ulje izolovano iz korena vrste *C. aromaticum* je pokazalo aktivnost koja je iznosila  $0,353 \pm 0,004 \mu\text{g Fe/ mg ulja}$  dok je antioksidativna aktivnost nadzemnog dela bila skoro duplo manja  $0,198 \pm 0,002 \mu\text{g Fe/ mg ulja}$ . Kod vrste *C. coloratum*

kao i kod vrste *C. temulum* je primećena slična situacija, s tim što je kod Uzorak korena vrste *C. coloratum* ( $1,05 \pm 0,05$   $\mu\text{g Fe/ mg ulja}$ ) je deset puta veća u poređenju sa aktivnostima uzorka stabla ( $0,11 \pm 0,00$   $\mu\text{g Fe/ mg ulja}$ ), cveta ( $0,10 \pm 0,01$   $\mu\text{g Fe/ mg ulja}$ ), ploda ( $0,06 \pm 0,02$   $\mu\text{g Fe/ mg ulja}$ ) i nadzemnog dela ( $0,08 \pm 0,01$   $\mu\text{g Fe/ mg ulja}$ ) Slična situacija je i sa uzorcima vrste *C. temulum*, gde takođe ulje korena ispoljava najveću antioksidativnu aktivnost određenu FRAP metodom. Uzorak etarskog ulja nadzemnog dela biljne vrste *C. aureum* sa Vlasine pokazuje aktivnost ( $0,362 \pm 0,003$   $\mu\text{g Fe/ mg ulja}$ ) koja je oko dvadeset puta već u odnosu na aktivnost koju su pokazali uzorci sa druge dve lokacije ( $0,017 \pm 0,001$   $\mu\text{g Fe/ mg ulja}$  uzorak iz Temske i  $0,019 \pm 0,001$   $\mu\text{g Fe/ mg ulja}$  uzorak sa Kopaonika).

#### **4.2.4. Ispitivanje antioksidativne aktivnosti različitih vrsta roda *Chaerophyllum L.* primenom CUPRAC metode**

Rezultati CUPRAC testa su pokazali da najveću antioksidativnu aktivnost pokazuje etarsko ulje korena biljne vrste *C. temulum* iz Niša ( $11,7 \pm 0,1$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ) dok je najmanja aktivnost uzorka etarskog ulja izolovanog iz nadzemnog dela iste biljne vrste ( $1,50 \pm 0,03$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ) ali sa druge lokacije (Temska). I kod ostalih ispitivanih iljnih vrsta uzorci etarskih ulja korena pokazivali su bolju aktivnost u odnosu na etarska ulja izolovana iz nadzemnih delova biljke (kao kod ABTS i FRAP testa). Kod vrste *C. aromaticuma* uzorak korena ( $5,5 \pm 0,1$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ) je pokazao duplo veću aktivnost u odnosu na uzorak nadzemnog dela biljke ( $2,82 \pm 0,06$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ). Kada je u pitanju uzorak *C. bulbosum* koren ( $7,97 \pm 0,08$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ) i cvet ( $7,30 \pm 0,01$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ) su pokazivali približno istu antioksidativnu aktivnost, dok su stablo ( $4,78 \pm 0,04$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ) i celokupan nadzemni deo ( $6,1 \pm 0,2$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ) imali nešto niže vrednosti. Različiti delovi biljne vrste *C. coloratum* su pokazivali različite aktivnosti pri čemu je koren pokazao najveću ( $9,9 \pm 0,4$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ), a stablo najmanju aktivnost ( $7,90 \pm 0,07$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ), dok su sa druge strane aktivnosti etarskih ulja cveta ( $8,11 \pm 0,05$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ), ploda ( $8,55 \pm 0,08$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ) i nadzemnog dela bile približno iste ( $8,25 \pm 0,04$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ). Cvet i stablo vrste *C. hirsutum* su pokazali aktivnost koja je iznosila  $2,16 \pm 0,02$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$  i  $2,66 \pm 0,04$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ , respektivno. FRAP test uzorka vrste *C. temulum*, pokazuje da ulje korena ima najbolju aktivnost ( $11,7 \pm 0,1$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ), dok uzorci stabla ( $9,03 \pm 0,02$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ), cveta ( $7,33 \pm 0,04$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ) i nadzemnog dela ispoljavaju manju aktivnost ( $4,33 \pm 0,03$   $\mu\text{g TE/ mg ulja}$ ).

#### **4.2.5. Ispitivanje antioksidativne aktivnosti različitih vrsta roda *Chaerophyllum* L. primenom TRP metode**

Ukupna redukciona moć ispitivanih etarskih ulja se kretala u rasponu od 0 do  $0,48 \pm 0,01$   $\mu\text{g}$  AAE/ mg ulja pri čemu se najbolja aktivnost pripisuje uzorku etarskog ulja izolovanog iz korena vrste *C. temulum* iz Niša ( $0,48 \pm 0,01$   $\mu\text{g}$  AAE/ mg ulja), dok se potpuno odsustvo antioksidativne aktivnosti pripisuje uzorku koji pripada etarskom ulju izolovanom iz nadzemnog dela iste biljne vrste ali sa lokacije Temska ( $0,002 \pm 0,001$   $\mu\text{g}$  AAE/ mg ulja). Ukoliko se uporede sva tri uzorka etarskih ulja izolovanih iz nadzemnog dela vrste *C. temulum* sa različitih lokacija može se uočiti o da postoji velika razlika u aktivnostima, pri čemu uzorak iz Niša pokazuje najveću aktivnost ( $0,17 \pm 0,01$   $\mu\text{g}$  AAE/ mg ulja), zatim sledi uzorak sa Kopaonika ( $0,05538$   $\mu\text{g}$  AAE/ mg ulja) i na kraju uzorak iz Temske koji nije pokazao aktivnost. Upoređivanjem aktivnosti vrste *C. aureum* sa različitih lokacija može se zaključiti da svi ispitivani uzorci pokazuju zanemarljivu, ali uporedivu aktivnost. Aktivnosti uzoraka vrste *C. bulbosum* prikupljeni sa iste lokacije ali različitih godina bitno su se razlikovale (što nije bio slučaj sa ovim uzorcima kada su ispitivane aktivnosti primenom drugih metoda). Rezultati pokazuju da su uzorci iz 2018. godine bili znatno aktivniji u odnosu na iste uzorke iz 2013 godine.

Rezultati dobijeni ispitivanjem antioksidativne aktivnosti ukazuju na to da uzorci etarskog ulja izolovani iz različitih vrsta roda *Chaerophyllum* L. poseduju slab antioksidativni potencijal, što je u neku ruku i očekivano obzirom na hemijski sastav etarskih ulja.

### **4.3. Ispitivanje antimikrobne aktivnosti etarskih ulja vrsta roda *Chaerophyllum* L.**

Antimikrobna aktivnost etarskih ulja testirana je na sojeve Gram-pozitivnih (*Bacillus subtilis* subsp. *spizizenii* ATCC 6633 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538) i Gram-negativnih bakterija (*Escherichia coli* ATCC 8739 i *Salmonella abony* ATCC 6017) korišćenjem disk difuzione metode a rezultati su prikazani u Tabeli 30.

**Tabela 30.** Antimikrobna aktivnost etarskih ulja vrsta roda *Chaerophyllum* L. sa teritorije Srbije i Crne Gore.

<i>Uzorak</i>		<i>E. coli</i>	<i>B. spizizeni</i>	<i>S. aureus</i>	<i>S. abony</i>
<i>C. aromaticum</i>	c	-	17 mm	35 mm	-
koren	s	-	-	-	-
<i>C. aromaticum</i>	c	-	-	-	-
nadzemni deo	s	-	-	-	-
<i>C. aureum</i>	c	-	-	-	-
stablo	s	-	-	-	-
<i>C. aureum</i>	c	-	-	-	-
nadzemni deo	s	-	-	-	-
<i>C. aureum</i>	c	-	-	-	-
cvet	s	-	-	-	-
<i>C. aureum</i>	c	-	17 mm	-	-
(Temska) nadzemni deo	s	-	-	-	-
<i>C. aureum</i>	c	-	18 mm	11 mm	-
(Kopaonik) nadzemni deo	s	-	23 mm	-	-
<i>C. bulbosum</i>	c	-	16 mm	10 mm	-
2018 koren	s	-	-	-	-
<i>C. bulbosum</i>	c	-	14 mm	12 mm	-
2018 nadzemni deo	s	-	-	-	-
<i>C. bulbosum</i>	c	-	13 mm	-	-
2018 stablo	s	-	-	-	-
<i>C. bulbosum</i>	c	-	14 mm	11 mm	-
2018 cvet	s	-	-	-	-
<i>C. coloratum</i>	c	-	-	-	-
cvet	s	-	-	-	-
<i>C. coloratum</i>	c	-	15 mm	-	14 mm
plod	s	-	-	-	-
<i>C. coloratum</i>	c	-	15 mm	-	13 mm
stablo	s	-	-	-	-
<i>C. coloratum</i>	c	-	14 mm	13 mm	-
nadzemni deo	s	-	-	-	-
<i>C. coloratum</i>	c	-	17 mm	17 mm	-
koren	s	-	-	-	-
<i>C. hirsutum</i>	c	-	-	13 mm	-
cvet	s	-	-	-	-
<i>C. hirsutum</i>	c	-	-	25 mm	-
stablo	s	-	-	-	-
<i>C. hirsutum</i>	c	-	14 mm	12 mm	-
koren	s	-	-	-	-
<i>C. temulum</i>	c	-	-	-	-
(Brzeće) nadzemni deo	s	-	-	-	-
<i>C. temulum</i>	c	-	15 mm	-	-
(Temska) nadzemni deo	s	-	-	-	-
<i>C. temulum</i>	c	-	13 mm	18 mm	-
2017 (Niš) cvet	s	-	-	-	-
<i>C. temulum</i>	c	-	13 mm	-	-
2017 (Niš) stablo	s	-	-	-	-
<i>C. temulum</i>	c	-	-	18 mm	-
2017 (Niš) nadzemni deo	s	-	-	35 mm	-
<i>C. temulum</i>	c	-	-	-	-
cvet	s	-	-	21	-
Streptomycin	c	15 mm	24 mm	23 mm	19 mm
	s	26 mm	-	-	-
Hloramfenikol	c	25 mm	33 mm	32 mm	30 mm
	s	29 mm	-	-	39 mm

Vrednosti su izražene kao srednja vrednost zone inhibicije nakon tri ponavljanja (mm) uključujući disk; c: baktericidno delovanje; s: bakteriostatska aktivnost; - : nije aktivan. Aktivne količine etarskih ulja (3 mg / disk / 9 mm), hloramfenikol (30 µg / disk), streptomycin (10 µg / disk). Heksan, koji se koristio za rastvaranje uzoraka, korišćen je kao negativna kontrola i nije pokazao nikakvu aktivnost.



Na osnovu dobijenih rezultata može se izvesti zaključak da su Gram-negativne bakterije bile rezistentnije prema ispitivanim etarskim uljima od Gram-pozitivnih bakterija. Nijedno od ispitivanih ulja nije imalo nikakvu aktivnost prema bakteriji *E. coli* dok su jedino etarska ulja izolovana iz ploda i stabla biljne vrste *C. coloratum* pokazala baktericidnu aktivnost prema *S. abony*.

Ispitivanjem antimikrobne aktivnosti etarskih ulja izolovanih iz nadzemnog dela i korena biljne vrste *C. aromaticum* u punoj vegetativnoj fazi može se zaključiti da etarsko ulje izolovano iz nadzemnih delova ne pokazuje antimikrobnu aktivnost prema ispitivanim sojevima dok je sa druge strane, etarsko ulje korena imalo baktericidno dejstvo prema Gram-pozitivnim bakterijama sa prečnicima zone inhibicije koji su iznosili 17 mm za *B. spizizenii*, odnosno 35 mm za *S. aureus*. Od svih ispitivanih biljnih vrsta *C. aromaticum* je jedina vrsta kod koje je koren pokazao veću aktivnost u odnosu na nadzemni deo. Ispitivanjem antimikrobne aktivnosti mikrodilucionom metodom etarskog ulja izolovanog iz nadzemnog dela *C. aromaticum* u cvetu (Kürkçüoğlu i sar., 2018) dobijeni su rezultati koji pokazuju da ispitivano etarsko ulje ima umerenu aktivnost prema ispitivanim sojevima bakterija *S. aureus* ATCC 29213 (MIC: 156 µg/ml) and *S. epidermidis* ATCC 12228 (MIC: 625 µg/ml).

Iz rezultata ispitivanja antimikrobne aktivnost etarskih ulja izolovanih iz biljne vrste *C. aureum* branih sa tri različite lokacije, proističe da etarska ulja izolovana iz različitih delova uzorka sa Vlasine nemaju nikakvu aktivnost ni prema jednoj testiranoj bakteriji, dok je etarsko ulje izolovano iz nadzemnog dela *C. aureum* koji je bran na lokaciji Temske pokazao baktericidno dejstvo prema bakteriji *B. spizizenii* (prečnik zone inhibicije 17 mm), dok je uzorak sa Kopaonika ispoljio i baktericidno (prečnik zone inhibicije 18 mm) i bakteriostatsko dejstvo (prečnik zone inhibicije 23 mm) takođe prema ovoj bakteriji kao i baktericidno dejstvo prema *S. aureus* (prečnik zone inhibicije 11 mm). Dobijeni rezultati se razlikuju od rezultata do kojih su došli Lakušić i saradnici (2009), kod kojih su uzorci etarskih ulja sa Stare Planine i Kopaonika bili aktivni prema bakterijama *S. aureus*, *S. epidermidis*, *M. luteus*, *E. coli* i *K. pneumoniae*. Međutim, u ovom radu nije naglašeno kog su prečnika bili diskovi koji su bili korišćeni kao ni količina etarskog ulja koja je nanošena na ove diskove, pa je samim tim poređenje naših i njihovih rezultata diskutabilno.

Etarska ulja izolovana iz različitih delova biljne vrste *C. bulbosum* imala su baktericidni efekat prema Gram pozitivnim bakterijama, pri čemu su svi uzorci (cvet, stablo, nadzemni deo i koren) imali umerenu aktivnost prema *B. spizizenii*, dok prema *S. aureus* jedino ulje dobijeno iz stabla nije pokazalo nikakvu aktivnost. Prethodni rezultati o

antimikrobnoj aktivnosti etarskog ulja izolovanog iz epigealnih delova *C. bulbosum* iz Irana (Masoudi i sar., 2011) su pokazali da je ispitivani uzorak imao značajnu aktivnost prema Gram-pozitivnim bakterijama (*S. aureus*, *Bacillus anthracis* i *Streptococcus piogenes*), umerenu inhibitornu aktivnost protiv *E. coli* dok je protiv *K. pneumonie* i *P. aeruginosa* bio potpuno neaktivan. Ove razlike u antibakterijskoj aktivnosti mogu se objasniti činjenicom da ukoliko uporedimo naš i gore pomenuti uzorak iz Irana, možemo primetiti da postoje značajne razlike u hemijskom sastavu etarskih ulja koje mogu biti posledica toga da smo mi vršili destilaciju svežeg biljnog materijala, dok je kod njih u pitanju bilo etarsko ulje izolovano iz suvog biljnog materijala.

Antimikrobna aktivnost etarskog ulja *C. coloratum* se razlikovala u zavisnosti od toga iz kog dela biljke je ulje izolovano. Samim tim, etarsko ulje cveta nije pokazalo nikakvu aktivnost prema ispitivanim bakterijskim sojevima. Etarska ulja stabla i ploda su ispoljila baktericidno dejstvo prema *B. spizizenii* (zona inhibicije 15 mm u oba slučaja) i *S. abony* (prečnik zone inhibicije ploda 14 mm i stabla 13 mm). I na kraju, etarska ulje nadzemnog dela i korena su bila aktivna prema *B. spizizenii* (14 mm nadzemni deo i 17 mm koren) i *S. aureus* (13 mm nadzemni deo, 17 mm koren).

Etarska ulja izolovana iz različitih delova biljke *C. hirsutum* su pokazala baktericidnu aktivnost prema bakteriji *S. aureus* sa zonama inhibicije koje su iznosile 12 mm za uzorak korena, 13 mm za uzorak cveta i 25 mm za uzorak stabla. Pored ove aktivnosti, uzorak etarskog ulja korena je takođe ispoljio aktivnost prema *B. spizizenii* i to sa prečnikom zone inhibicije od 14 mm.

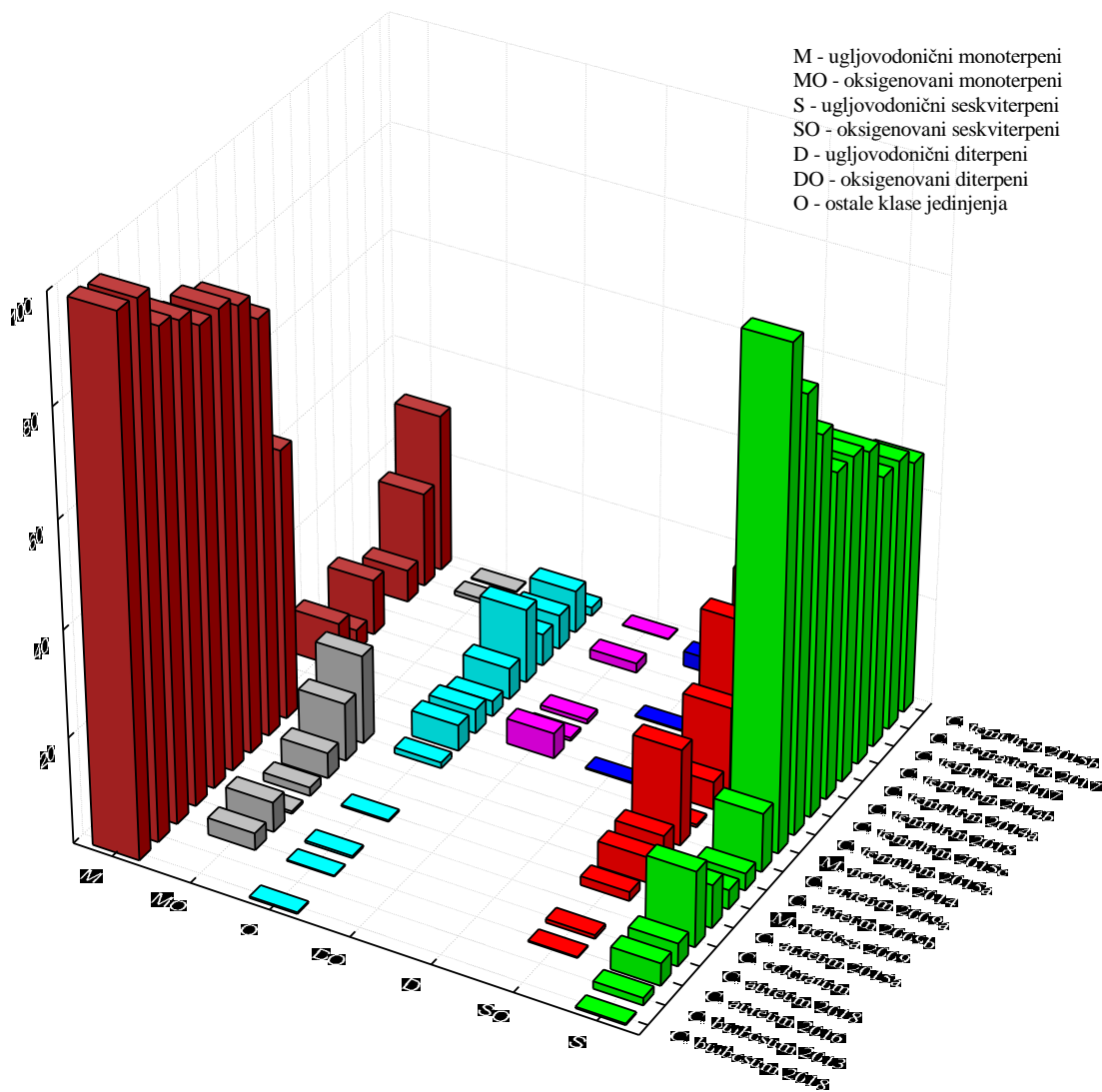
Antimikrobna aktivnost uzoraka biljne vrste *C. temulum* se razlikovala u zavisnosti od lokacije na kojoj je biljka prikupljena, pa tako uzorak etarskog ulja nadzemnog dela sa Kopaonika nije pokazao nikakvu aktivnost, dok je uzorak iz Temske ispoljio baktericidnu aktivnost prema *B. spizizenii* (15 mm). Etarsko ulje nadzemnog dela *C. temulum*-a sa teritorije Niša je pored baktericidne (18 mm) imao i bakteriostatsku aktivnost (35 mm) prema *S. aureus*, dok su uzorci cveta i stabla pokazali baktericidnu aktivnost prema *B. spizizenii* (prečnik zone inhibicije 13 mm), pri čemu je uzorak cveta pored ove pokazao aktivnost i prema *S. aureus* u prečniku od 18 mm.

Standardni antibiotici (pozitivna kontrola), znatno su bolje delovali na sve mikroorganizme od ispitivanih uzoraka etarskih ulja.

## 4.4. Statistička obrada podataka

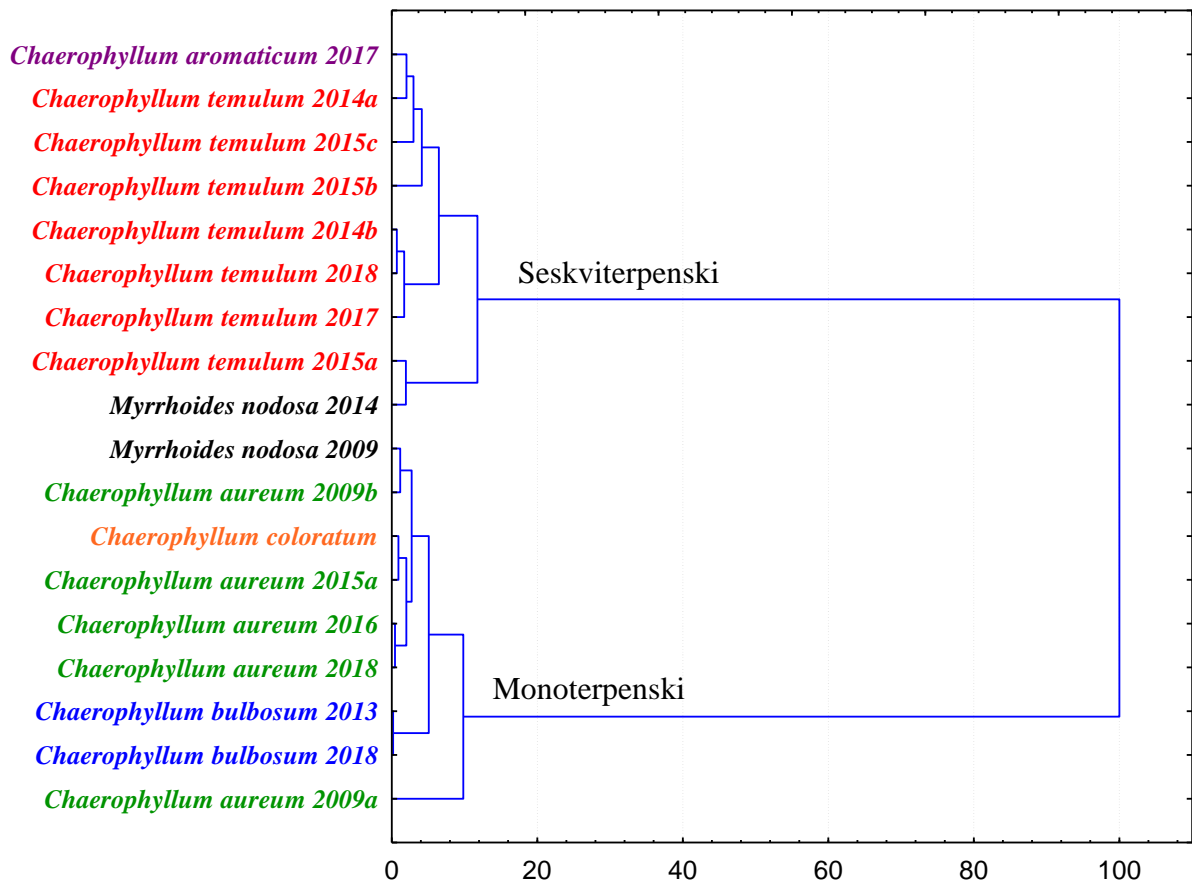
### 4.4.1. Statistička analiza sastava etarskih ulja biljnih vrsta *Chaerophyllum L.* i *Myrrhoides Fabr.* sa teritorije Srbije i Crne Gore

Tabele korišćene za statističku analizu su date u prilogu 52 i 53.



Slika 12. 3D grafički prikaz relativne zastupljenosti klasa identifikovanih jedinjenja u uzorcima vrsta roda *Chaerophyllum L.* i *Myrrhoides Fabr.* sa teritorije Srbije

Na slici 13 je prikazan dendrogram dobijen AHC analizom kada su kao varijable korišćene klase identifikovanih jedinjenja u ispitivanim uzorcima.

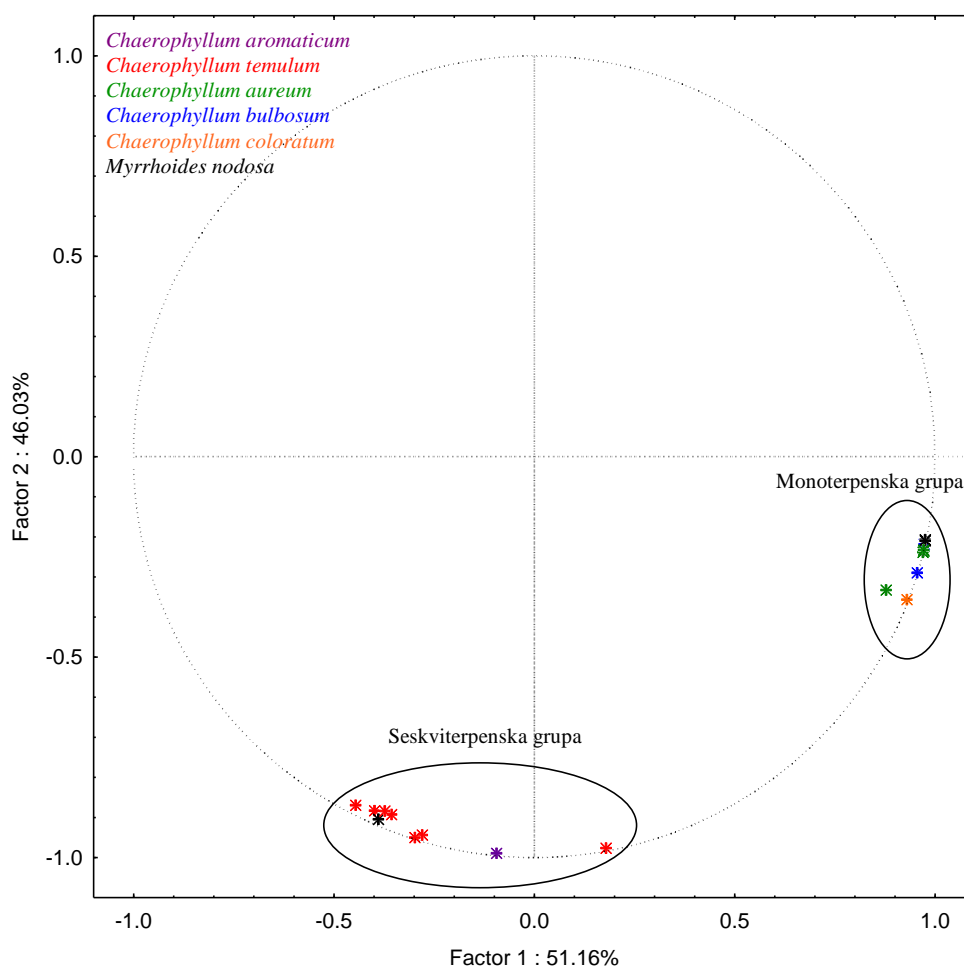


Slika 13. AHC dendrogram

Na dendrogramu se uočavaju dva jasno odvojena klastera. U prvom “seskviterpenskom” klasteru su grupisani uzorci u kojima je dominantna klasa jedinjenja ugljovodonični seskviterpeni, dok su u drugom “monoterpenskom” klasteru uzorci u kojima su ugljovodonični monoterpeni identifikovani kao dominantna jedinjenja. U okviru seskviterpenskog klastera se uočavaju dva podklastera nejednake veličine - manji obuhvata uzorke *C. temulum* 2015a i *M. nodosa* 2014 i veći koji sadrži sve ostale uzorke biljne vrste *C. temulum* i *C. aromaticum*. Najveća sličnost, okarakterisana najmanjim Euklidovim rastojanjem, je uočena između uzoraka *C. bulbosum* 2013 i *C. bulbosum* 2018 (rastojanje 1) i *C. aureum* 2016 i *C. aureum* 2018 (rastojanje 3). U monoterpenskom klasteru uzorak *C. aureum* 2009a predstavlja izdvojen podklaster, dok su svi ostali uzorci ove biljne vrste, kao i uzorci vrste *C. bulbosum* i *C. coloratum* u drugom podklasteru koji je najkompaktniji podklaster (rastojanje 35,5).

Ono što je interesantno je to da su uzorci *M. nodosa*, koji su u klasifikacijama baziranim na molekulskim markerima bili odvojeni u monotipski klaster u odnosu na *Chaerophyllum*, u slučaju kada su analizirani uzorci sa teritorije Srbije, ipak ostali grupisani u okviru istih klastera sa *Chaerophyllum* uzorcima. Uzorak *M. nodosa* iz Srbije sa lokacije Tara (Perućac) je grupisan zajedno sa uzorcima *C. temulum* u okviru “seskviterpenskog” klastera, dok je uzorak sa teritorije Crne Gore, tačnije sa planine Hajla, grupisan sa monoterpenskim *Chaerophyllum* uzorcima.

Grafički prikaz PCA analize dobijene kada se za originalne varijable primene relativni procenti klasa jedinjenja identifikovanih u uzorcima etarskih ulja dat je na slici 14.



Slika 14. PCA plot

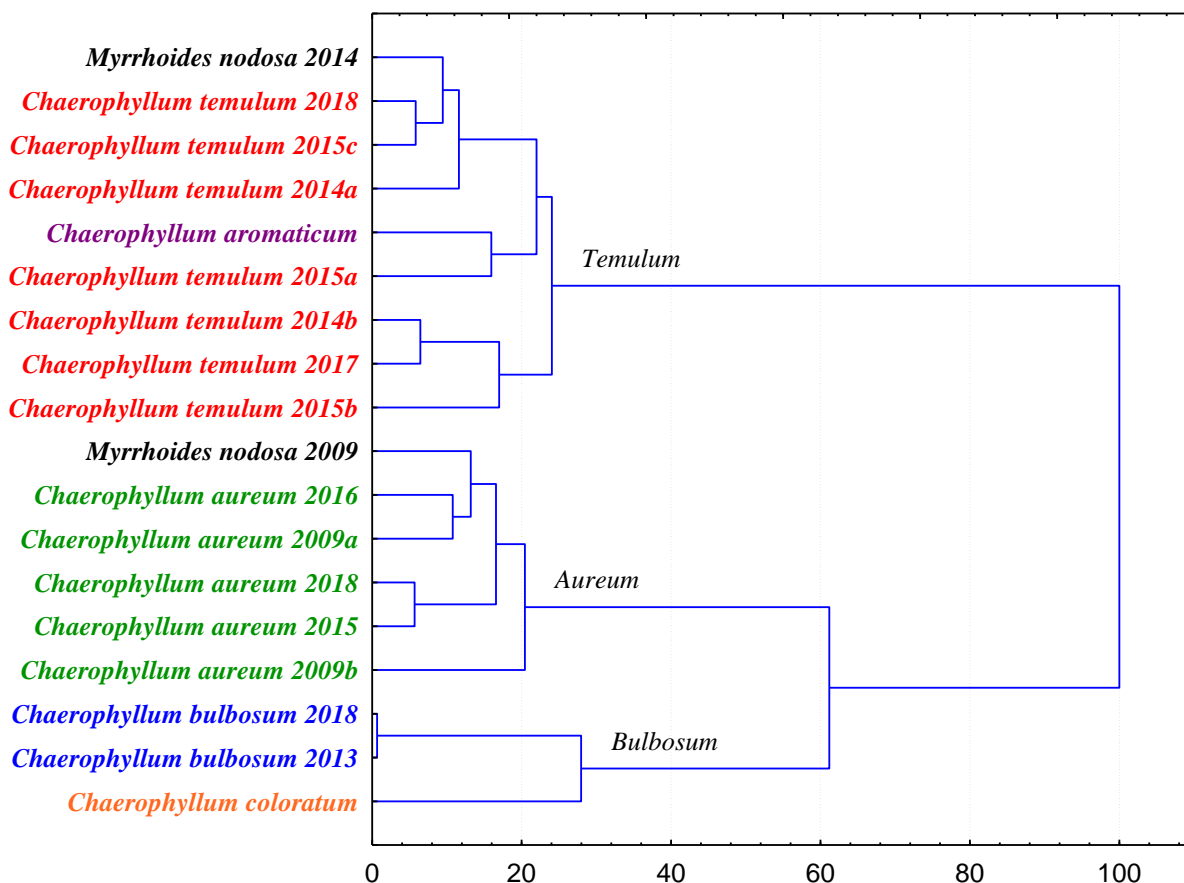
Korelaciona matrica pokazuje da sve varijable imaju korelacioni koeficijent iznad 0,9, a po kriterijumu da bar jedan koeficijent korelacije poseduje apsolutnu vrednost veću od 0,3 (Kinneear i Gray 1994), za dalju analizu su u razmatranje uzete sve varijable.

U posmatranoj analizi svojstvena vrednost prvog faktora je 9,2 tako da prvi faktor objašnjava 51,16% varijanse među varijablama, dok je svojstvena vrednost drugog faktora 8,3 i on objašnjava 46,03% (zajedno objašnjavaju čak 97,19% ukupnog varijabiliteta podataka).

Doprinos ugljovodoničnih monoterpena prvom faktoru je 86,65%, dok najveći doprinos na drugi faktor imaju ugljovodonični monoterpeni (67,49%).

Rezultati PCA analize se u potpunosti slažu sa rezultatima AHC analize. Na slici se uočava podela uzoraka u dve grupe. U okviru “*monoterpenske*“ grupe se nalaze svi uzorci vrsta *C. aureum*, *C. bulbosum*, *C. coloratum* kao i uzorak *M. nodosa* iz Crne Gore, dok se na drugoj strani u okviru “*seskviterpenske*“ grupe, pored uzoraka vrste *C. temulum* nalazi uzorak *C. aromaticum* kao i uzorak *M. nodosa* sa Tare. Svi ispitivani uzorci imaju negativno opterećenje na faktor 2, pa su samim tim i svi smešteni u negativnom delu u odnosu na faktor 2 osu. Uzorci koji pripadaju “*monoterpenskoj*“ grupi imaju pozitivno opterećenje na faktor 1, što se vidi na osnovu njihovog položaja u pozitivnom delu u odnosu na faktor 1. Sa druge strane, uzorci koji pripadaju “*seskviterpenskoj*“ grupi imaju negativno opterećenje na faktor 1, osim uzorka *C. temulum* sa Kopaonika koji ima pozitivno opterećenje i koji se nalazi malo udaljen u odnosu na ostale uzorke ove vrste. Njegov položaj i blago približavanje monoterpenskoj grupi se objašnjava velikim procentnim sadržajem monoterpenske frakcije, što nije slučaj sa ostalim uzorcima biljne vrste *C. temulum*.

AHC dendogram dobijen analizom uzoraka biljne vrste *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr. sa teritorije Srbije i Crne Gore kada su kao originalne varijable uzete komponente koje su prisutne makar u jednom uzorku sa procentnim sadržajem  $\geq 5\%$  je prikazan na slici 15.



Slika 15. AHC dendrogram

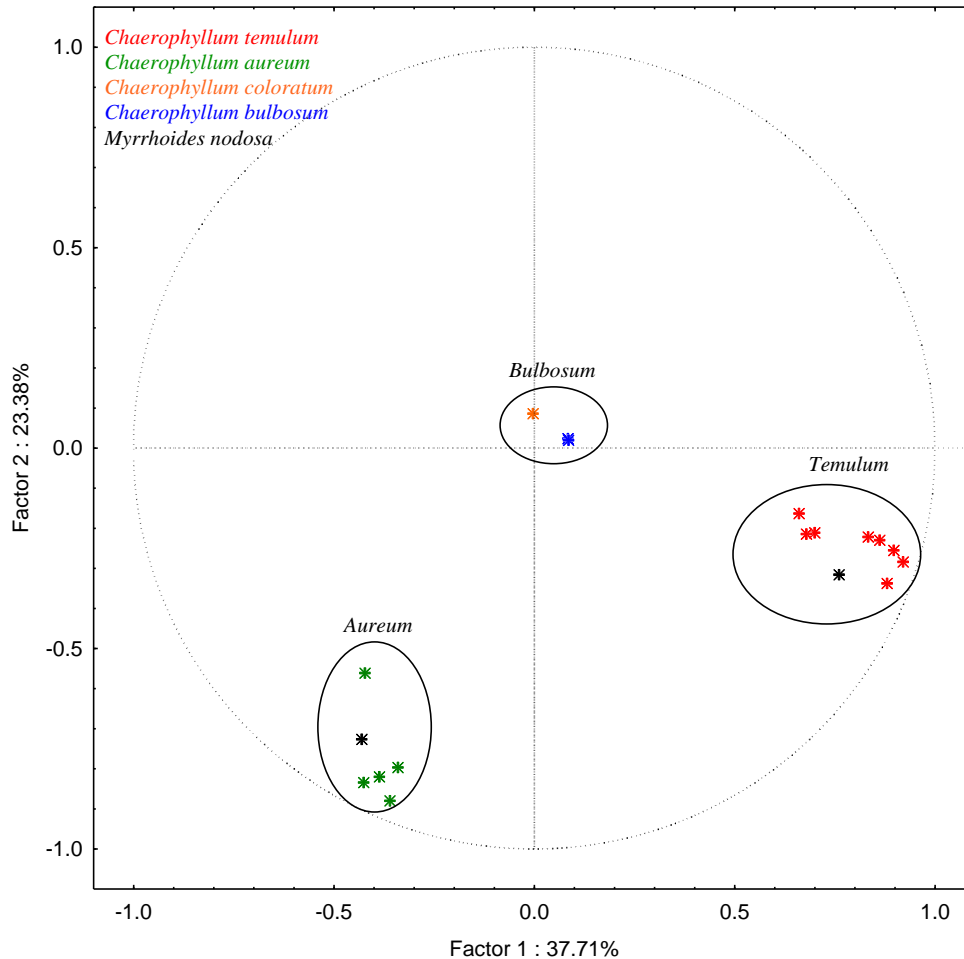
Na prikazanom dendogramu uočavaju se tri klastera.

Prvi klaster se sastojao od svih uzoraka biljne vrste *C. temulum*, uzorka *M. nodosa* iz Srbije i *C. aromaticum*. Ovaj klaster je nazvan “*temulum*” klaster jer su u njemu grupisani svi *C. temulum* uzorci. U okviru ovog klastera se uočava grupisanje uzoraka u tri podklastera, pri čemu se najveća sličnost uočava između etarskih ulja *C. temulum* 2018 i *C. temulum* 2015 (rastojanje 1,5), kao i ulja *C. temulum* 2014b i *C. temulum* 2017 (rastojanje 1,7). Ulje biljne vrste *C. aromaticum* i ulje *C. temulum* 2015a predstavljaju jedan od tri podklastera ovog “*temulum*” klastera.

Drugi klaster “*aureum*” klaster se sastojao od svih uzoraka biljne vrste *C. aureum* kojima je u istom klasteru pridružen i uzorak *M. nodosa* iz Crne Gore. U okviru ovog klastera, najveća sličnost je između *C. aureum* 2018 i *C. aureum* 2015 (rastojanje 1,5).

Treći “*bulbosum*” klaster je najmanji i predstavlja klaster u kome se nalaze svi uzorci biljne vrste *C. bulbosum* grupisani u jednom podklasteru kao i uzorak ulja iz biljke *C. coloratum* koji sam predstavlja drugi podklaster u okviru ovog “*bulbosum*” klastera.

PCA plot kada su kao originalne varijable korišćene komponente identifikovane makar u jednom uzorku sa procentualnom zastupljenošću  $\geq 5\%$  je prikazan na slici 16. Osa faktor 1 objašnjava 37,71%, a osa faktor 2 23,38% ukupne varijabilnosti.



Slika 16. PCA plot

Korelaciona matrica pokazuje da svaka varijabla ima bar jedan koeficijent korelacije sa apsolutnom vrednošću većom od 0,3 - što je minimum koji se predlaže kao kriterijum da bi se varijabla uvrstila u analizu (Kinneary i Gray 1994), pa se za dalju analizu u razmatranje uzimaju sve varijable.

Svi faktori koje imaju svojstvenu vrednost veću od 1 su uzeti u obzir - Kaiser-ov kriterijum (Kaiser 1960). U posmatranoj analizi svojstvena vrednost prvog faktora je 7,04 tako da prvi faktor objašnjava 39,12% varijanse među varijablama, dok drugi faktor ima svojstvenu vrednost 3,85 i objašnjava 21,38%. Faktori 3 i 4 takođe imaju svojstvene vrednosti veće od 1, međutim prve dve ose objašnjavaju preko 60% ukupne varijabilnosti pa se samo njihovom analizom može doći do zadovoljavajućih rezultata uticaja pojedinih komponenti na

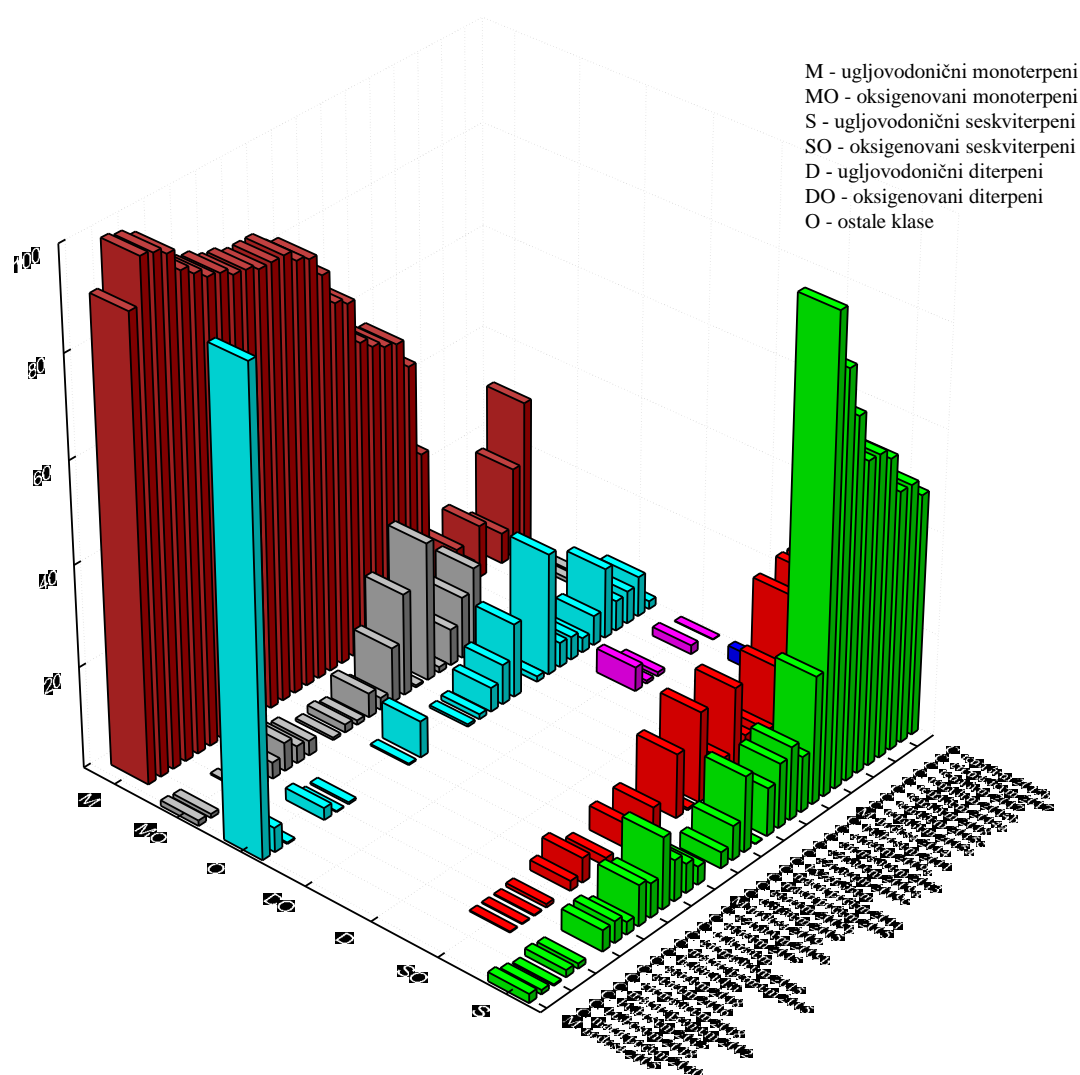


ukupnu varijansu. Formiranju ose faktor 1 najviše doprinosi germakren D (51,2%), dok u formiranju ose faktor 2 najveći doprinos ima sabinen i to sa 62%. Veliko pozitivno opterećenje na prvi faktor imaju svi *C. temulum* uzorci kao i uzorak *M. nodosa* 2014, što je i očekivano jer su to svi uzorci u kojima je germakren D identifikovan kao glavna komponenta. U odnosu na faktor 2, svi uzorci osim *C. bulbosum* 2013, *C. bulbosum* 2018 i *C. coloratum* imaju negativno optećenje, pa se samim tim i nalaze u negativnom delu ove ose.

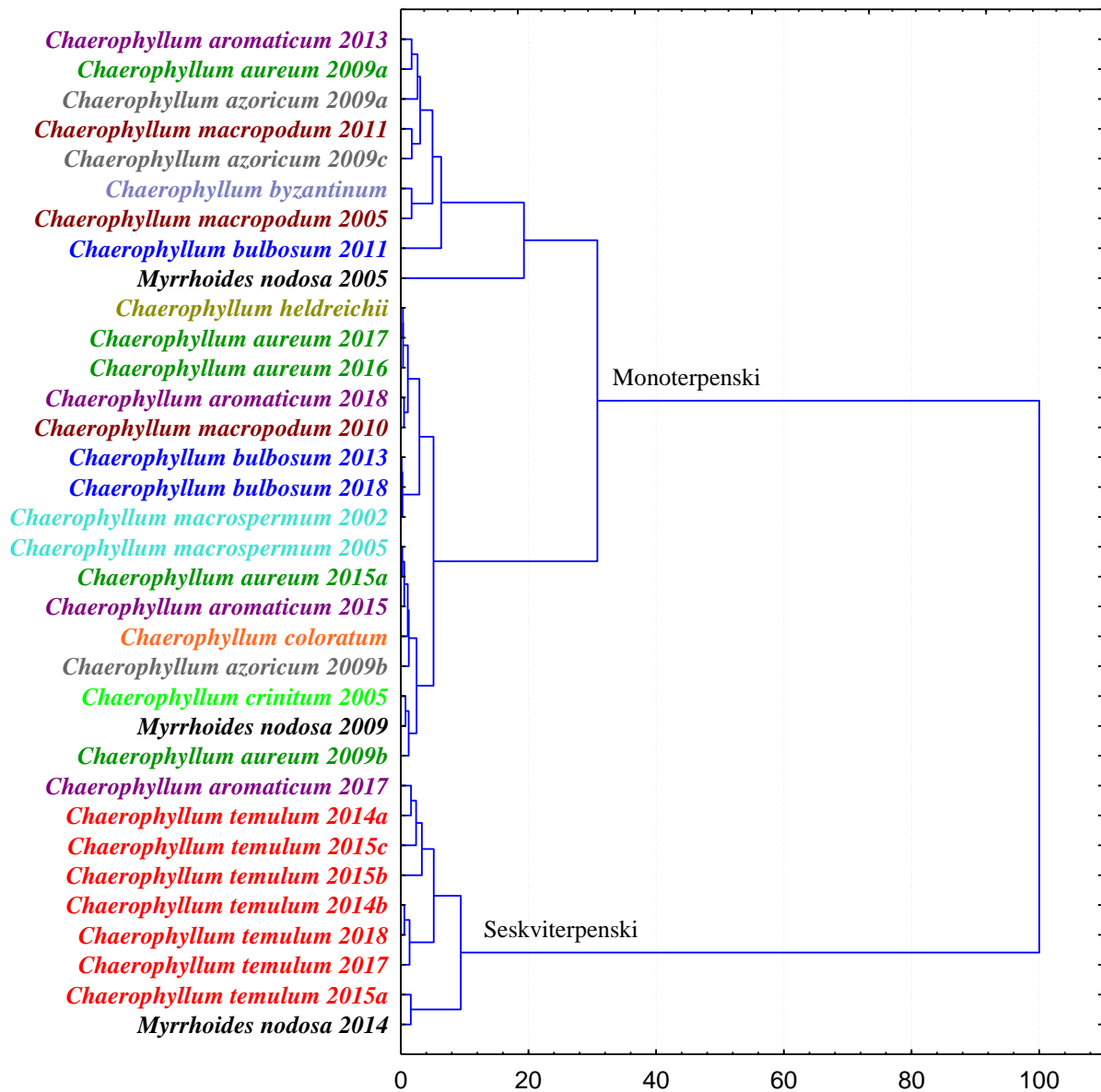
Rezultati PCA analize se u potpunosti slažu sa rezultatima dobijenim AHC analizom. Kao i kod klaster analize, i u ovom slučaju se uočava podela ispitivanih uzoraka u tri međusobno odvojene grupe. Grupa “*aureum*” (koja odgovara “*aureum*” klasteru) se sastoji od svih uzoraka *C. aureum* i *M. nodosa* iz Crne Gore u kojima je dominantna komponenta sabinen. Grupu “*temulum*” čine zajedno grupisani uzorci etarskih ulja u kojima je kao glavna komponenta identifikovan germakren D (uzorci biljne vrste *C. temulum* i *M. nodosa* iz Srbije), dok treću “*bulbosum*” grupu čine uzorci u kojima su stereohemijski izomeri ocimena identifikovani kao jedinjenja sa najvećim procentnim sadržajem (uzorci vrste *C. bulbosum* u kojima je dominantan (*E*)- $\beta$ -ocimen dok je kod uzorka *C. coloratum* (*Z*)- $\beta$ -ocimen glavna komponenta).

#### 4.4.2. Statistička analiza sastava etarskih ulja odabranih biljnih vrsta *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr.

Nakon statističke analize uzorka sa teritorije Srbije, urađena je AHC i PCA analiza etarskih ulja izolovanih iz nadzemnih delova biljnih vrsta rodova *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr. Tabele korišćene za statističku analizu su date u prilogu 54 i 55.



**Slika 17.** 3D grafički prikaz relativne zastupljenosti klasa identifikovanih jedinjenja u odabranim uzorcima etarskih ulja vrsta rodova *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr.

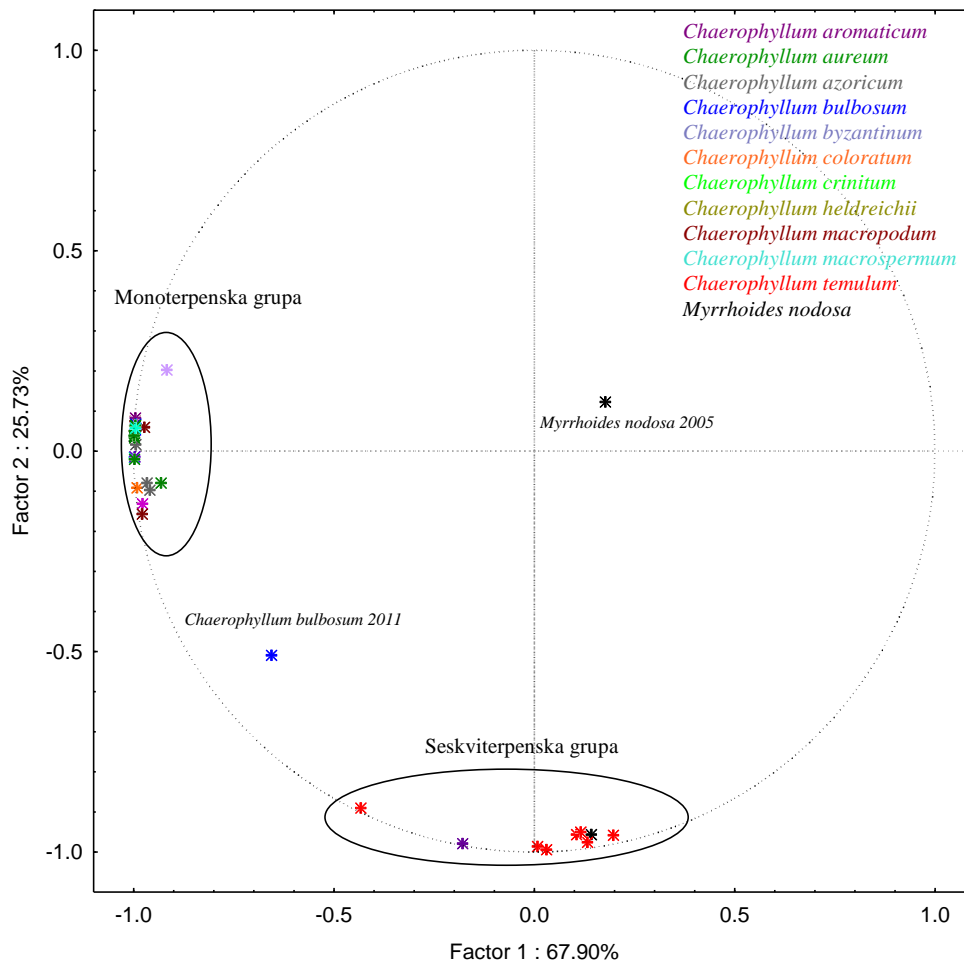


Slika 18. AHC dendrogram

Rezultati AHC analize koji su prikazani na slici 18 ukazuju da se na dendogramu, na nivou 50% maksimalne varijabilnosti, uočava prisustvo dva klastera. Ono što se na prvi pogled uočava je to da je “seskviterpenski” klaster ostao nepromenjen, dok su se svi ostali *Chaerophyllum* uzorci kao i uzorak *M. nodosa* iz Turske grupisali u okviru “monoterpenskog” klastera koja sada broji 25 od 34 ispitivana uzorka. Takođe se može primetiti da je u okviru samog monoterpenskog klastera izvršena dalja podela na dva podklastera. Prvi podklaster čine uzorci u kojima je pored ugljovodoničnih monoterpena identifikovano prisustvo i seskviterpenske frakcije u određenom procentu dok su se u drugom podklasteru grupisali uzorci u kojima samo monoterpeni predstavljaju preko 80% etarskog ulja. U okviru prvog podklastera uočava se odvajanje uzorka *M. nodosa* 2005 u odnosu na ostale uzorke koji su grupisani u okviru ovog podklastera.

U razmatranje su uzete sve varijable jer korelaciona matrica pokazuje da svaka varijabla ima bar jedan koeficijent korelacije sa apsolutnom vrednošću većom od 0,3.

PCA plot sa osom faktor 1 (svojstvena vrednost 23,09) koja objašnjava 67,90% i osom faktor 2 (svojstvena vrednost 8,75) koja objašnjava 25,73% ukupne varijabilnosti je dat na slici 19. Faktor 3 takođe ima svojstvenu vrednost veću od 1 (1,42) pa je i on uzet u razmatranje.

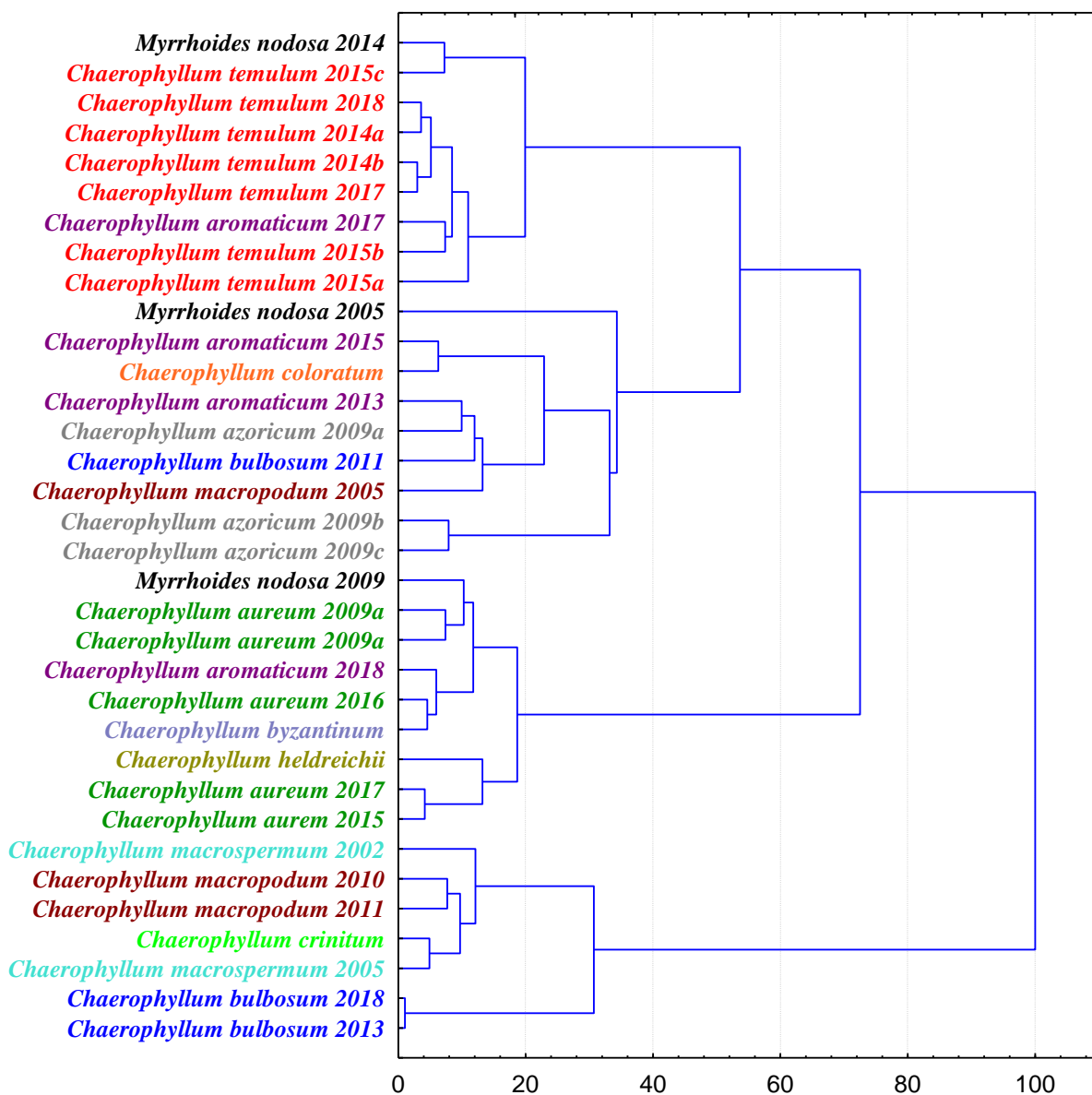


Slika 19. PCA plot

Za formiranje prve ose (faktor 1) najzaslužniji su ugljovodonični monoterpene sa doprinosom od 84,85%. Formiranju ose faktor 2 najviše doprinose ugljovodonični seskviterpeni (77,27%), dok u formiranju treće ose najviše učestvuju ostale klase jedinjenja i to sa 80,54%. Što se tiče opterećenja osa koje u prikazane na PCA plotu, najmanje opterećenje na osu faktor 1 (0,18) kao i na osu faktor 2 (0,12) ima uzorak *M. nodosa* 2005, čime se i objašnjava njegov potpuno izdvojeni položaj u odnosu na sve ostale analizirane uzorke.

Rezultati dobijeni PCA analizom se uglavnom slažu sa rezultatima dobijenim AHC analizom, pri čemu se na PCA plotu (kao i na AHC dendogramu) uočava raspodela uzoraka u dve velike grupe - grupu koju čine uzorci u kojima su dominantni ugljovodonični seskviterpeni i grupu u kojoj se nalaze uzorci sa glavnim komponentama koji pripadaju klasi ugljovodoničnih monoterpena. Grupisanje u okviru seskviterpenske grupe u potpunosti odgovara uzorcima u seskviterpenskom klasteru, dok se između monoterpenske grupe dobijene PCA analizom i monoterpenskog klastera zapažaju dve bitne razlike. Prvu razliku predstavlja položaj uzorka *C. bulbosum* 2011 na PCA plotu koji se (iako na osnovu dominantne klase pripada monoterpenskom klasteru) nalazi između monoterpenske i seskviterpenske grupe, jer su u ovom uzorku monoterpenska i seskviterpenska frakcija prisutne u uporedivim količinama (35,5% monoterpena i 32,5% seskviterpena). Druga razlika se ogleda u činjenici da je na PCA plotu uzorak *M. nodosa* 2005 (uzorak iz Turske) potpuno odvojen od svih ostalih ispitivanih uzoraka, dok se na AHC dendogramu on nalazio u okviru monoterpenskog klastera. Ukoliko pogledamo tabelu koja je korišćena za statističku analizu u kojoj se nalaze identifikovane klase i njihov relativni sadržaj u uzorcima (prilog 54), ovakav položaj uzorka *M. nodosa* iz Turske je potpuno očekivan, i može se objasniti činjenicom da su u ovom uzorku dominantna neterpenska jedinjenja, za razliku od ostalih uzoraka u kojima su dominantni mono- ili seskviterpenoidi. Ovakav položaj na PCA plotu, kao i činjenica da ni u jednom do sada ispitivanom uzorku biljne vrste *Chaerophyllum* L. kao glavna komponenta nije identifikovano jedinjenje koje pripada neterpenskoj klasi, bile su povod za sumnju u tačnost identifikacije gore pomenute biljne vrste.

Na AHC dendogramu koji je rezultat statističke analize gde su ispitivane srodnosti između različitih vrsta rodova *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr, a kao varijable su uzete komponente čija je prisutnost makar u jednom ispitivanom uzorku  $\geq 5\%$ , uočava se podela uzoraka u četiri različita klastera.



Slika 20. AHC dendrogram

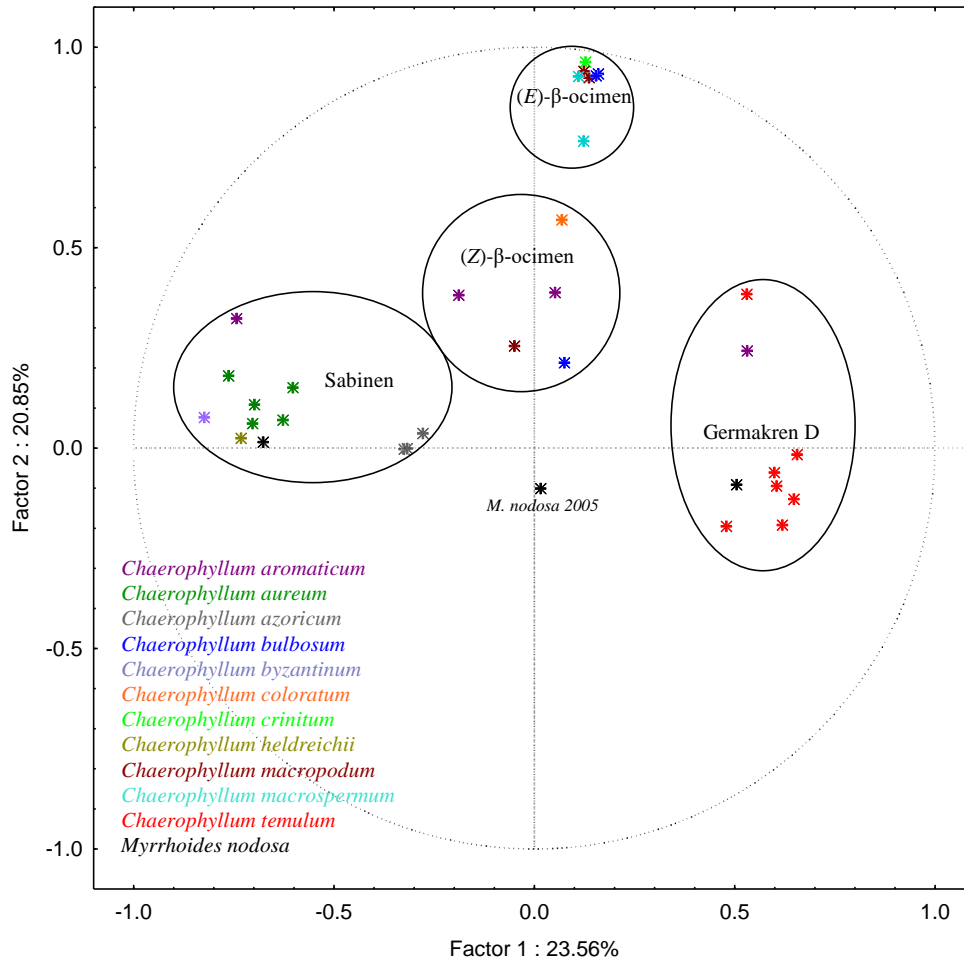
Na dendrogramu se uočavaju četiri statistički značajna klastera. Prvi je “*temulum*” klaster i sastoji se od uzoraka *C. temulum*, *C. aromaticum* 2017 i *M. nodosa* 2014. U okviru ovog klastera postoje dva podklastera - *M. nodosa* 2014 i *C. temulum* 2015c su se odvojili u jedan, dok su svi ostali *C. temulum* uzorci zajedno sam uzorkom *C. aromaticum* iz Srbije formirali drugi podklaster. Od svih uzoraka koji pripadaju “*temulum*” klasteru, najveća sličnost je uočena između uzoraka *C. temulum* 2014b i *C. temulum* 2017 sa međusobnim rastojanjem od 10,2. Drugi “*coloratum*” klaster čine zajedno grupisani uzorci *C. aromaticum* iz Grčke, *C. azoricum*, *C. bulbosum* iz Irana, *C. coloratum*, *C. macropodum* 2005 kao i uzorak *M. nodosa* iz Turske koji su se dalje podelili u četiri nejednaka podklastera. Jedan od

podklastera predstavlja uzorak *M. nodosa* 2005 koji je potpuno odvojen u odnosu na ostale uzorke iz ovog klastera. U trećem, “*aureum*” klasteru, se nalaze svi do sada ispitivani uzorci biljne vrste *C. aureum*, kao i uzorci *C. byzantinum*, *C. helderchii* i *M. nodosa* iz Crne Gore. Ovaj klaster je podeljen na dva podklastera, sa Euklidovim rastojanjem od 14,2 između uzoraka *C. aureum* 2015 i *C. aureum* 2018. Četvrti klaster se sastoji iz dva jasno odvojena podklastera, pri čemu su u jednom podklasteru uzorci *C. bulbosum* iz Srbije (najsličniji uzorci sa najmanjim međusobnim rastojanjem od 3,6 u odnosu na sve ispitivane uzorake) dok su u drugom podklasteru grupisani uzorci iz Irana (*C. macropodum*, *C. macrospermum* i *C. crinitum*). Analizom dobijenih klastera dolazimo do zaključka da određene biljne vrste pokazuju veću varijabilnost u hemijskom sastavu etarskog ulja što može biti posledica različitih faktora. Kao primer možemo uzeti *C. aromaticum* koji se nalazi grupisan sa različitim uzorcima u zavisnosti od toga sa kog lokaliteta je prikupljan biljni material. Uzorak iz Srbije se nalazi u klasteru zajedno sa *C. temulum* i *M. nodosa*; uzorci iz Grčke se nalaze u klasteru u kojem se nalazi *C. coloratum*, dok je uzorak iz Turske grupisan zajedno sa uzorcima *C. aureum* iz Srbije. Još jedna interesantna činjenica je ta da uzorak *C. bulbosum* iz Irana nije čak ni blizu klastera u kome se nalaze druga dva uzorka ove biljne vrste ali sa teritorije Srbije (rastojanje između ovih uzoraka iznosi preko 90).

Na slici 21 je dat grafički prikaz PCA analize dobijene kada se za originalne varijable primene komponente identifikovane u etarskim uljima u relativnom procentu  $\geq 5\%$  makar u jednom ispitivanom uzorku.

Korelaciona matrica pokazuje da svaka varijabla (osim *M. nodosa* 2005) ima bar jedan koeficijent korelacije sa apsolutnom vrednošću većom od 0,3.

Na PCA plotu koji formiraju ose faktor 1 (sa svojstvenom vrednošću 7,9) i faktor 2 (sa svojstvenom vrednošću 7,2) objašnjeno je 44,2% ukupne varijabilnosti. Komponente koje najviše doprinose formiranju prve ose (faktor 1) su sabinen koji ima doprinos od 50,9% i germakren D sa doprinosom od 22,3%, dok sa druge strane (*E*)- $\beta$ -ocimen pokazuje najveći doprinos formiranju ose Faktor 2 i to sa 81,1%. Najmanje opterećenje na faktor 1 i faktor 2 ima *M. nodosa* 2005, uzorak koji se nalazi potpuno izdvojen u odnosu na sve ostale ispitivane uzorke. Na osnovu položaja *M. nodosa* 2005 na PCA plotu, gde se on praktično nalazi u centru. može se zaključiti da ovaj uzorak pokazuje najveće odstupanje u hemijskom sastavu u poređenju sa svim ostalim uzorcima.



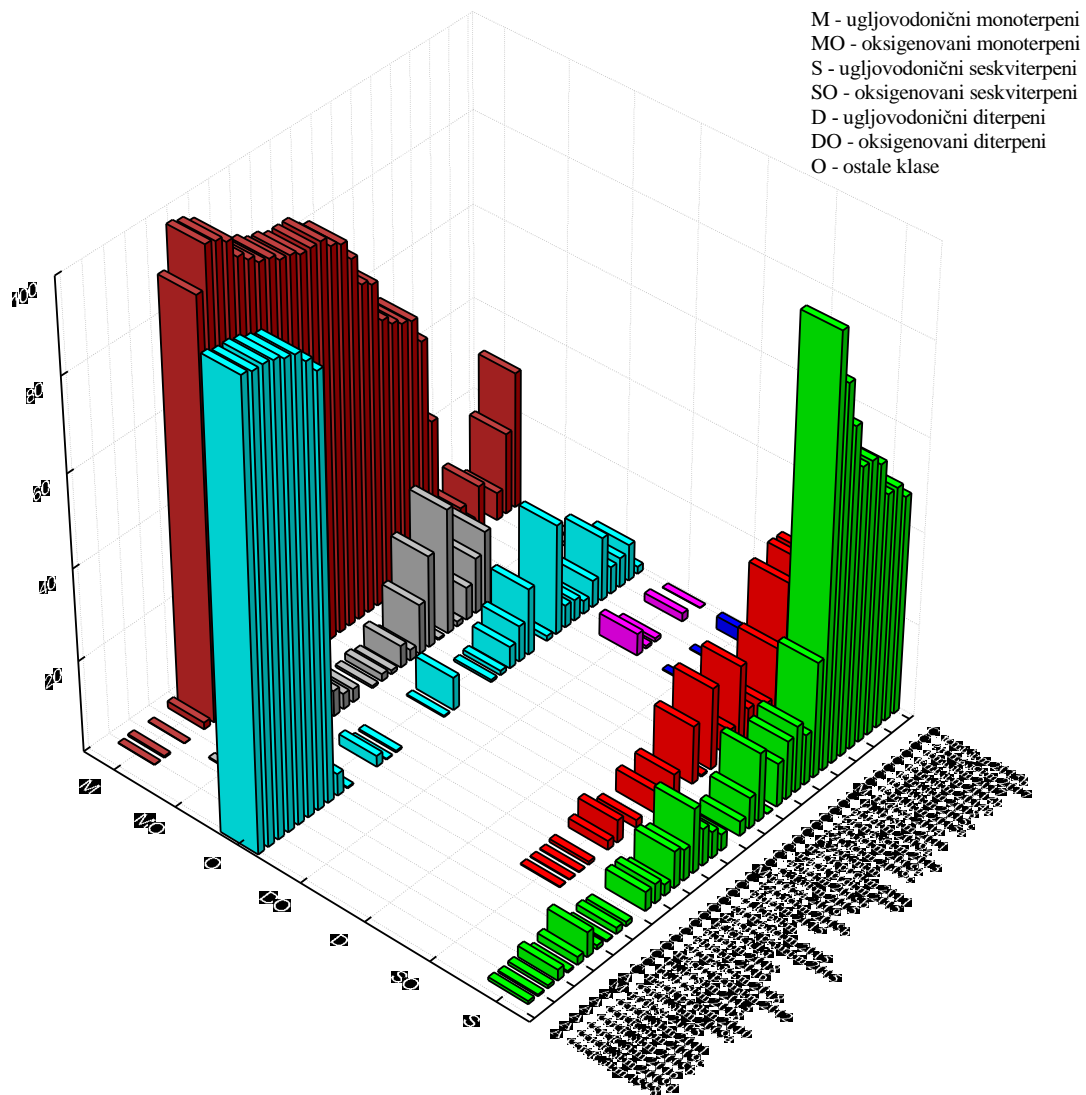
Slika 21. PCA plot

Ono što na prvi pogled privlači pažnju je to da se uzorak *M. nodosa* iz Turske potpuno odvojio u odnosu na sve ostale uzorke (isti slučaj kao kada su za varijable primenjivani relativni procenti klasa jedinjenja identifikovanih u uzorcima etarskih ulja), što opet dovodi u pitanje identifikaciju uzorka. Ako izuzmemo uzorak *M. nodosa*, koji se na osnovu položaja na PCA plotu ne grupiše ni sa jednim od ispitivanih uzoraka, ono što možemo da primetimo je da su svi ostali ispitivani uzorci u kojima su terpeni glavne komponente podeljeni u četiri velike grupe. Imamo grupu uzoraka u kojima je sabinen identifikovan kao glavna komponenta; grupu koju čine uzorci u kojima je dominantan germakren D, grupu uzoraka u kojima je (*E*)-β-ocimen glavna komponenta i grupu sa (*Z*)-β-ocimenom kao dominantnim jedinjenjem.



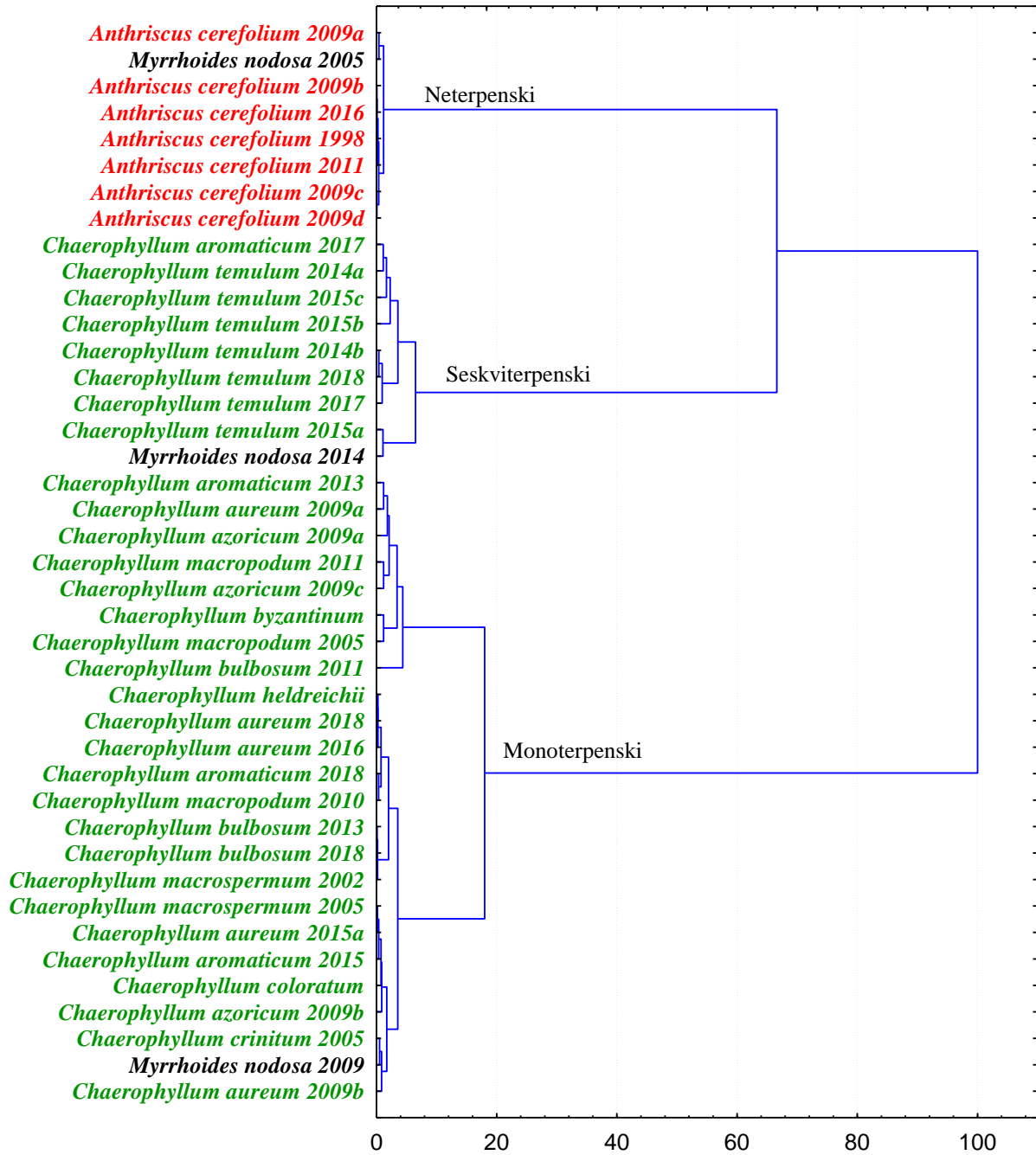
Kako je statističkom obradom publikovanih rezultata hemijskog sastava etarskih ulja izolovanih iz različitih biljnih vrsta rodova *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr., dovedena u sumnju identifikacija jednog od uzoraka, pristupljeno je daljoj statističkoj analizi, pri čemu su kao kontrolna spoljna grupa, u prethodnu matricu uneti rezultati analize hemijskog sastava etarskih ulja biljne vrste *Anthriscus cerefolium*.

Tabele korišćene za statističku analizu su date u prilogu 56 i 57.



**Slika 22.** 3D grafički prikaz relativne zastupljenosti klasa identifikovanih jedinjenja u odabranim uzorcima etarskih ulja vrsta roda *Chaerophyllum* L., *Myrrhoides* Fabr. i *Anthriscus* Pers.

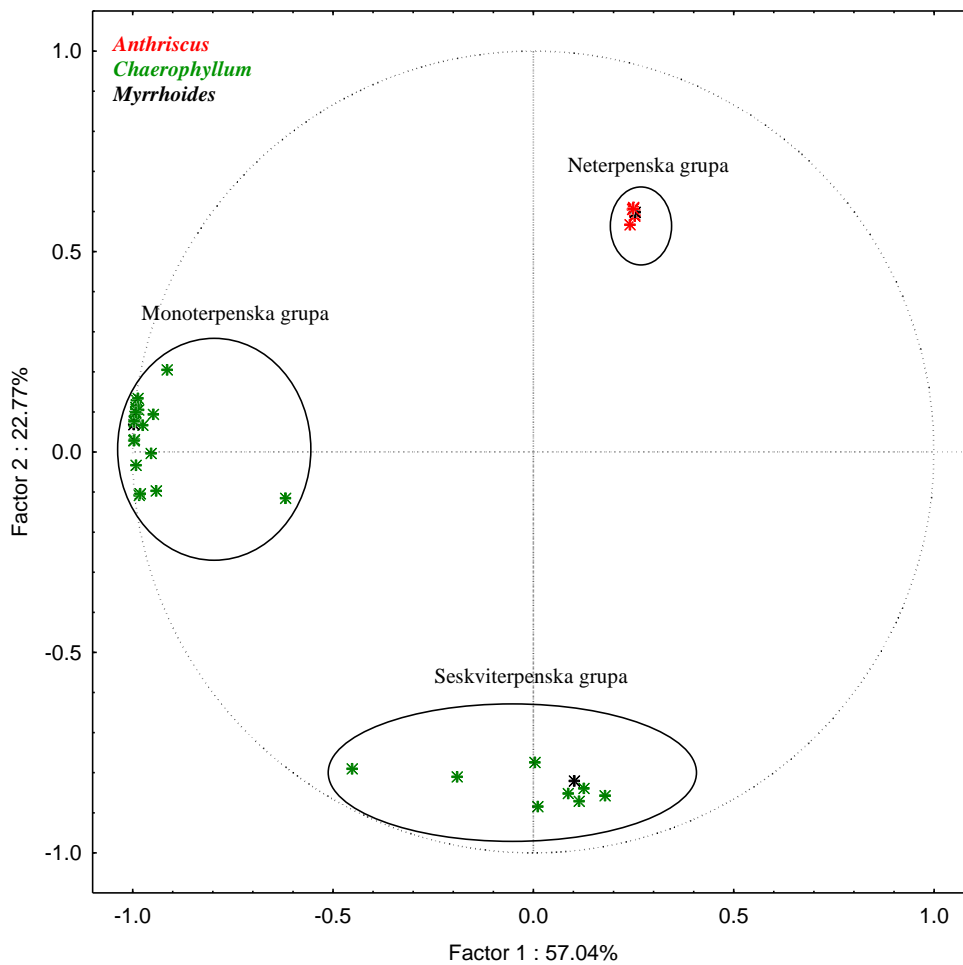
Razlog zbog kojeg je baš ova biljna vrsta korišćena kao kontrolna grupa je taj što se na osnovu tabele koja je korišćena za AHC i PCA analizu (prilog 55) posumnjalo da je uzorak identifikovan kao *M. nodosa 2005* ustvari uzorak *A. cerefolium*. Prvi razlog zbog kojeg je identifikacija dovedena u pitanje je taj što glavna komponenta identifikovana u ovom uzorku uopšte nije komponenta koja je karakteristična za rodove *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr. Drugi razlog je što smo u okviru naših istraživanja i sami analizirali nekoliko uzoraka *A. cerefolium* pa nam je prisustvo estragola kao glavne komponente u ovom uzorku privuklo pažnju, jer je upravo ovo jedinjenje identifikovano kao dominantna komponenta u svim do sada publikovanim rezultatima koji se tiču etarskih ulja izolovanih iz nadzemnih delova biljne vrste *A. cerefolium*. Treći razlog je što smo nakon pretraživanja i upoređivanja morfoloških karakteristika ove dve biljne vrste došli do zaključka da ukoliko je identifikacija izvršena samo na osnovu morfoloških karakteristika (koje su veoma slične za ove dve biljne vrste) zaista lako moglo doći do greške prilikom identifikacije. I kao poslednji razlog možemo navesti da je i u toku našeg višegodišnjeg istraživanja različitih vrsta roda *Chaerophyllum* L. par puta mogla biti izvršena pogrešna identifikacija da nije bilo dodatne analize hemijskog sastava etarskih ulja koje su na kraju i dovele do konačne pouzdane identifikacije. Nakon unošenja statističkih parametara *Antriscus cerefolim* uzoraka u AHC analizu, dobijen je dendogram na kome se jasno vidi grupisanje uzorka obeleženog kao *M. nodosa 2005* sa uzorcima *A. cerefolium* u okviru “*neterpenskog*” klastera, dok je sa druge strane podela ostalih uzoraka *Charophyllum* i *Myrrhoides* ostala nepromenjena.



Slika 23. AHC dendrogram

Svojtvene vrednosti prva tri faktora su bile veće od 1, tako da su oni i uzeti u razmatranje. Doprinos od 84,2% na formiranje faktora 1 (sa svojtvenom vrednošću od 23,4) imaju ugljovodonični monoterpeni. Na formiranje faktora 2 (svojtvena vrednost 9,3) najviše utiču ugljovodonični seskviterpeni (61,2%), dok neterpenska jedinjenja imaju najveći uticaj na osu faktor 3 (48,5%) koja ima svojtvenu vrednost od 7,5.

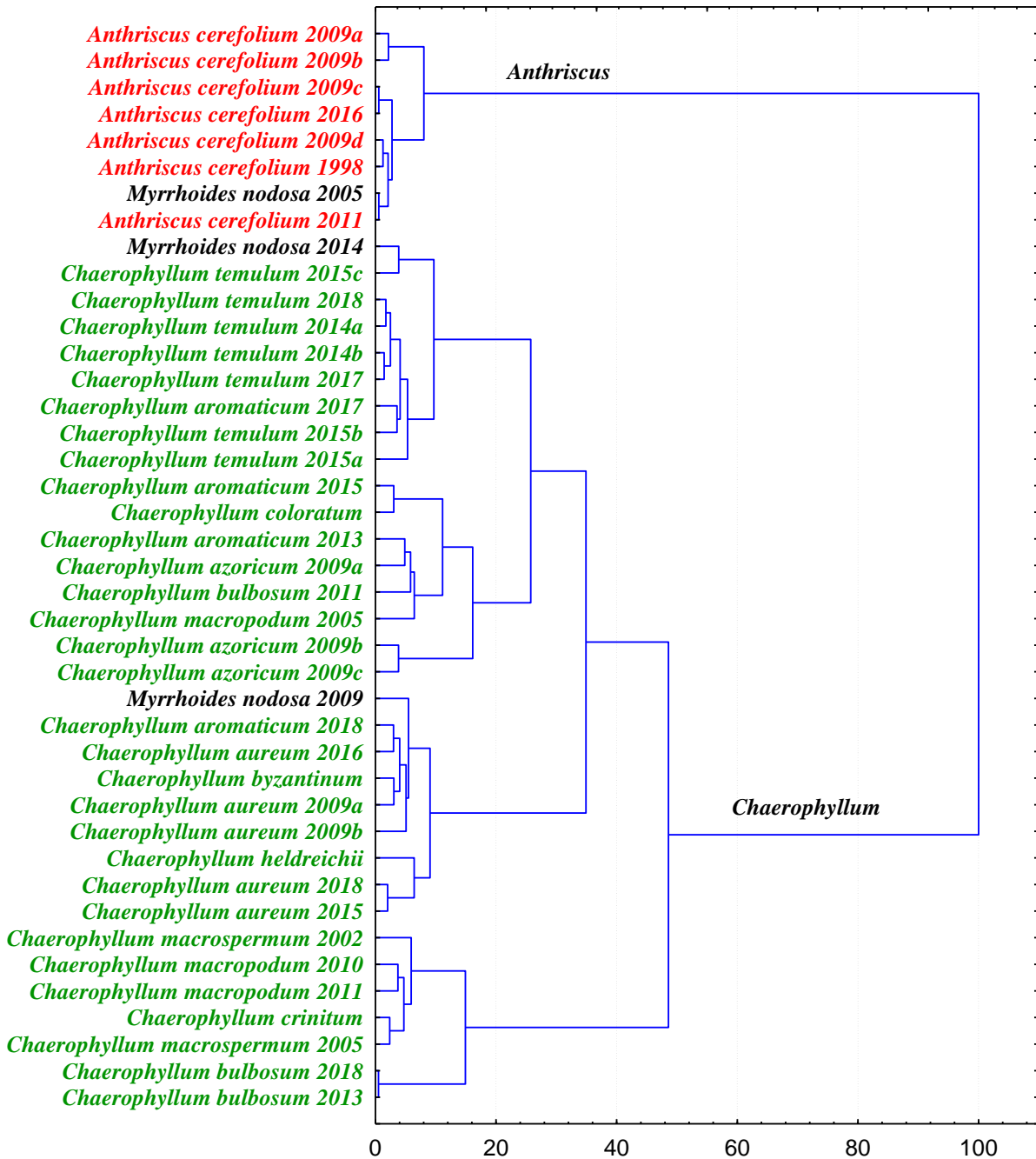
PCA plot sa osom faktor 1 koja objašnjava 57,04% i osom faktor 2 koja objašnjava 22,77% ukupne varijabilnosti je dat na slici 24.



Slika 24. PCA plot

Rezultati PCA analize se u potpunosti slažu sa rezultatima AHC analize. Kao i na AHC dendrogramu, i u ovom slučaju su se uzorci *A. cerefolium* grupisali zajedno sa uzorkom *M. nodosa* 2005 i potpuno odvojili od ostalih uzorka. Razlog grupisanja ovih uzoraka i njihovog položaja na PCA plotu na kome su potpuno odvojeni je neterpenska frakcija koja je u svim ovim uzorcima prisutna u procentu od preko 90%, dok su u svim *Chaerophyllum* i *Myrrhoides* uzorcima terpeneske frakcije dominantne.

Rezultati AHC analize svih *Chaerophyllum* i *Myrrhoides* uzoraka uz uzorke *Anthriscus cerefolium*, koji su korišćeni kao spoljna grupa kada su kao varijable korišćene komponente sa relativnim sadržajem  $\geq 5\%$  makar u jednom ispitivanom uzorku su prikazani na slici 25.

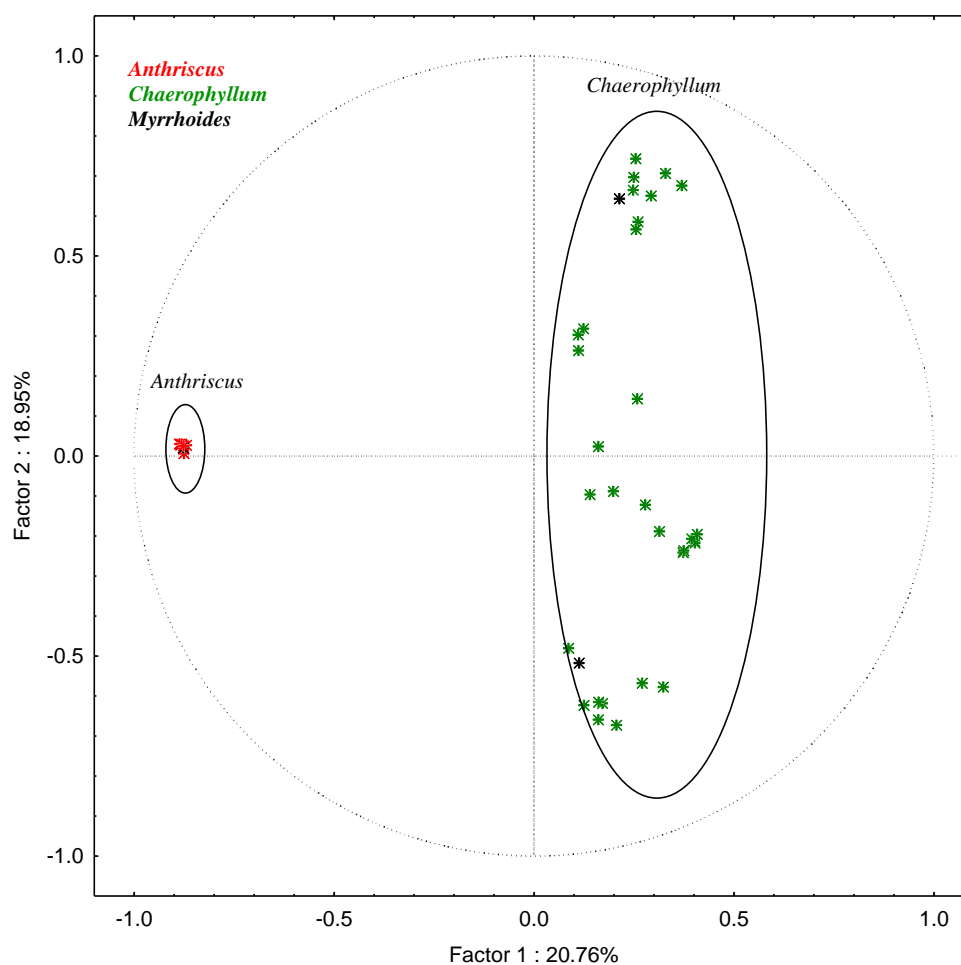


Slika 25. AHC dendrogram

Nakon presecanja dendrograma uočava se jasna podela na dva klastera. Prvi “*Anthriscus*” klaster su činili uzorci *Anthriscus cerefolium* i uzorak *M. nodosa* 2005, dok su u drugom “*Chaerophyllum*” klasteru svi *Chaerophyllum* i *Myrrhoides* uzorci grupisani u okviru

četiri podklastera. U prvom podklasteru su svi *C. temulum* uzorci kao i uzorak *C. aromaticum* i *M. nodosa* iz Srbije. Najveću sličnost u drugom podklasteru imaju uzorci *C. coloratum* i *C. aromaticum* iz Grčke sa izmerenim rastojanjem od 21,4. Treći podklaster sadrži sve uzorke *C. aureum*, kao i uzorke *C. byzantinum*, *C. aromaticum* iz Turske, *C. heideichii* kao i *M. nodosa* iz Crne Gore. I na kraju, u četvrtom klasteru imamo jasno odvojene uzorke *C. bulbosum* iz Srbije na jednoj strani i uzorke iz Irana na drugoj strani. Najveća sličnost u okviru "Anthriscus" klastera je između uzoraka *A. cerefolium* 2009b i *A. cerefolium* 2016, kao i između uzoraka *M. nodosa* 2005 i *Anthriscus cerefolium* 2011 sa međusobnim rastojanjem od svega 4. Sve ovo ukazuje na činjenicu da su naše sumnje opravdane, i da je uzorak identifikovan kao *M. nodosa* 2005, ustvari *A. cerefolium*.

Na slici 26 je dat grafički prikaz PCA analize sa osom faktor 1 (svojstvena vrednost 8,5) koja doprinosi objašnjenju 20,76% i osa faktor 2 (svojstvena vrednost 7,8) 18,95% ukupne varijabilnosti.



Slika 26. PCA plot

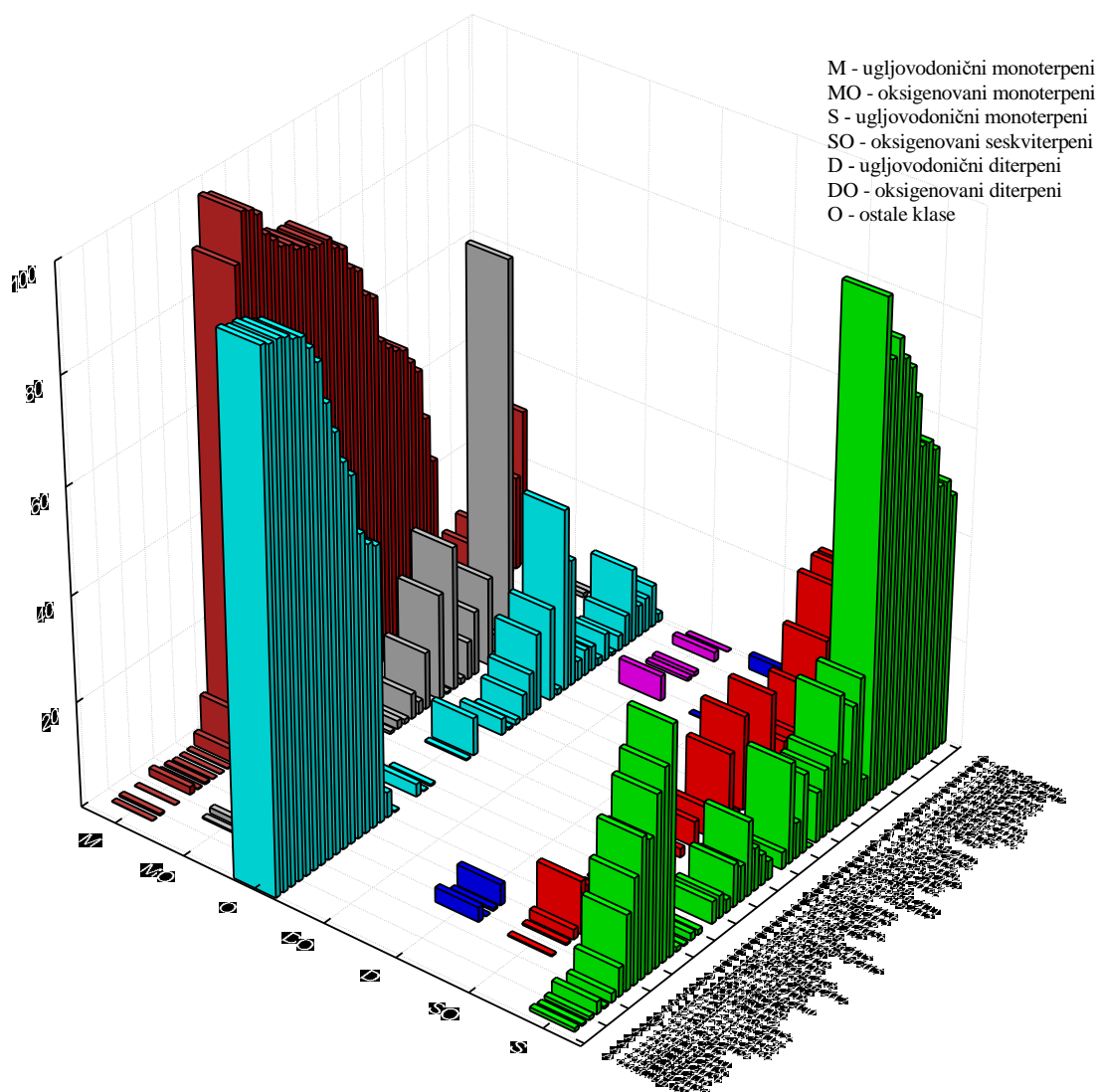
Korelaciona matrica pokazuje da svaka varijabla ima bar jedan koeficijent korelacije sa apsolutnom vrednošću većom od 0,3.

U formiranju ose faktor 1 najviše je učestvovao estragol i to sa doprinosom od 69,9%, dok su u formiranju ose faktor 2 učestvovali sabinen sa doprinosom od 44,7 i germakren D sa doprinosom od 25,1. Negativno opterećenje na faktor 1 imaju svi *Anthriscus* uzorci kao i uzorak *M. nodosa* 2005 pa se samim tim ovi uzorci nalaze u negativnom delu u odnosu na ovu osu. Sa druge strane, svi *Chaerophyllum* i *Myrrhoides* uzorci su imali pozitivno opterećenje na faktor 1 pa se samim tim i svi oni nalaze zajedno grupisani u pozitivnom delu ove ose.

Ukoliko se analizira grupisanje uzorka u odnosu na osu faktor 1, uočava se jasno odvajanje uzorka *Myrrhoides nodosa* 2005 u odnosu na sve ostale *Chaerophyllum* i *Myrrhoides* uzorke, i njegovo grupisanje sa uzorcima *Anthriscus cerefolium* sa različitih lokacija. Ono što je karakteristično za sve *Anthriscus cerefolium* uzorke je prisustvo estragola kao dominantne komponente (koji je i u uzorku *M. nodosa* 2005 identifikovan kao glavna komponenta). S druge strane, ovo jedinjenje nije detektovano ni u jednom od ispitivanih *Chaerophyllum* i *Myrrhoides* uzoraka. Samim tim, ovo jedinjenje predstavlja glavnu karakteristiku na osnovu koje je izvršena podela uzoraka na “*Anthriscus*” i “*Chaerophyllum*” grupu.

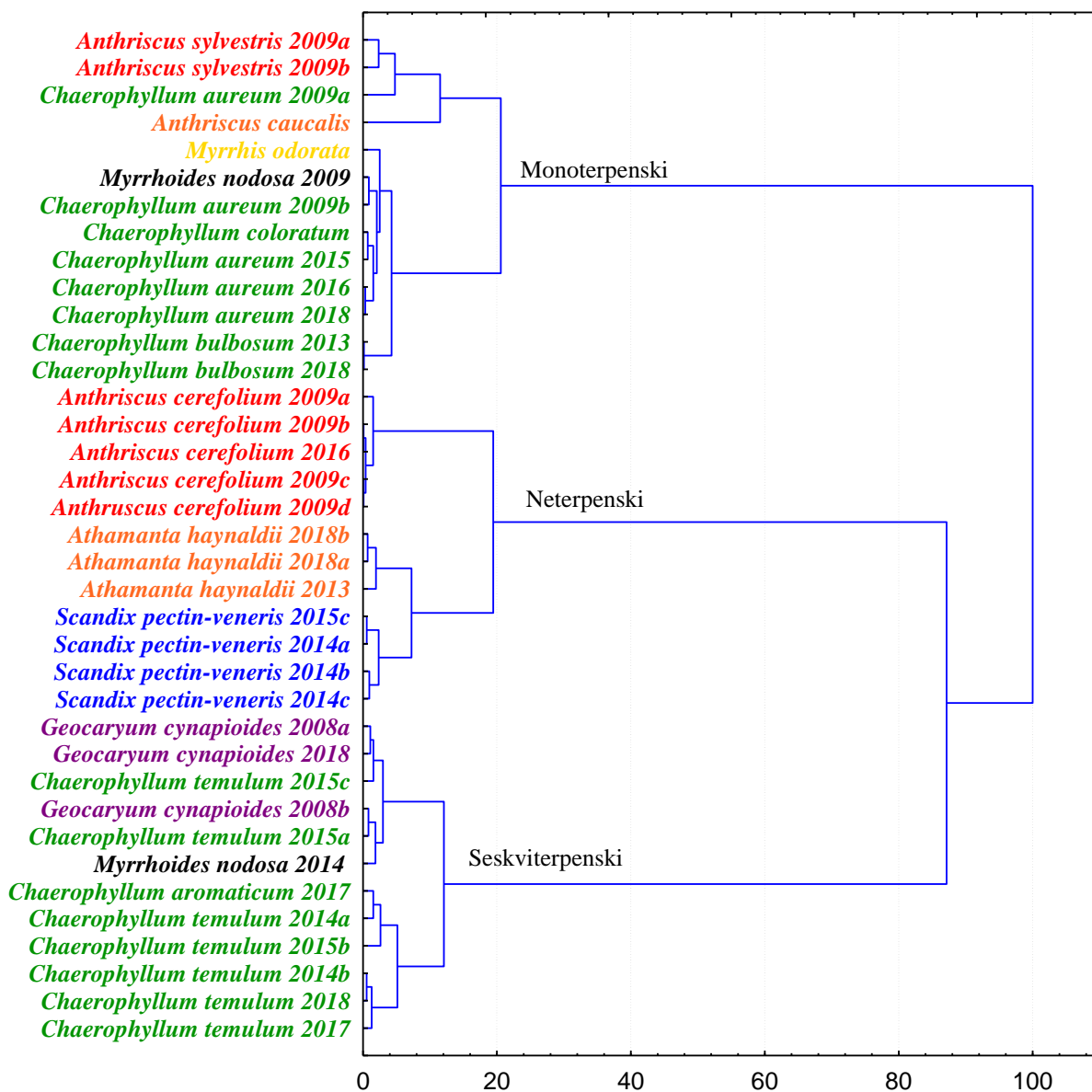
### 4.4.3. Statistička analiza sastava etarskih ulja biljnih vrsta podfamilije Scandicinae sa teritorije Srbije i Crne Gore

Nakon statističke analize *Chaerophyllum* i *Myrrhoides* uzoraka, urađena je AHC i PCA statistička obrada podataka koji su uključivali sve uzorke etarskih ulja izolovanih iz nadzemnih delova biljnih vrsta koje pripadaju podfamiliji Scandicinae sa teritorije Srbije. Tabele sa klasama identifikovanih jedinjenja kao i relativnim sadržajem komponenata u etarskim uljima koje su korišćene za statističku analizu su date u prilogu 58 i 59.



**Slika 27.** 3D grafički prikaz relativne zastupljenosti klasa identifikovanih jedinjenja u odabranim uzorcima etarskih ulja podfamilije Scandicinae teritorije Srbije





Slika 28. AHC dendrogram

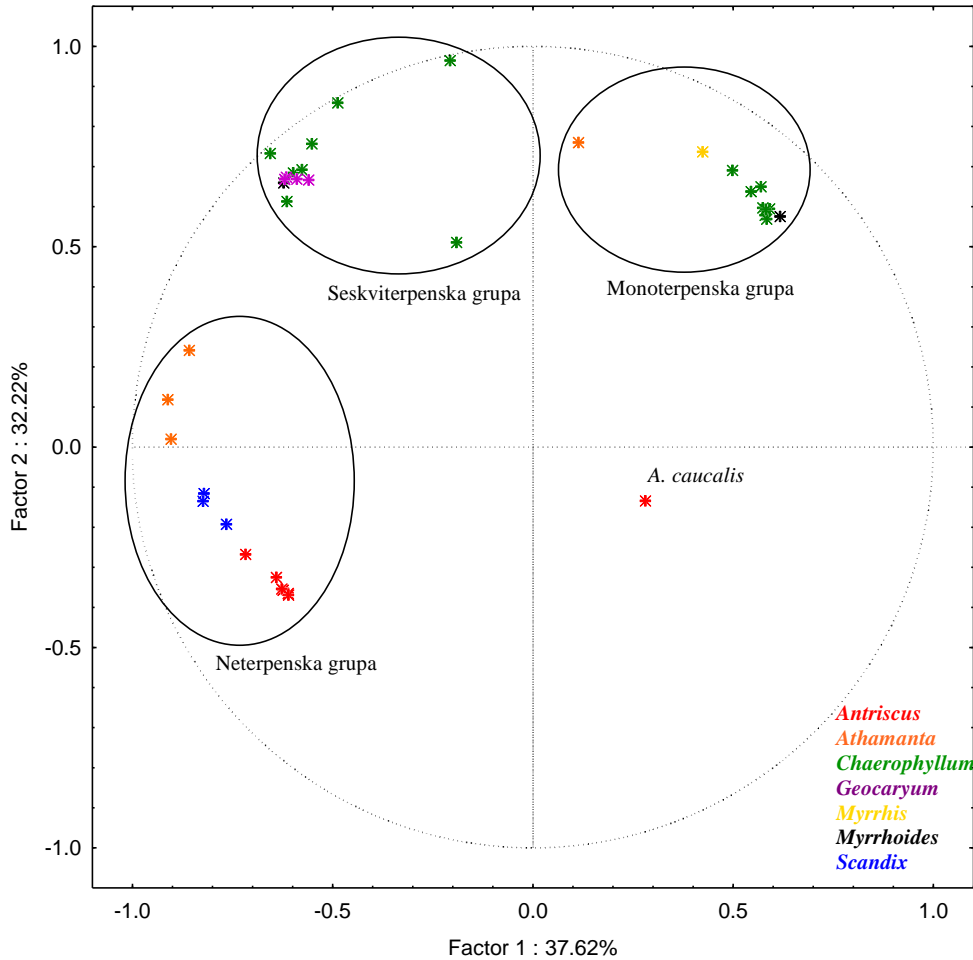
Na dendrogramu dobijenom AHC analizom nakon presecanja dendograma uočavamo prisustvo tri klastera. Prvi je klaster u kome su zajedno grupisani uzorci u kojima su dominantni monoterpeni pa je samim tim ovaj klaster označen kao “*monoterpenski*”. U okviru ovog klastera imamo dva podklastera. Prvi “*Antriscus*” podklaster se sastojao od uzoraka biljnih vrsta *A. sylvestris* i *A. caucalis* pri čemu je u okviru ovog podklastera i uzorak *C. aureum* 2009a (sa Suve Planine). Ono što izdvaja ova četiri uzorka jeste da u njima pored ugljovodoničnih moterpena imamo prisustvo i oksigenovanih monoterpena (*A. caucalis* i *C. aureum* 2009a) ili seskviterpensku frakciju (*A. sylvestris*). Drugi “*Chaerophyllum*” podklaster u okviru “*monoterpenskog*” klastera se sastoji od uzoraka u kojima ugljovodonični monoterpeni čine preko 75% ukupnog sastava. Drugi klaster je klaster u kome su grupisani

uzorci u kojima je dominantna neterpenska frakcija, pa je samim tim ovaj klaster obeležen kao “neterpenski”. U okviru ovog klastera primećujemo grupisanje uzoraka u tri manja podklastera. Prvi - “*Antriscus*” podklaster, predstavlja grupisane uzorke biljne vrste *Antriscus cerefolium* (na osnovu malog međusobnog rastojanja može se zaključiti da je najveća sličnost upravo između ovih uzoraka); drugi “*Athamanta*” podklaster sadrži uzorke vrste *Athamanta haynaldii* i treći “*Scandix*” podklaster čine četiri uzoraka *Scandix pecten-veneris* L. Treći “seskviterpenski” klaster predstavlja grupisanje svih uzoraka u kojima su dominantne komponente seskviterpeni. U okviru ovog klastera uočavamo podelu na dva podklastera - “*Geocaryum*” podklaster u kome se nalaze svi uzorci *Geocaryum cynapioides* kojima su pridruženi i *C. temulum* 2015a (Niš) i *C. temulum* 2015c (Temska) kao i *M. nodosa* 2014 (sa Tare). Ono što je karakteristično za ove uzorke je to da su u svim ovim uzorcima ugljovodonični seskviterpeni prisutni u procentu većem od 70% dok su sa druge strane, u podklasteru “*Chaerophyllum*” grupisani uzorci u kojima su pored ugljovodoničnih, prisutni i oksigenovani seskviterpeni.

Korelaciona matrica pokazuje da svaka varijabla (osim *A. caucalis*) ima bar jedan koeficijent korelacije sa apsolutnom vrednošću većom od 0,3.

Svojtvene vrednosti prva tri faktora su bile veće od 1, pa su samim tim opterećenja ovih faktora i uzeta u razmatranje prilikom analize podfamilije Scandicinae. Kumulativna vrednost ova tri faktora iznosi 96% sa svojstvenim vrednostima od 13,9 za faktor 1, 11,9 za faktor 2 i 9,7 za faktor 3. U formiranju prve ose neterpenoidna klasa (31,7%), ugljovodonični monoterpeni (29,5%) i ugljovodonični seskviterpeni (29,1%) imaju najveći doprinos. Ugljovodonični seskviterpeni su najznačajniji u formiranju druge ose i to sa doprinosom od 39,9%, dok najveći doprinos na osu faktor 3 imaju neterpenoidna jedinjenja. Diferenciranje uzoraka u odnosu na faktor 1 je takvo da su se u pozitivnom delu ove ose grupisani uzorci u kojima su dominantni monoterpeni, dok su se u negativnom delu ose našli uzorci u kojima su dominantni seskviterpeni i neterpenska jedinjenja. Najveće negativno opterećenje na faktor 1 (-0,9) imaju uzorci biljne vrste *Athamanta*. Najveće pozitivno opterećenje na osu faktor 2 ima uzorak *C. temulum* 2015b (0,96).

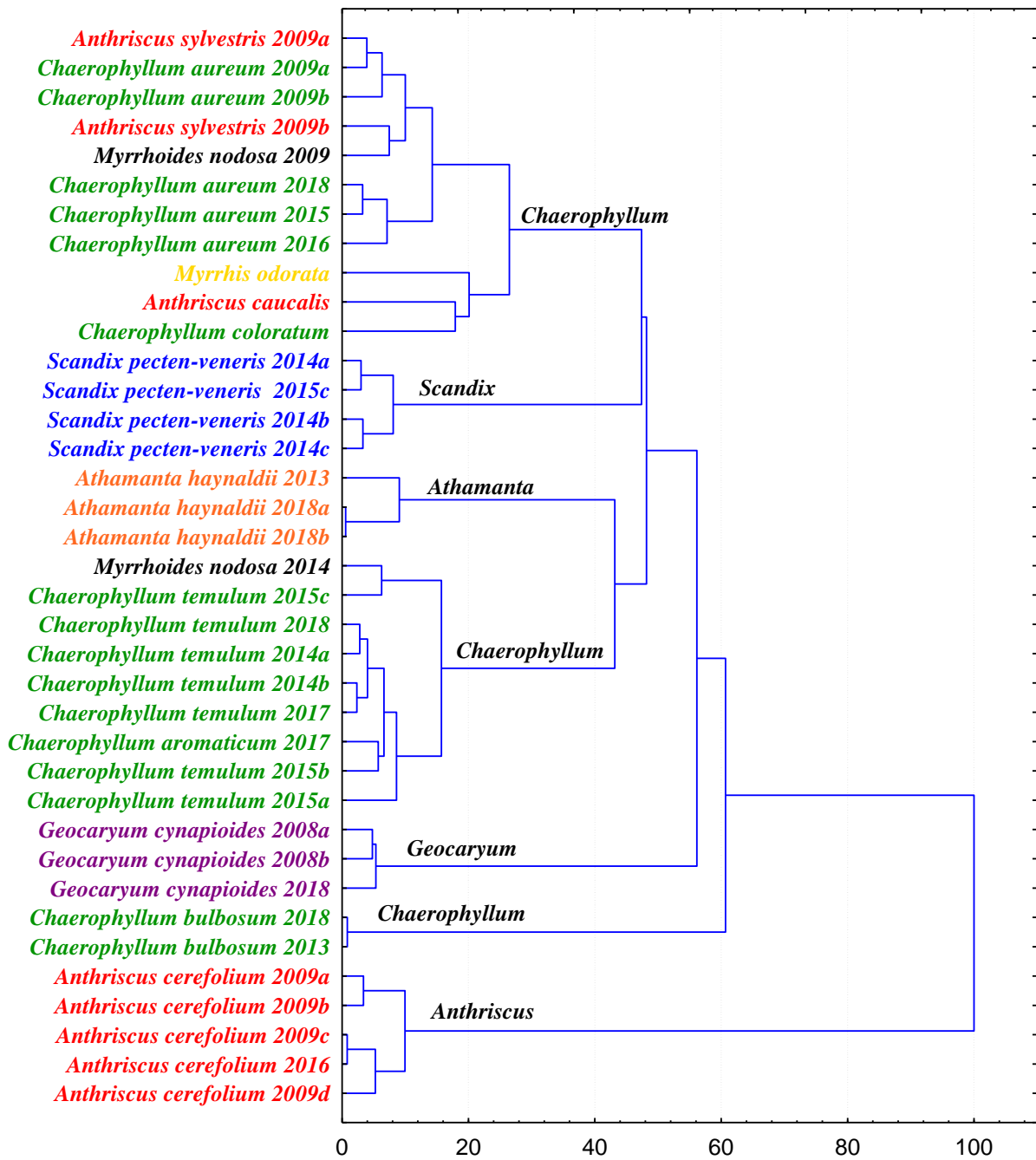
Rezultat PCA statističke analize za slučaj kada su ispitivani uzorci Scandicinae sa teritorije Srbije je prikazan na slici 29. PCA faktorska ravan objašnjava 69,84% od ukupne varijabilnosti, pri čemu osa faktor 1 objašnjava 37,62% dok osa faktor 2 objašnjava 32,22% ukupne varijabilnosti.



Slika 29. PCA plot

Povlačenjem paralele sa AHC analizom, uočava se kompatibilnost između grupa dobijenih PCA analizom i klastera koji su se formirali prilikom AHC analize. “*Monoterpenska*” grupa predstavlja uzorke u kojima su dominantni monoterpeni i sastoji se od uzoraka *C. aureum*, *C. bulbosum*, *C. coloratum*, *M. nodosa* 2009 i *M. odorata*. Ukoliko uporedimo ovu grupu uzoraka sa “*monoterpenskim*” klasterom primećujemo da se na PCA plotu uzorak *A. caucalis*, koji se nalazio u okviru monoterpenskog klastera, ne nalazi grupisan sa gore navedenim uzorcima. Ovakav položaj je očekivan na osnovu korelacione matrice, iz koje se jasno vidi da jedino *A. caucalis* nema nijedan koeficijent korelacije sa apsolutnom vrednošću većom od 0,3. Glavne komponente identifikovane u ovom uzorku pripadaju klasi oksigenovanih monoterpena (klasa koja u većini uzoraka nije prisutna ili je prisutna u zanemarljivom procentu). Uzorci *G. cynapioides*, *C. temulum* i *C. aromaticum* čine “*seskviterpensku*” grupu koja je ekvivalentna seskviterpenskom klasteru. I na kraju, svi ostali uzorci koji se karakterišu dominantnom neterpenskom frakcijom su grupisani zajedno u okviru “*neterpenske*” grupe.

Na slici 30 je prikazan AHC dendrogram uzoraka podfamilije Scandicinae sa teritorije Srbije na kome se jasno uočava prisustvo sedam različitih klastera.



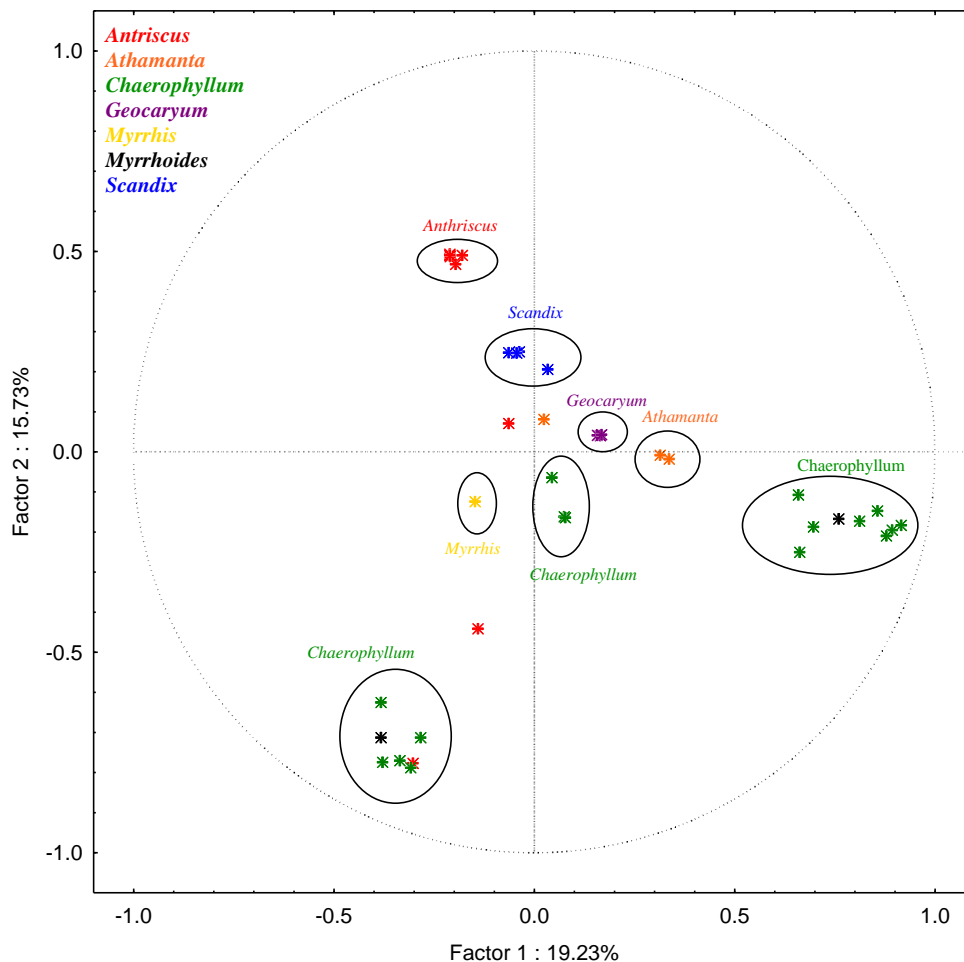
Slika 30. AHC dendrogram

Prvi “*Chaerophyllum*” klaster se sastojao od uzoraka *C. aureum*, *C. coloratum*, *A. caucalis*, *A. sylvestris* i *M. odorata* (uzorci u kojima je sabinen glavna komponenta). U okviru ovog klastera uočavaju se dva manja podklastera. Prvi podklaster obuhvata sve *C. aureum* uzorke kao i uzorke *A. sylvestris* i *M. nodosa* iz Crne Gore. Drugi, manji podklaster obuhvata tri uzorka - *M. odorata*, *A. caucalis* i *C. coloratum*. Na osnovu velikog međusobnog rastojanja (87,2) može se zaključiti da, iako su grupisani u okviru istog podklastera, ovi uzorci nisu slični po hemijskom sastavu etarskog ulja. Drugi “*Scandix*” klaster predstavlja uzorke *Scandix pecten-veneris* sa različitih lokacija; treći “*Athamanta*” klaster u kome se nalaze uzorci *A. haynaldii*. Četvrti “*Chaerophyllum*” klaster u kome su grupisani uzorci *C. temulum*, *C. aromaticum* i *M. nodosa* u okviru dva nejednaka podklastera. U jednom podklasteru su se izdvojili uzorci *M. nodosa* 2014 i *C. temulum* 2015c, dok drugi, veći podklaster sadrži sve ostale uzorke *C. temulum* kao i uzorak *C. aromaticum*. Najveća sličnost u ovom podklasteru je između *C. temulum* 2014b i *C. temulum* 2017 (rastojanje 10,2). “*Geocaryum*” klaster je klaster sa uzorcima biljne vrste *G. cynapioides*. Kao šesti klaster su se izdvojili uzorci *C. bulbosum* iz Srbije i na kraju klaster “*Anthriscus*” koji se potpuno izdvojio od svih ostalih klastera prikazanih na dendogramu.

Ono što se može primetiti je da su se skoro svi uzorci lepo grupisali i formirali klastere koji podržavaju taksonomsku podelu rodova na osnovu morfoloških i molekularnih karakteristika.

Korelaciona matrica pokazuje da svaka varijabla (osim *C. coloratum* i *A. caucalis*) ima bar jedan koeficijent korelacije sa apsolutnom vrednošću većom od 0,3.

Na slici 31 su prikazani rezultati PCA statističke analize kada se kao kriterijum za definisanje varijabilnosti koriste komponente sa relativnim sadržajem  $\geq 5\%$  makar u jednom ispitivanom uzorku. Osa faktor 1 ima svojstvenu vrednost od 7,11 i objašnjava 19,23% ukupne varijanse pri čemu najveći doprinos na ovaj faktor ima komponenta germakren D (55,6%). Najveći doprinos osi faktor 2, koja ima svojstvenu vrednost od 5,82 i objašnjava 15,73% ukupne varijabilnosti, daje komponenta sabinene i to 54,4%. Najveće pozitivno opterećenje na faktor 1 imaju uzorci *C. temulum* i *M. nodosa* iz Srbije sto je i očekivano obzirom na visoku koncentraciju germakrena D u ovim uzorcima. Najveće negativno opterećenje na osu faktor 2 imaju uzorci *C. aureum* i *M. nodosa* iz Crne Gore (uzorci u kojima je sabinen glavna komponenta).



Slika 31. PCA plot

Ukoliko pogledamo podelu u odnosu na osu Y (faktor 2), primećujemo da se u negativnom delu Y ose nalaze uzorci u kojima su kao glavne komponente identifikovani terpeni dok se u pozitivnom delu nalaze neterpenski uzorci. U okviru neperpenskih uzoraka uočavamo “*Antriscus*” grupu koja se sastojala od uzoraka *A. cerefolium* u kojima je dominantna komponenta eugenol, zatim “*Scandix*” grupu jer su i na PCA plotu svi *Scandix* uzorci grupisani zajedno zbog toga što je u svim ovim uzorcima kao glavna komponenta identifikovan tridekan. (*E*)- $\beta$ -Farnezen je glavna komponenta u uzorcima *Geocarium* i kao takva odgovorna za grupisanje ovih uzoraka. Uzorci biljne vrste *A. haynaldii* se karakterišu visokim sadržajem miristicina, dok se uzorak *A. caucalis* nalazi u blizini centra što ukazuje na veliko odstupanje u odnosu na ostale uzorke (u ovom uzorku je hrizantenil acetat identifikovan kao glavna komponenta (62%) dok sa druge strane ovo jedinjenje u ostalim uzorcima nije čak ni identifikovano). Kao što je već rečeno, u negativnom delu Y ose se nalaze uzorci u kojima su terpeni glavne komponente.

Etarsko ulje nadzemnog dela *M. odorata* je imalo značajan sadržaj *p*-cimena za razliku od svih ostalih uzoraka u kojima je ovo jedinjenje bilo prisutno u zanemarljivim količinama i upravo zbog ovako velikog sadržaja *p*-cimena ovaj uzorak je na PCA plotu potpuno odvojen od ostalih. Iako su u AHC analizi sva tri uzorka *A. haynaldii* bila grupisana zajedno, kod PCA analize se vidi da su uzorci iz 2018 godine praktično isti, dok se uzorak iz 2013. godine neznatno odvojio od njih. Jedan od razloga za ovakvo grupisanje sigurno leži u činjenici da iako je u svim uzorcima ista glavna komponenta (miristicin), ono što odvaja uzorak iz 2013. godine je veliki procenat bicikloseskvifelandrena, jedinjenje koje nije detektovano u ostala dva uzorka. I na kraju, *Antriscus cerefolium* i *Antriscus caucalis* koji su zajedno grupisani u okviru grupe “*Antriscus*”. Što se tiče grupisanja ostalih uzoraka, njihova podela je ostala neporomenjena u odnosu na grupisanje kada su u statističkoj analizi razmatrani samo uzorci *Chaerophyllum* sa teritorije Srbije i Crne Gore.

## 5. ZAKLJUČAK

Rezultati dobijeni prilikom analize hemijskog sastava etarskih ulja izolovanih iz različitih biljnih vrsta roda *Chaerophyllum* L. sa teritorije Srbije i Crne Gore ukazuju na to da sastav etarskih ulja zavisi pre svega od dela biljke iz kog je etarsko ulje izolovano, pri čemu se najveće razlike mogu uočiti između etarskog ulja korena i nadzemnih delova biljke. Ono što je takođe interesantno je to da se upoređivanjem etarskih ulja koja su izolovana iz nadzemnih delova iste biljne vrste, ali sa različitih lokaliteta, primećuju razlike i u kvalitativnom i u kvantitativnom sastavu, što ukazuje na činjenicu da klimatski faktori kao i vrsta podloge na kojoj data biljka raste imaju veliki uticaj na hemijski sastav etarskih ulja. Iz ovih razlika u hemijskom sastavu etarskog ulja proizilazi i razlika u biološkoj (antimikrobnoj i antioksidativnoj) aktivnosti ispitivanih biljnih vrsta. Korišćenjem etarskih ulja kao hemotaksonomskih markera, dobijeni su rezultati koji se donekle razlikuju od rezultata dobijenih analizom molekularnih markera.

U okviru ove doktorske disertacije su izvršena sledeća ispitivanja.

- Analiziran je hemijski sastav lako isparljivih komponenata i etarskih ulja biljnih vrsta roda *Chaerophyllum* L. koje rastu na teritoriji Srbije i Crne Gore, pri čemu su dobijeni sledeći rezultati:

- *Chaerophyllum aromaticum* L. - analizom lako isparljivih (headspace) uzoraka i etarskih ulja izolovanih iz svežeg korena i nadzemnih delova u punoj vegetacionoj fazi, utvrđeno je da su u HS uzorcima najzastupljenije komponente ugljovodonični monoterpeni, dok su se sa druge strane, etarska ulja sastojala uglavnom od seskviterpena, koji su predstavljali 73,4% korena i 63,4% ulja iz nadzemnih delova. Što se glavnih komponenti tiče,  $\alpha$ -pinen je identifikovan kao dominantna komponenta u isparljivim sastojcima korena, zajedno sa *n*-nonanom i limonenom; s druge strane, mircen, (*E*)- $\beta$ -ocimen i  $\beta$ -felandren čine preko 50% lako isparljivih komponenata nadzemnog dela biljke. Kada su etarska ulja u pitanju, ukupno je identifikovano 89 jedinjenja u ulju izolovanom iz korena sa viridiflorolom (22,2%) kao glavnom komponentom. Takođe, u etarskom ulju izolovanom iz nadzemnih delova, identifikovano je ukupno 67 jedinjenja sa



germakrenom D (16,4%),  $\alpha$ -humulenom (11,7%) i (*E*)-kariofilenom (10,9%) kao dominantnim komponentama.

- *Chaerophyllum aureum* L. - u svim uzorcima dobijenim headspace tehnikom, najzastupljenija klasa jedinjenja su ugljovodonični monoterpeni, sa sabinenom koji je glavna komponenta u svim nadzemnim delovima, predstavljajući 58,5% cvasti, 53,5% stabljike i 47,8% ukupnih isparljivih sastojaka celog nadzemnog dela. Što se lako isparljivih jedinjenja korena tiče, njegov hemijski sastav se znatno razlikuje od hemijskog sastava nadzemnih delova biljke, sa *p*-cimenom (45,1%),  $\alpha$ -pinenom (21,1%) i mircenom (14,5%) kao najzastupljenijim komponentama. Kao i kod headspace uzoraka, u svim uzorcima etarskih ulja, glavne komponente pripadaju klasi ugljovodoničnih monoterpena. Sabinen je identifikovan kao dominantna komponenta nadzemnog dela (40,8%) i stabljike (35%) dok je limonen identifikovan kao glavna komponenta u uzorcima cvasti (26,5%) i korena (9%).

- *Chaerophyllum bulbosum* L. - lako isparljive komponente nadzemnih delova biljke sastojale su se 100% od ugljovodoničnih monoterpena, sa (*E*)- $\beta$ -ocimenom, koji je u svim uzorcima (cvasti, stablo i celokupan nadzemni deo) bio prisutan u procentu od preko 90%. U uzorku korena, u kome je identifikovano dvadeset jedinjenja (što predstavlja 99,9% ukupnog sadržaja), glavnu klasu su takođe predstavljali ugljovodonični monoterpeni (98,7%) sa (*E*)- $\beta$ -ocimenom (46,1%), limonenom (14,9%),  $\gamma$ -terpinenom (12,5%), *p*-cimenom (11,1%) i  $\alpha$ -pinenom (10,9%) kao glavnim komponentama. Slična situacija je primećena i kod uzoraka etarskih ulja. Etarska ulja dobijena iz nadzemnih delova biljke su se sastojala od preko 98% ugljovodoničnih monoterpena sa (*E*)- $\beta$ -ocimenom kao najzastupljenijim jedinjenjem. U uzorku etarskog ulja korena (*E*)- $\beta$ -ocimen je takođe identifikovan kao glavna komponenta ali sa znatno manjim udelom (38,5%) u odnosu na etarska ulja nadzemnih delova, u kojima je (*E*)- $\beta$ -ocimen predstavljao preko 85% celokupnog sastava etarskog ulja.

- *Chaerophyllum coloratum* L. - u svim analiziranim headspace uzorcima, najzastupljenije komponente pripadaju klasi ugljovodoničnih monoterpena, koji predstavljaju preko 97% identifikovanih lako isparljivih sastojaka. (*Z*)- $\beta$ -Ocimen i (*E*)- $\beta$ -ocimen su glavne komponente u uzorcima nadzemnih delova biljke, dok su u uzorku korena  $\beta$ -pinen (38,1%), *p*-cimen (18,8%),  $\gamma$ -terpinen (14,2%) i  $\alpha$ -pinen (12,7%) identifikovani kao jedinjenja sa značajnim relativnim udelom. Rezultati analize hemijskog sastava etarskih ulja dobijenih iz različitih delova ove biljne vrste pokazuju da se sastav

etarskog ulja iz nadzemnih delova biljke znatno razlikuje od sastava etarskog ulja izolovanog iz korena, a da su sa druge strane, razlike između hemijskog sastava etarskih ulja iz različitih delova nadzemnog dela biljke (cvast, plod i stablo) zanemarljive. Dve najdominantnije komponente u uzorcima nadzemnih delova biljke su stereohemijski izomeri ocimena ((*Z*)- $\beta$ -ocimen i (*E*)- $\beta$ -ocimen), dok je u uzorku korena preovladavajuća komponenta (*Z*)-falkarinol, u procentnom sadržaju od 24,7%, a nije identifikovan u nadzemnim delovima biljke čak ni u tragovima.

- *Chaerophyllum hirsutum* L. - zajedničko za sve headspace uzorke je prisustvo ugljovodoničnih monoterpena kad dominantne klase jedinjenja pri čemu postoji razlika u glavnim komponentama. Koren sadrži  $\beta$ -felandren kao dominantno jedinjenje, sabinen je prisutan kao glavna komponenta u isparljivim sastojcima stabla, dok je u cvastima kao dominantna komponenta identifikovan *endo*-fenhil acetat. Analizom etarskih ulja je utvrđeno da se sastav etarskih ulja iz nadzemnih delova biljke prilično razlikuje u odnosu na etarsko ulje iz korena. Etarsko ulje korena pokazalo je prisustvo fenolnih jedinjenja (13,2%), dok su u uljima iz nadzemnih delova ova jedinjenja prisutna u vrlo malim količinama (0,1% u stablu i 0,2% u cvastima). Ukupno je identifikovano 70 jedinjenja u ulju izolovanom iz korena, sa  $\gamma$ -terpinenom (15,8%) kao glavnim komponentom. U uljima izolovanim iz stabla i cvasti, za koja je identifikovano 55, odnosno 69 jedinjenja, glavnu klasu predstavljaju oksigenovani seskviterpeni sa akorenon B kao glavnim komponentom, koji predstavlja 57,0% ulja stabla i 44,6% cvasti.

- *Chaerophyllum temulum* L. – Upoređenjem hemijskog sastava lako isparljivih komponenata može se izvesti zaključak da su uzorci u fazi cvetanja bogatiji u odnosu na uzorke u fazi plodonošenja i da najveće razlike u sastavu pokazuju uzorci korena. Kada su u pitanju etarska ulja, u svim uzorcima, osim korena, najdominantnije komponente su ugljovodonični seskviterpeni. (*Z*)-Falkarinol je identifikovan kao glavna komponenta u etarskim uljima korena (61,7% u fazi cvetanja i 62,3% u fazi plodonošenja). (*Z,E*)- $\alpha$ -Farnezen (23,4%), (*E*)- $\beta$ -farnezen (9,0%) i germakren D-4-ol (9,0%) su glavne komponente u etarskom ulju cvasti, dok ulje izolovano iz ploda sadrži germakren D-4-ol (27,6%) kao dominantnu komponentu praćenu (*Z,E*)- $\alpha$ -farnezenom (13,4%). Germakren D je najzastupljenije jedinjenje etarskog ulja stabla (38,4% u fazi cvetanja i 32,5% u fazi plodonošenja). Dobijeni rezultati ukazuju na to da kvalitativni sastav ulja zavisi od dela biljke koji se analizira, dok kvantitativni udeo glavnih komponenata zavisi od fenofaze u kojoj se analizirana biljna vrsta nalazila.

- Upoređivan je sastav etarskih ulja istih biljnih vrsta prikupljenih sa različitih lokaliteta u cilju dobijanja odgovora na pitanje koliki je uticaj podloge na hemijski sastav etarskih ulja i na osnovu rezultata analiza izvučen je zaključak da podloga igra značajnu ulogu u hemijskom sastavu etarskih ulja i da je jako bitno na kom tipu zemljišta raste analizirana biljka. U zavisnosti od toga koja podloga je u pitanju, sastav etarskog ulja može da varira kako u kvalitativnom, tako i u kvantitativnom smislu.
- Upoređivan je hemijski sastav etarskih ulja izolovanih iz biljnih vrsta koje su prikupljane sa istih lokacija ali različitih godina sa ciljem da se ispita uticaj samo spoljnih faktora kada je u pitanju ista vrsta podloge. Dobijeni su rezultati koji ukazuju na to da spoljni faktori, sami po sebi, nemaju izrazito veliki uticaj na sastav etarskih ulja roda *Chaerophyllum* L.
- Ispitivana je antioksidativna aktivnost etarskih ulja primenom pet različitih metoda i dobijeni rezultati ukazuju na to da uzorci etarskog ulja izolovani iz različitih vrsta roda *Chaerophyllum* L. poseduju slab antioksidativni potencijal, što je u neku ruku i očekivano obzirom na njihov hemijski sastav.
- Izvršeno je ispitivanje antimikrobne aktivnosti tako što su uzorci etarskih ulja testirani na sojeve Gram-pozitivnih (*Bacillus subtilis subsp. spizizenii* ATCC 6633 i *Staphylococcus aureus* ATCC 6538) i Gram-negativnih bakterija (*Escherichia coli* ATCC 8739 i *Salmonella abony* ATCC 6017) korišćenjem disk difuzione metode. Dobijeni rezultati su pokazali da su se Gram-negativne bakterije pokazale kao rezistentnije prema ispitivanim etarskim uljima od Gram-pozitivnih bakterija.
- Izvršena je hemotaksonomska analiza vrsta roda *Chaerophyllum* L. korišćenjem komponenti etarskih ulja kao hemotaksonomskih markera za statističku obradu. Zbog činjenice da hemijski sastav etarskih ulja može znatno da varira u zavisnosti od toga iz kog dela biljke je izolovano etarsko ulje, u kojoj je fenofazi bila biljka prilikom prikupljanja biljnog materijala, kao i da li je etarsko ulje dobijeno destilacijom svežeg ili suvog biljnog materijala, u statističku analizu su pored naših rezultata uključeni samo oni literaturni podaci o hemijskom sastavu etarskih ulja izolovanih iz nadzemnih delova različitih biljnih vrsta roda *Chaerophyllum* L. Rezultati dobijeni statističkom analizom sastava etarskih ulja biljnih vrsta *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr. sa teritorije Srbije i Crne Gore ukazuju na to da je biljna vrsta *Myrrhoide nodosa*, koja je ranije pripadala rodu *Chaerophyllum*

L., ali je prema nekim novijim klasifikacijama izdvojena u monotipski rod, sa aspekta korišćenja etarskih ulja kao hemotaksonomskih markera neopravdano izopštena iz roda. Statističkom analizom sastava etarskih ulja biljnih vrsta roda *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr., kada su pored uzoraka sa teritorije Srbije i Crne Gore analizirani i literaturni podaci o etarskim uljima sa drugih područja, dobijeni su rezultati koji ukazuju na mogućnost da je jedan od uzoraka koji je na osnovu morfoloških karakteristika identifikovan kao *Myrrhoides nodosa* ustvari uzorak *Anthriscus cerefolium*. Ovo je dokazano ubacivanjem kontrolne (spoljne) grupe, pri čemu se uzorak za koji se sumnjalo da je pogrešno identifikovan, jasno izdvojio od ostalih uzoraka roda *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr. i grupisao zajedno sa uzorcima *Anthriscus cerefolium*. Sve ovo ukazuje na to da korišćenje etarskih ulja kao hemotaksonomskih markera ima smisla i da samo morfološki karakteri nisu dovoljni za potpunu identifikaciju biljnih vrsta.

## 6. LITERATURA

- ✓ Adams R.P. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, 4th edn. Allured Publ. Corp., Carol Stream, IL 2007 (ISBN-13: 978-1932633214, ISBN-10: 1932633219).
- ✓ Ames B.N., Cathcart R., Schwiers E., Hochstein P. Uric acid produces an antioxidant defense in humans against oxidant and radical-caused aging and cancer: a hypothesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **1981**, 73:6858-6862.
- ✓ Ames B.N., Shigenaga M.K., Hagen T.M. Oxidants, antioxidants, and the degenerative diseases of aging. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **1993**, 90:7915-7922.
- ✓ Antolovic M., Prenzler P.D., Patsalides E., McDonald S., Robards K. Methods for testing antioxidant activity. *Analyst*, **2002**, 127:183-198.
- ✓ Apak R., Guculu K.G., Ozyurek M., Karademir S.E. Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric iron reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2004**, 52:7970-7981.
- ✓ Apak R., Güçlü K., Demirata B., Ozyürek M., Celik S.E., Bektaşoğlu B., Berker K.I., Ozyurt D. Comparative evaluation of various total antioxidant capacity assays applied to phenolic compounds with the CUPRAC assay. *Molecules*, **2007**, 12:1496-1547.
- ✓ Aydın A., Sayal A., İşimer A. (2001) Serbest Radikaller Ve Antioksidan Savunma Sistemi. Ankara: Gülhane Askeri Tıp Akademisi Basımevi No: 20.
- ✓ Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M. Biological effects of essential oils- a review. *Food and Chemical Toxicology*, **2008**, 4:446-475
- ✓ Başer K.H.C., Demirci F. (2007) Chemistry of essential oils. In: Berger RG (ed) Flavours and fragrances-chemistry, bioprocessing and sustainability. Springer, Berlin, pp 43-86.
- ✓ Başer K.H.C., Tabanca N., Özek T., Demirci B., Duran A., Duman H. Composition of the essential oil of *Chaerophyllum aksekiense* A. Duran et Duman, a recently described endemic from Turkey. *Flavour and Fragrance Journal*, **2000**, 15(1):43-44.
- ✓ Başer K.H.C., Özek G., Özek T., Duran A. Composition of the essential oil of *Chaerophyllum macropodium* Boiss. fruits obtained by microdistillation. *Journal of Essential Oil Research*, **2006**, 18(5):515-517.
- ✓ Başer K.H.C., Ermin N., Demirçakmak B. The Essential Oil of *Anthriscus cerefolium* (L.) Hoffm. (Chervil) Growing Wild in Turkey. *Journal of Essential Oil Research*, **1998**, 10(4):463-464.
- ✓ Bentham, G. (1867) Umbelliferae. In G. Bentham and J. D. Hooker [eds.], Genera plantarum, vol. 1: 859-931. Reeve, London, UK.
- ✓ Benzie I.F.F., Strain J.J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. *Analytical Biochemistry*, **1996**, 239:70-76.
- ✓ Bowsher C., Steer M., Tobin A. (2008) *Plant biochemistry*. Garland Science.

- ✓ Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT Food science and technology*, **1995**, 28:25-30.
- ✓ Buchbauer G. The detailed analysis of essential oils leads to the understanding of their properties. *Perfumer & flavorist*, **2000**, 25(2):64-67.
- ✓ Calestani V. Contributo alla sistematica delle ombrellifere d'Europa. *Webbia*, **1905**, 1:89-280.
- ✓ Campos A.M., Lissi E.A. Kinetics of the reaction between ABTS derived radical cations and phenols. *International journal of chemical kinetics*, **1997**, 29:219-224.
- ✓ Cerceau-Larrival M.T. Plantules et pollens d'ombellifères. *Mémoires du Muséum national d'Histoire naturelle, série B, Botanique*, **1962**, 14:1-166.
- ✓ Chance P.A., Sies H., Boveris A. A hydroperoxide metabolism in mammalian organs. *Physiological reviews*, **1979**, 59:527-605.
- ✓ Chevion S., Roberts M.A., Chevion M. The use of cyclic voltammetry for the evaluation of antioxidant capacity. *Free Radical Biology and Medicine*, **2000**, 28:860-870.
- ✓ Chizzola R. Composition of the essential oil of *Chaerophyllum aromaticum* (Apiaceae) growing wild in Austria. *Natural product communications*, **2009**, 4(9):1235-1238.
- ✓ Chizzola R. Composition of the Essential Oils from *Anthriscus cerefolium* var. *trichocarpa* and *A. caucalis* Growing Wild in the Urban Area of Vienna (Austria). *Natural Product Communications*, **2011**, 6(8):1147-1150.
- ✓ De Candolle, A.P. (1830) Umbelliferae. In A. P. de Candolle [ed.], *Prodromus systematis naturalis regni vegetabilis*, 4: 55-250. Treüttel & Würtz, Paris, France.
- ✓ Demirci B., Koşar M., Demirci F., Dinc M., Başer, K.H.C. Antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil of *Chaerophyllum libanoticum* Boiss. et Kotschy. *Food chemistry*, **2007**, 105(4):1512-1517.
- ✓ Dewick P.M. (2002) Chap. 4-The shikimate pathway: aromatic amino acids and phenylpropanoids. In: *Medicinal natural products: a biosynthetic approach*, 2nd edn. Wiley, United Kingdom, pp 121-164.
- ✓ Dos Santos H.T.L., de Oliveira A.M., de Melo P.G., Freitas W., de Freitas A.P.R. (2013) Chemometrics: Theory and Application. In Freitas W. and de Freitas A.P.R. [eds.], *Multivariate Analysis in Management, Engineering and the Science*, InTech, London, UK.
- ✓ Downie S.R., Katz-Downie D.S. A molecular phylogeny of Apiaceae subfamily Apioideae: evidence from nuclear ribosomal DNA internal transcribed spacer sequences. *American Journal of Botany*, **1996**, 83:234-251.
- ✓ Downie S.R., Katz-Downie D.S., Cho K.J. Phylogenetic analysis of Apiaceae subfamily Apioideae using nucleotide sequences from the chloroplast *rpoC1* intron. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, **1996**, 6:1-18.
- ✓ Downie S.R., Ramanath S., Katz-Downie D.S., Llanas E. Molecular systematics of Apiaceae subfamily Apioideae: phylogenetic analyses of nuclear ribosomal DNA internal transcribed spacer and plastid *rpoC1* intron sequences. *American Journal of Botany*, **1998**, 85:563-591.
- ✓ Downie S.R., Katz-Downie D.S., Spalik K. A phylogeny of Apiaceae tribe Scandiceae: evidence from nuclear ribosomal DNA internal transcribed spacer sequences. *American Journal of Botany*, **2000a**, 87(1):76-95.
- ✓ Downie S.R., Katz-Downie D.S., Watson M.F. A phylogeny of the flowering plant family Apiaceae based on chloroplast DNA *rpl16* and *rpoC1* intron sequences: towards a suprageneric classification of subfamily Apioideae. *American Journal of Botany*, **2000b**, 87(2):273-292.

- ✓ Downie S.R., Watson M.F., Spalik K., Katz-Downie D.S. Molecular systematics of Old World Apioideae (Apiaceae): relationships among some members of tribe Peucedaneae sensu lato, the placement of several island-endemic species, and resolution within the apioid superclade. *Canadian Journal of Botany*, **2000c**, 78(4):506-528.
- ✓ Drude C.G.O. **1898**. Umbelliferae. In A. Engler and K. Prantl [eds.], Die natürlichen Pflanzenfamilien, 3(8): 63-250. Wilhelm Engelmann, Leipzig, Germany.
- ✓ Ebrahimabadi A.H., Djafari-Bidgoli Z., Mazoochi A., Kashi F.J., Batooli H. Essential oils composition, antioxidant and antimicrobial activity of the leaves and flowers of *Chaerophyllum macropodum* Boiss. *Food Control*, **2010**, 21(8):1173-1178.
- ✓ Evergetis E, Michaelakis A, Haroutounian SA (2012) Essential oils of Umbelliferae (Apiaceae) family taxa as emerging potent agents for mosquito control. In: Larramendy ML, Soloneski S (eds) Integrated Pest Management and Pest Control – Current and Future Tactics, ISBN 978-953-307-926-4
- ✓ Evergetis E., Michaelakis A., Haroutounian S.A. Exploitation of Apiaceae family essential oils as potent biopesticides and rich source of phellandrenes, *Industrial Crops and Products*, **2013**, 41:365-370.
- ✓ Evergetis E., Koulocheri S.D., Haroutounian, S.A. Exploitation of Apiaceae family plants as valuable renewable source of essential oils containing crops for the production of fine chemicals: Part II, *Industrial Crops and Products*, **2015**, 64:59-67.
- ✓ Figueiredo A.C., Barroso J.G., Pedro L.G., Scheffer J.J.C. Factors affecting secondary metabolite production in plants: volatile components and essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*, **2008**, 23:213-226.
- ✓ Frankel E.N., Meyer A.S. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **2000**, 80:1925-1941.
- ✓ Frei B., England L., Ames B.N. Ascorbate is an outstanding antioxidant in human blood plasma. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **1989**, 86:6377-6381.
- ✓ Ghannadi A., Sajjadi S.E., Kukhedan A.J., Mortazavian S.M. Volatile Constituents of Flowering Aerial Parts of *Chaerophyllum macropodum* Boiss. from Iran. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, **2011**, 14(4):408-412.
- ✓ Gomes da Silva M.D.R., Cardeal Z., Marriott P.J. (2008) Comprehensive two-dimensional gas chromatography: application to aroma and essential oil analysis. In: Tamura H et al (eds). Food flavour. ACS Symposium Series, American Chemical society, Washington, DC
- ✓ Haghi G., Hatami A., Ghasian F., Hoseini H. Antioxidant activity evaluation and essential oil analysis of *Chaerophyllum macropodum* Boiss. from Central Iran. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*, **2010**, 13(4):489-495.
- ✓ Halliwell B., Gutteridge J.M.C. (1989) Free radicals in biology and medicine. Clarendon Press, Oxford.
- ✓ Harborne J.B. (1993) Introduction to ecological biochemistry, 4th edn. Academic Press, London
- ✓ Hayta S., Celikeyzen F.C. Evaluation of Essential Oil Composition, Antioxidant and Antimicrobial Properties of *Chaerophyllum crinitum* Boiss (Apiaceae) from Turkey: A Traditional Medicinal Herb. *Journal of Biological Sciences*, **2016**, 16(3):72-76.
- ✓ Hedge I.C., Akhiani H., Freitag H., Kothe-Heinrich G., Podlech D., Rilke S., Uotila P. (1987) Flora iranica: no. 172. Chenopodiaceae. Akademische Druck-u. Verlagsanstalt.
- ✓ Heywood V.H. (1993) Flowering plants of the world. Oxford University Press, New York, NY

- ✓ <http://geoliss.mre.gov.rs/OGK/RasterSrbija/>
- ✓ <https://bitesizebio.com/28687/carrying-gas-chromatography/>
- ✓ Hunter M. (2009) Essential oils: art, agriculture, science, industry and entrepreneurship (a focus on the Asia-Pacific region). Agriculture issues and policies series. Nova Science Publishers, Inc, New York
- ✓ Jančić M. Hemijska analiza isparljivih komponenti biljne vrste *Anthriscus cerefolium* L. **2016**, master rad, Prirodno-matematički fakultet, Niš
- ✓ Joshi R.K. Root essential oil composition of *Chaerophyllum villosum* Wall. ex DC. from Uttarakhand, India. *American Journal of Essential Oils and Natural Products*, **2013**, *1*: 34-36.
- ✓ Joshi R.K., Mathela C.S. Volatile oil composition and antioxidant activity of leaf of *Chaerophyllum villosum* Wall. ex DC from Uttarakhand, India. *Recent Research in Science and Technology*, **2013**, *5*(1).
- ✓ Kapetanios C., Karioti A., Bojović S., Marin P., Veljić M., Skaltsa H. Chemical and principal-component analyses of the essential oils of Apioideae taxa (Apiaceae) from Central Balkan. *Chemistry and Biodiversity*, **2008**, *5*(1):101-119.
- ✓ Katz-Downie D.S., Valiejo-Roman C.M., Terentieva E.I., Troitsky A.V., Pimenov M.G., Lee B., Downie S.R. Towards a molecular phylogeny of Apiaceae subfamily Apioideae: additional information from nuclear ribosomal DNA ITS sequences. *Plant Systematics and Evolution*, **1999**, *216*:167-195.
- ✓ Kaiser, H.F. The application of electronic computers to factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*, **1960**, *20* :141-151.
- ✓ Kinnear P., Gray C.D. (1994). SPSS for Windows made simple. Hove, UK: Lawrence Erlbaum Associates Publishers.
- ✓ Koch W.D.J. Generum plantarum Umbelliferae nova dispositio. Nova acta Academiae Caesareae Leopoldino-Carolinae Germanicae Naturae Curiosorum, **1824** (dated 1825 on title page), *12*:57-156.
- ✓ Kokkalou E., Stefanou E. The volatiles of *Chaerophyllum bulbosum* L. ssp. *bulbosum* growing wild in Greece. *Pharmaceutica Acta Helveticae*, **1989**, *64*(5-6):133-134.
- ✓ Kondo K., Terabayashi S., Okada M., Yuan C., He S. Phylogenetic relationship of medicinally important *Cnidium officinale* and Japanese Apiaceae based on rbcL sequences. *Journal of Plant Research*, **1996**, *109*:21-27.
- ✓ Kozo-Polyansky B. M. Sciadophytorum systematis lineamenta. Bulletin de la Société impériale des Naturalistes (Moscou), **1916**, *29*:93-222.
- ✓ Kostić I., Petrović O., Milanović S., Popović Z., Stanković S., Todorović G., Kostić M. Biological activity of essential oils of *Athamanta haynaldii* and *Myristica fragrans* to gypsy moth larvae, *Industrial Crops and Products*, **2013**, *41*:17-20.
- ✓ Kubeczka K.H., Bohn I., Schultze W., Formaček, V. The Composition of the Essential Oils of *Chaerophyllum hirsutum* L. *Journal of Essential Oil Research*, **1989**, *1*(6):249-259.
- ✓ Kürkçüoğlu M., Başer K., Işcan G., Malyer H., Kaynak, G. Composition and anticandidal activity of the essential oil of *Chaerophyllum byzantinum* Boiss. *Flavour and fragrance journal*, **2006**, *21*(1):115-117.
- ✓ Kürkçüoğlu M., Sen A., Bitis L., Tan S.B., Dogan A., Başer K.H.C. Chemical Composition, Anti-Inflammatory, Antioxidant and Antimicrobial Activity of Essential Oil from Aerial Parts of *Chaerophyllum aromaticum* L. from Turkey, *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, **2018**, *21*(2):563-569.
- ✓ Lakušić B., Slavkovska V., Pavlović M., Milenković M., Stanković J.A., Couladis M. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil from



- Chaerophyllum aureum* L. (Apiaceae). *Natural product communications*, **2009**, 4(1):115-118.
- ✓ Letchamo W., Korolyk E.A., Tkachev, A.V. Chemical screening of essential oil-bearing flora of Siberia V. Composition of the essential oil of *Chaerophyllum prescottii* DC tops from Altai region. *Journal of essential oil research*, **2003**, 17(5):560-562.
  - ✓ Madhavi D.L., Deshpande S.S., Salunkhe D.K. (1996) Food Antioxidants: Technological, Toxicological and Health Perspectives. Marcel Dekker, New York.
  - ✓ Mamedova, S. A., Akhmedova, E. R. Essential oil of *Chaerophyllum bulbosum* L. *Khimiya Prirodnikh Soedinenii*, **1991**, 2:287-288.
  - ✓ Marc F., Davin A., Deglène-Benbrahim L., Ferrand C., Baccaunaud M., Fritsch P. Studies of several analytical methods for antioxidant potential evaluation in food. *Medical Sciences*, **2004**, 20:458-463.
  - ✓ Masoudi S., Faridchehr A., Alizadehfard S., Zabarjadshiraz N., Chalabian F., Taghizadfarid R., Rustaiyan A. Chemical composition and antibacterial activity of the essential oils of *Semenovia frigida* and *Chaerophyllum bulbosum* from Iran. *Chemistry of Natural Compounds*, **2011**, 47(5):829-832.
  - ✓ Mendes M.D., Trindade H., Figueiredo A.C., Pedro L.G., Barroso J.G. *Chaerophyllum azoricum* Trel. grown in the Azores archipelago, Portugal: evaluation of the genetic diversity using molecular markers and comparison with volatile oils profiles. *Flavour and fragrance journal*, **2009**, 24(5):259-265.
  - ✓ Menković N., Šavikin K., Zdunić G., Gojgić-Cvijović G. Chemical Composition and Antimicrobial Activity of Essential Oil of *Physocaulis nodosus* (L.) W.D.J.Koch. *Journal of Essential Oil Research*, **2009**, 21:89-90.
  - ✓ Mohora M. (2006) *Biochimie medicala*. Editura Niculescu, Bucuresti
  - ✓ Molyneux, P. The Use of Stable Free Radical Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for Estimating Antioxidant Activity. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, **2004**, 26:211-219.
  - ✓
  - ✓ Nematollahi F., Akhgar M.R., Larijani K., Rustaiyan A., Masoudi S. Essential oils of *Chaerophyllum macropodum* Boiss. and *Chaerophyllum crinitum* Boiss. from Iran. *Journal of essential oil research*, **2005**, 17(1):71-72.
  - ✓ Nikolić V. (1973) *Chaerophyllum* L. In: *Flora SR Srbije*; Josifović., M., Ed.; Srpska Akademija Nauka i Umetnosti: Beograd, Vol. 5, pp 327-334.
  - ✓ Orčić D. Vrste tribusa Scandicae (Apiaceae Lindley 1836, subfam. Apioideae) potencijalni izvor biološki i farmakološki aktivnih sekundarnih biomolekula, doktorska disertacija, **2010**, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad
  - ✓ Pellegrini N., Serafini M., Colombi B., Del Rio D., Salvatore S., Bianchi M., Brighentiet F. Total antioxidant capacity of plant foods, beverages and oils consumed in Italy assessed by three different in vitro assays. *The Journal of Nutrition*, **2003**, 133:2812-2819.
  - ✓ Petrović G., Stamenković J., Kostevski I., Stojanović G., Mitić V., Zlatković B. Chemical Composition of Volatiles; Antimicrobial, Antioxidant and Cholinesterase Inhibitory Activity of *Chaerophyllum aromaticum* L. (Apiaceae) Essential Oils and Extracts. *Chemistry & Biodiversity*. **2017a**, 14(5).
  - ✓ Petrović G., Stamenković J., Stojanović G., Mitić V., Zlatković B. Chemical Profile of Essential Oils and Headspace Volatiles of *Chaerophyllum hirsutum* from Serbia, *Natural Product Communications*, **2017b**, 12(0), 1-3.

- ✓ Petrović G., Stamenković J., Stojanović G., Mitić V., Zlatković B., Jovanović O. Essential oil analysis of different plant parts of *Geocaryum cynapioides* (Guss.) L. Engstrand, *Biologica Nyssana*, **2018a**, 9(1):31-35.
- ✓ Petrović G., Stamenković J., Mitić V., Stojanović G., Zlatković B., Jovanović O. Chemical Composition and Antioxidant Activity of the *Athamanta turbith* ssp. *haynaldii* Volatiles. *Natural Product Communications*, **2018b**, 13(6):783-785.
- ✓ Pimenov M.G., Leonov M.V. (1993) The genera of the Umbelliferae: a nomenclator. Royal Botanic Gardens, Kew.
- ✓ Pisoschi A.M., Cheregi M.C. Danet A.F. Total antioxidant capacity of some commercial fruit juices: electrochemical and spectrophotometrical approaches. *Molecules*, **2009**, 14:480-493.
- ✓ Piwczyński M., Puchałka R., Spalik K. The infrageneric taxonomy of *Chaerophyllum* (Apiaceae) revisited: new evidence from nuclear ribosomal DNA ITS sequences and fruit anatomy. *Botanical Journal of the Linnean Society*, **2015**, 178(2):298-313.
- ✓ Plunkett G.M., Soltis D.E., Soltis P.S. Evolutionary patterns in Apiaceae: inferences based on *matK* sequence data. *Systematic Botany*, **1996a**, 21:477-495.
- ✓ Plunkett G.M., Soltis D.E., Soltis P.S. Higher level relationships of Apiales (Apiaceae and Araliaceae) based on phylogenetic analysis of *rbcL* sequences. *American Journal of Botany*, **1996b**, 83:499-515.
- ✓ Plunkett G.M., Soltis D.E., Soltis P.S. Clarification of the relationships between Apiaceae and Araliaceae based on *matK* and *rbcL* sequence data. *American Journal of Botany*, **1997**, 84:565-580.
- ✓ Plunkett G.M., Downie S.R. Major lineages within Apiaceae subfamily Apioideae: a comparison of chloroplast restriction site and DNA sequence data. *American Journal of Botany*, **1999**, 86:1014-1026.
- ✓ Radulović N., Đorđević N., Zlatković B., Palić, R. Composition of the essential oil of *Geocaryum cynapioides* (Guss.) L. Engstrand. *Chemical Papers*, **2008**, 62(6):603-607.
- ✓ Radulović N., Mladenović M., Stojanović-Radić Z. Synthesis of small libraries of natural products: New esters of long-chain alcohols from the essential oil of *Scandix pecten-veneris* L. (Apiaceae). *Flavour and Fragrance Journal*, **2014**, 29(4):255-266.
- ✓ Rančić A., Soković M., Vukojević J., Simić A., Marin P., Duletić-Laušević S., Đoković D. Chemical composition and antimicrobial activities of essential oils of *Myrrhis odorata* (L.) Scop, *Hypericum perforatum* L. and *Helichrysum arenarium* (L.) Moench. *Journal of Essential Oil Research*, **2005**, 17(3):341-345.
- ✓ Razavi S.M., Nejad-Ebrahimi S. Essential oil composition of *Chaerophyllum macrospermum* (Spreng.) Fisch CA Mey seeds. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, **2010**, 13(2):205-210.
- ✓ Rompel J. Krystalle von Calciumoxalat in der Fruchtwand der Umbelliferen und ihre Verwerthung für die Systematik. *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Mathematisch Naturwissenschaftliche Classe, Abteilung 1*, **1895**, 104:417-473.
- ✓ Rustaiyan A., Neekpoor N., Rabani M., Komeilizadeh H., Masoudi S., Monfared A. Composition of the essential oil of *Chaerophyllum macrospermum* (Spreng.) Fisch. and CA Mey. from Iran. *Journal of Essential Oil Research*, **2002**, 14(3):216-217.
- ✓ Sangwan N.S., Farooqi A.H.A., Shabih F., Sangwan R.S. Regulation of essential oil production in plants. *Plant Growth Regulation*, **2001**, 34:3-21.
- ✓ Sefidkon F., Abdoli M. Essential oil composition of *Chaerophyllum macrospermum* from Iran. *Journal of essential oil research*, **2005**, 17(3):249-250.

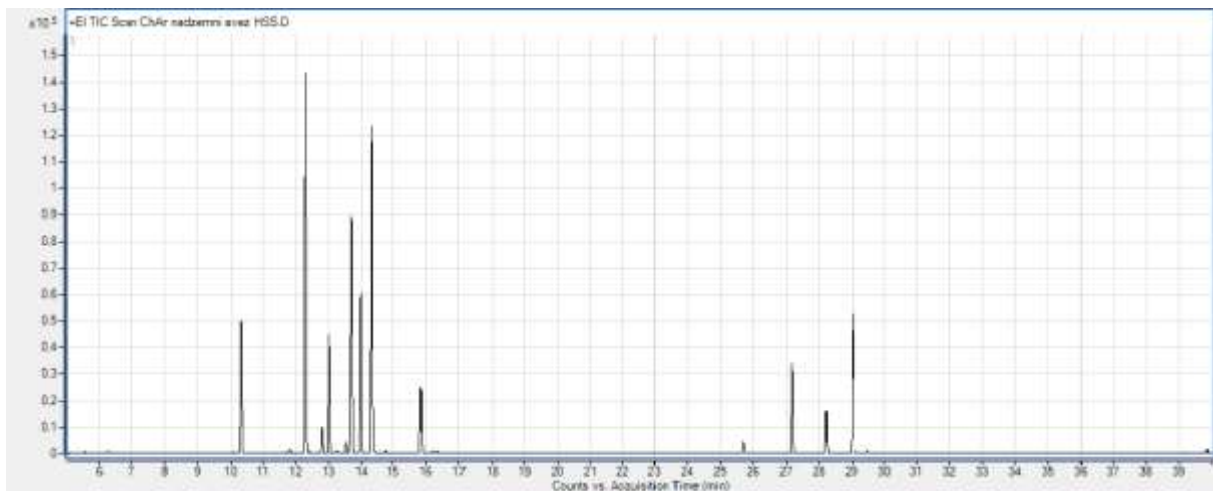
- ✓ Sell C. (2010) Chap. 5-The chemistry of essential oils. In: Başer CKH, Buchbauer G (eds) Handbook of essential oils: science, technology, and applications. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, pp 121-150.
- ✓ Shafaghat A., Akhlaghi H., Motavalizadeh Kakhaki A.R., Larijani K., Roustaeian A.A.H. Comparison of essential oil composition of root and aerial part of *Chaerophyllum macropodum* L. *Iranian journal of medicinal and aromatic plants*, **2008**, 24:244-252.
- ✓ Shafaghat A. Antibacterial activity and composition of essential oils from flower, leaf and stem of *Chaerophyllum macropodum* Boiss. from Iran. *Natural product communications*, **2009a**, 4(6):861-864.
- ✓ Shafaghat A. Chemical Composition of the Essential Oil from the Roots of *Chaerophyllum macropodum* Boiss. from Iran. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, **2009b**, 12(5):615-619.
- ✓ Shafaghat A. Volatile Constituents of the Leaf Oil of *Chaerophyllum macropodum* Boiss. From Iran. *Journal of Essential Oil Research*, **2010**, 22(6):531-533.
- ✓ Shi H., Noguchi N., Niki E. (2001) Introducing natural antioxidants: Antioxidants in food, Practical applications, Pokorny, J., Yanishlieva, N., Gordon, M., Woodhead Publishing Limited, Eds., Cambridge, England, pp. 22-70.
- ✓ Spalik K., Downie S.R. The utility of morphological characters for inferring phylogeny in Scandiceae subtribe Scandicinae (Apiaceae). *Annals of the Missouri Botanical Garden* **2001**, 88:270-301.
- ✓ Stamenković J., Stojanović G., Radojković I., Petrović G., Zlatković B. Chemical Composition of the Essential Oil from *Chaerophyllum temulum* (Apiaceae). *Natural product communications*. **2015**, 10(8):1439-1441.
- ✓ Stamenković J., Petrović G., Stojanović G., Đorđević A., Zlatković B. *Chaerophyllum aureum* L. Volatiles: Composition, Antioxidant and Antimicrobial Activity. *Records of Natural Products*. **2016**, 10(2):245-250.
- ✓ Stamenković J., Đorđević A., Stojanović G., Mitić V., Petrović G. Phytochemical analysis of volatiles and biological activities of *Chaerophyllum bulbosum* L. essential oils. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2020
- ✓ Stešević D., Božović M., Tadić V., Rančić D., Stevanović Z.D. Plant-part anatomy related composition of essential oils and phenolic compounds in *Chaerophyllum coloratum*, a Balkan endemic species. *Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, **2016**, 220:37-51.
- ✓ Stocker R., Yamamoto Y., McDonagh A., Glazer A.N., Ames B.N. Bilirubin is an antioxidant of possible physiological importance. *Science*, **1987**, 235:1043-1045.
- ✓ Svoboda K.P., Svoboda T.G. (2000) Secretory structures of aromatic and medicinal plants. Microscopix Publications, Middle Travelly
- ✓ Taiz L., Zeiger E. (2010) Plant physiology, 5th ed. Sinauer Associates Inc. Publishers, Sunderland
- ✓ Tausch I.F. Das System der Doldengewächse - Flora oder Allgemeine Botanische Zeitung, **1834**, 17:337-352.
- ✓ Thaipong K., Boonprakob U., Crosby K., Cisneros-Zevallos L., Byrne D.H. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. *Journal of Food Composition and Analysis*. **2006**, 19:669-675.
- ✓ Tomi F., Bradesi P., Bighelli A., Casanova J. Computer aided identification of individual components of essential oils using carbon-13 NMR spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance*. **1995**, 1:25-34

- ✓ Tumen G., Kürkçüoğlu M., Demirci B., Başer K.H.C. Composition of the essential oil of *Myrrhoides nodosa* (L.) Cannon from Turkey. *Journal of Essential oil*, **2005**, 17(2):126-127.
- ✓ Valiejo-Roman, C.M., Pimenov, M.G., Terentieva, E.I., Downie, S.R., Katz-Downie, D.S., Troitsky, A.V. Molecular systematics of the Umbelliferae: using nuclear rDNA internal transcribed spacer sequences to resolve issues of evolutionary relationships. *Botaniceskij zurnal (Leningrad)*, **1998**, 83:1-22.
- ✓ Vajs V., Milosavljević, S., Tešević, V., Živanović, P., Jančić, R., Todorović, B., Slavkowska, V. *Chaerophyllum coloratum* L.: essential oils of ripe fruits and umbels. *Journal of essential oil research*. **1995**, 7(5):529-531.
- ✓ Vukadinović N., Hemijska analiza isparljivih komponenti biljne vrste *Scandix pecten-veneris* L. **2015**, master rad, Prirodno-matematički fakultet, Niš

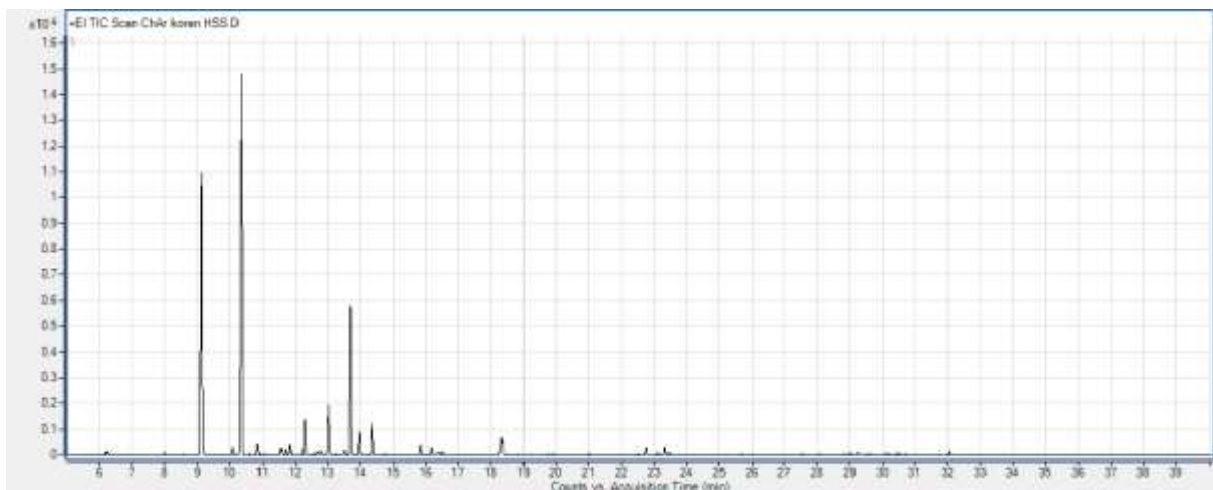
# 7. PRILOZI

## 7.1. GC hromatogrami

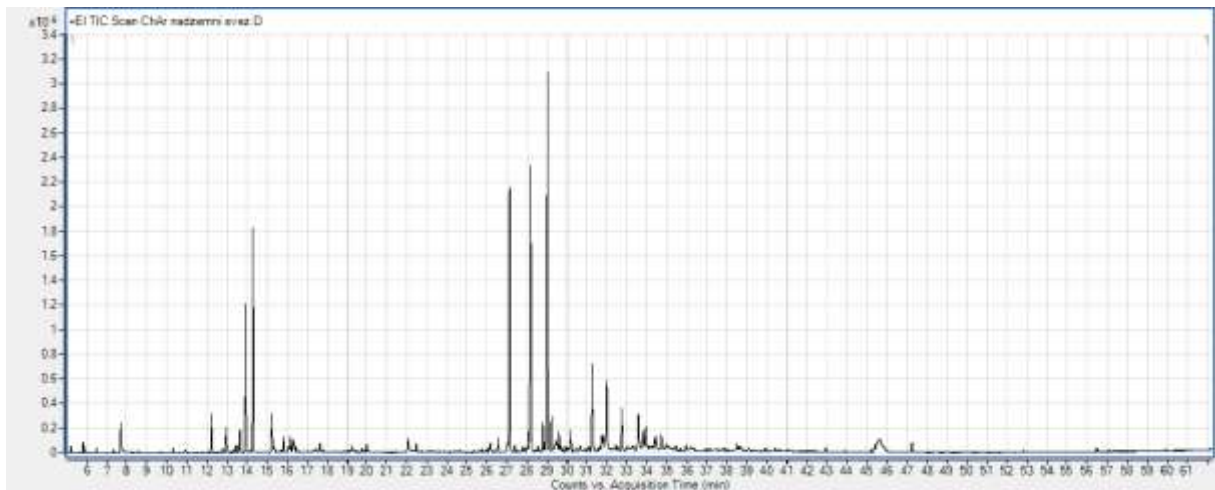
**Prilog 1.** GC-MS hromatogram headspace uzorka nadzemnog dela biljne vrste *C. aromaticum* L. (Tara, 2014)



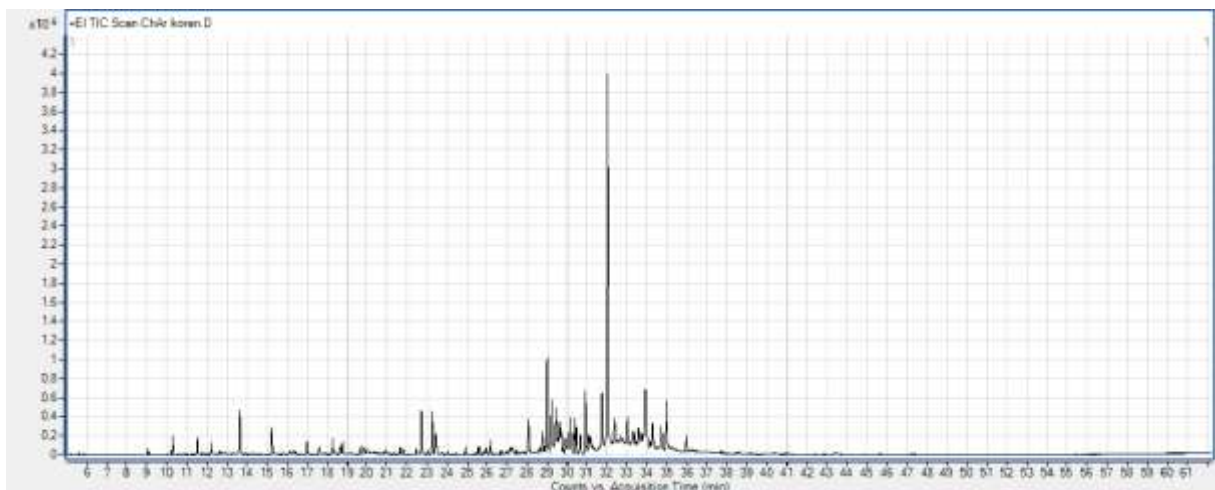
**Prilog 2.** GC-MS hromatogram headspace uzorka korena biljne vrste *C. aromaticum* L. (Tara, 2014)



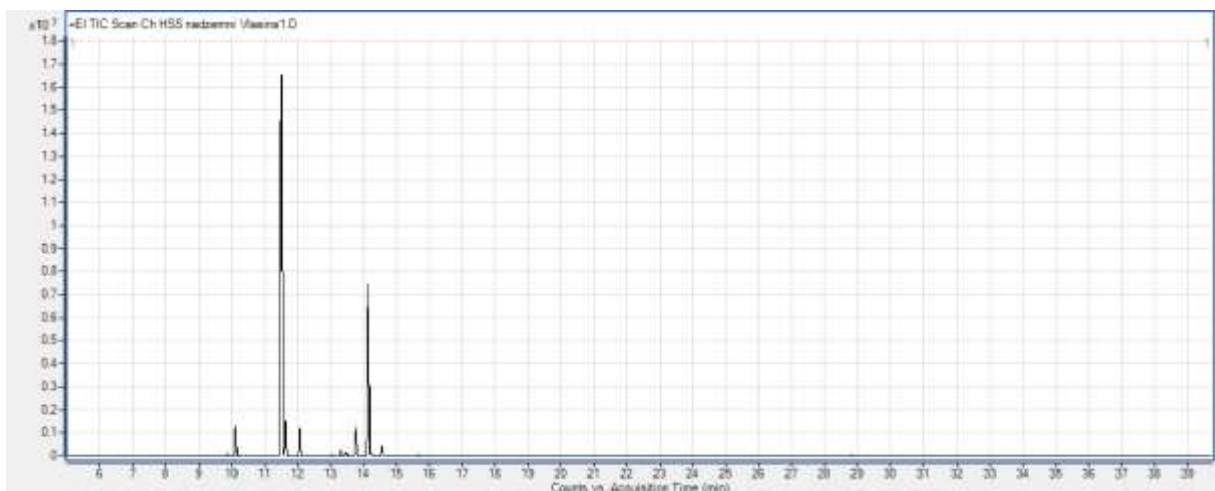
Prilog 3. GC-MS hromatogram etarskog ulja nadzemnog dela biljne vrste *C. aromaticum* L. (Tara, 2014)



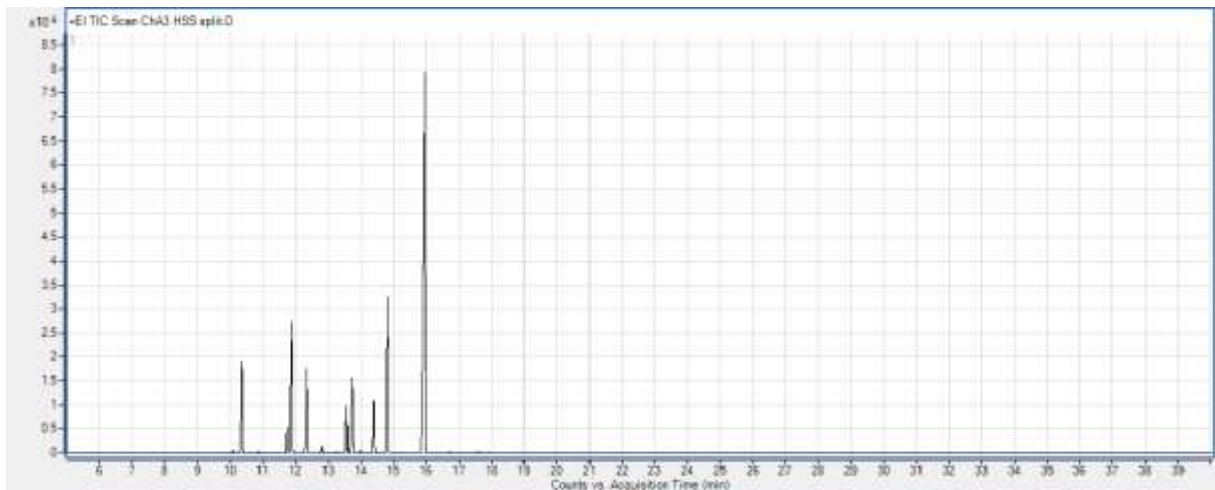
Prilog 4. GC-MS hromatogram etarskog ulja korena biljne vrste *C. aromaticum* L. (Tara, 2014)



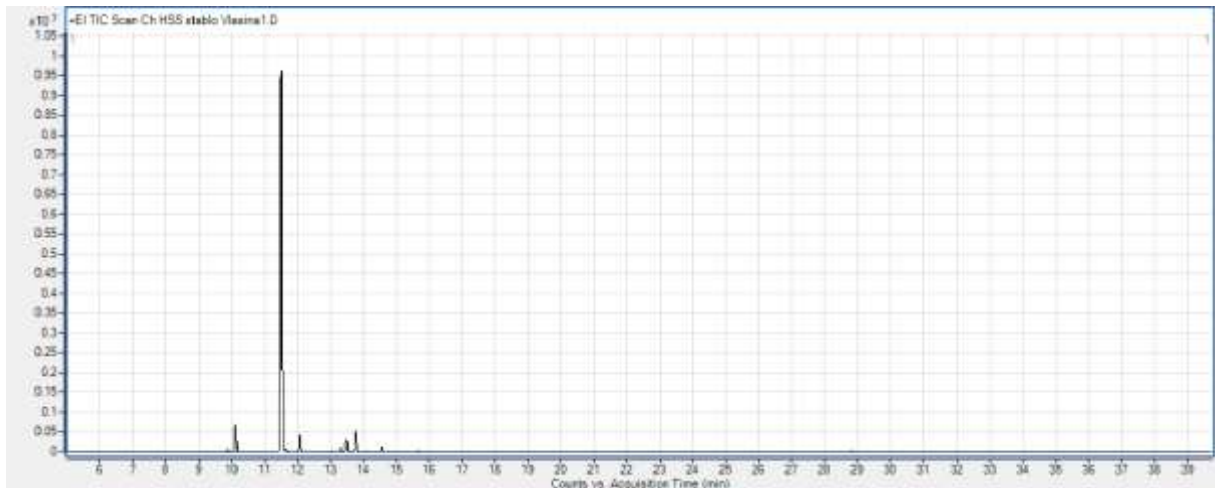
Prilog 5. GC-MS hromatogram headspace uzorka nadzemnog dela biljne vrste *C. aureum* L. (Vlasina, 2013)



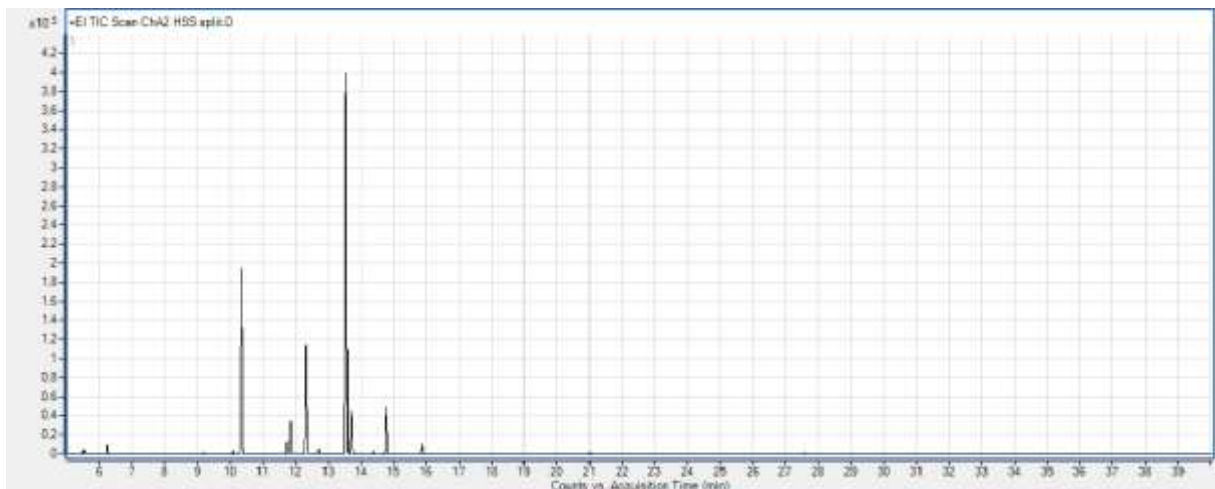
**Prilog 6.** GC-MS hromatogram headspace uzorka cveta biljne vrste *C. aureum* L. (Vlasina, 2013)



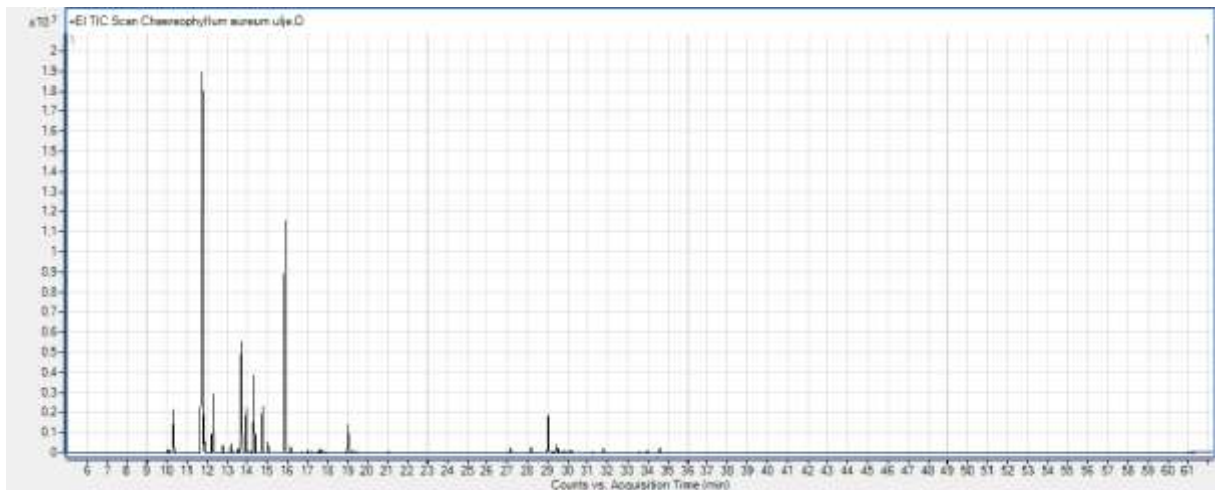
**Prilog 7.** GC-MS hromatogram headspace uzorka stabljike biljne vrste *C. aureum* L. (Vlasina, 2013)



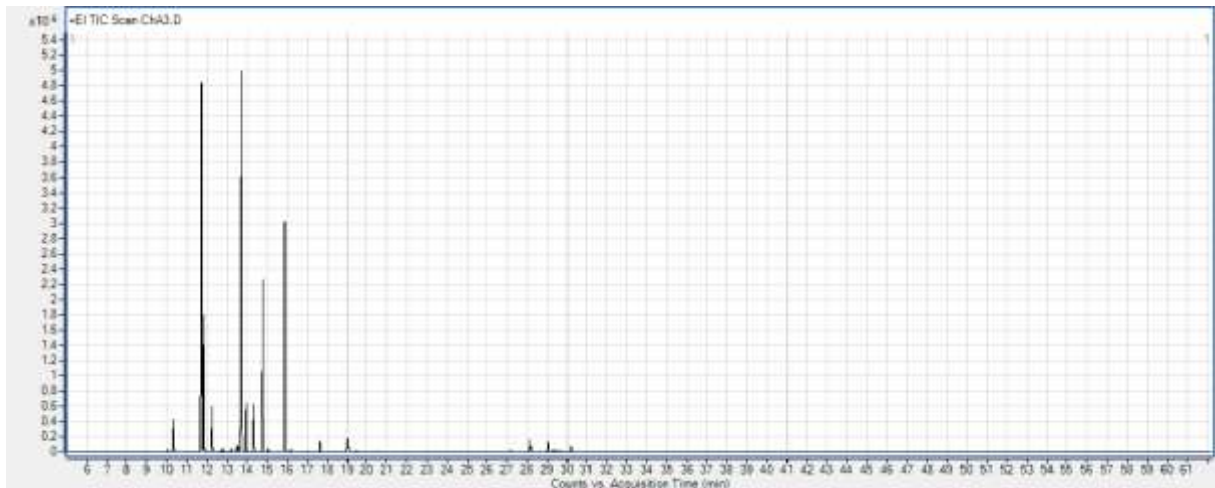
**Prilog 8.** GC-MS hromatogram headspace uzorka korena biljne vrste *C. aureum* L. (Vlasina, 2013)



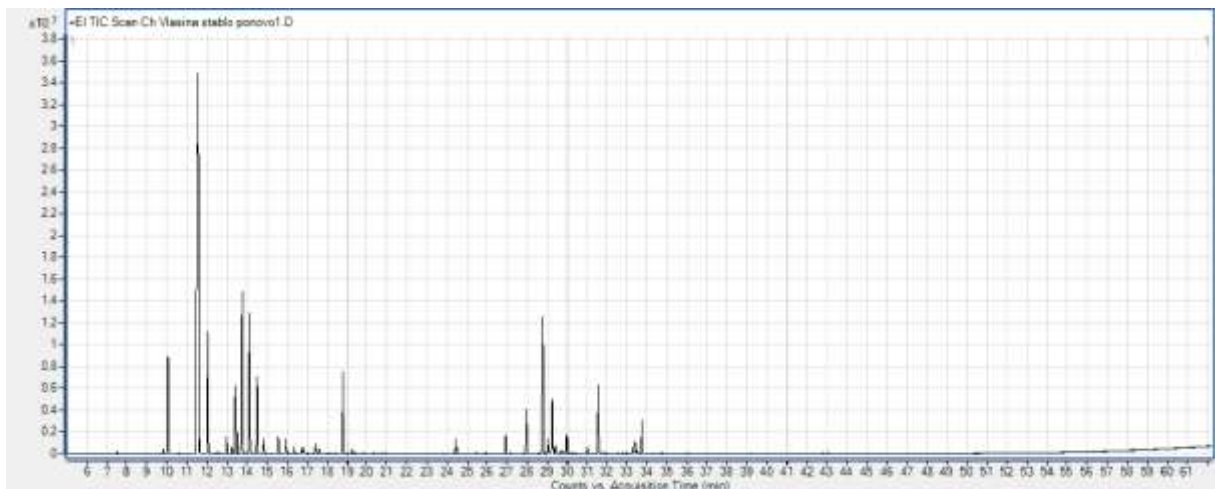
**Prilog 9.** GC-MS hromatogram etarskog ulja nadzemnog dela biljne vrste *C. aureum* L. (Vlasina, 2013)



**Prilog 10.** GC-MS hromatogram etarskog ulja cveta biljne vrste *C. aureum* L. (Vlasina, 2013)

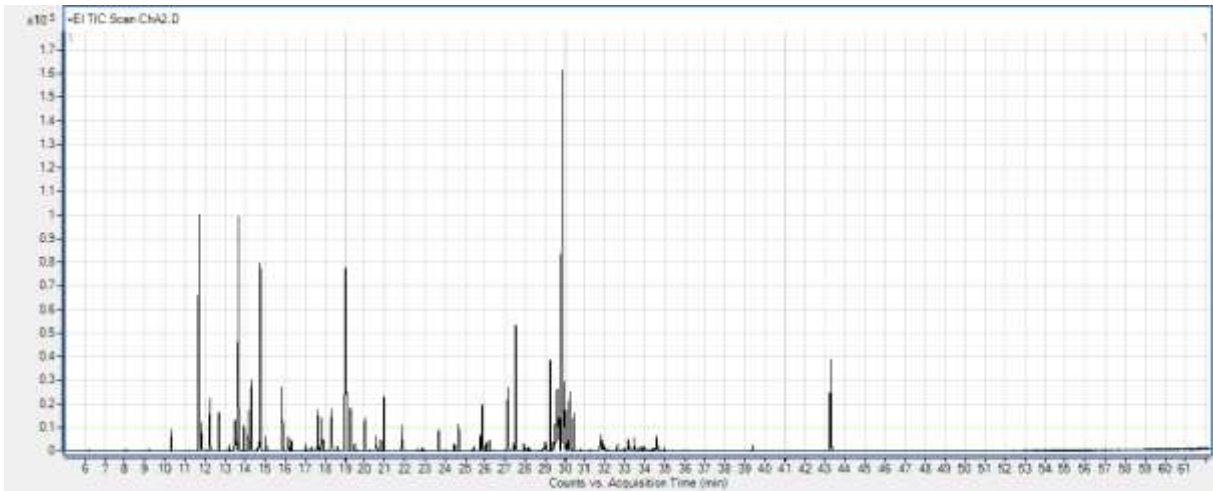


**Prilog 11.** GC-MS hromatogram etarskog ulja stabljike biljne vrste *C. aureum* L. (Vlasina, 2013)

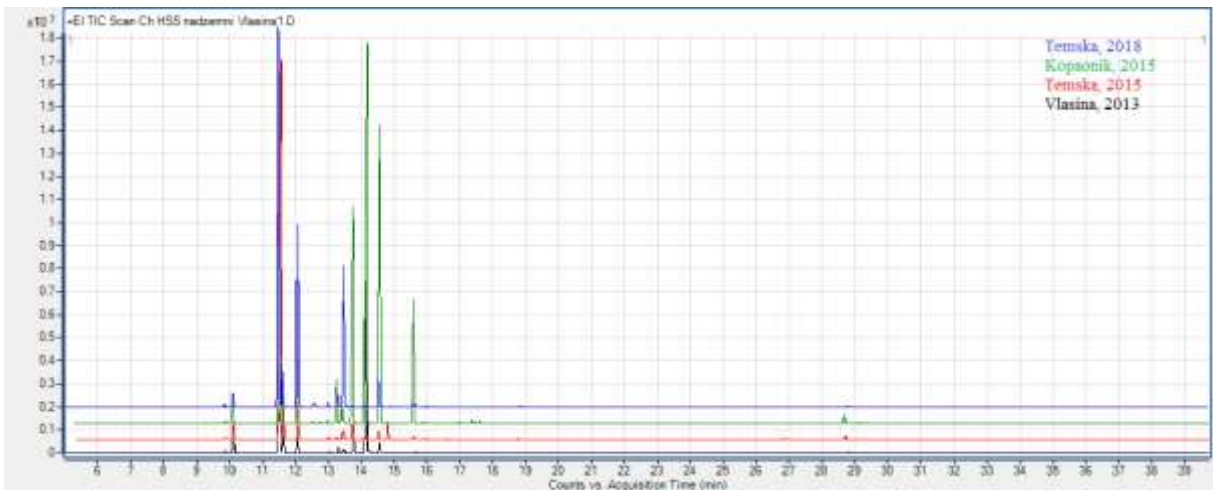




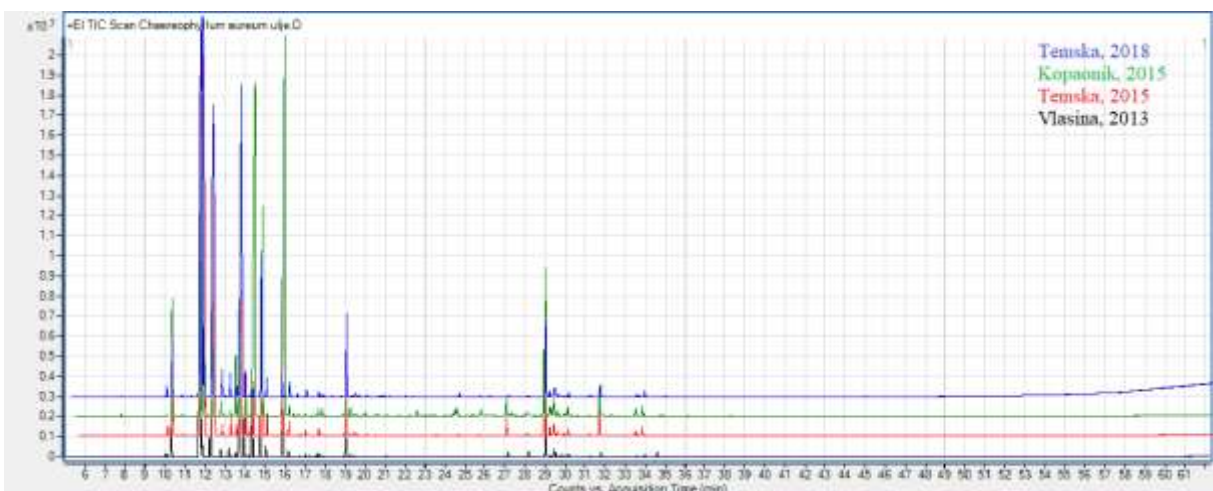
Prilog 12. GC-MS hromatogram etarskog ulja korena biljne vrste *C. aureum* L. (Vlasina, 2013)



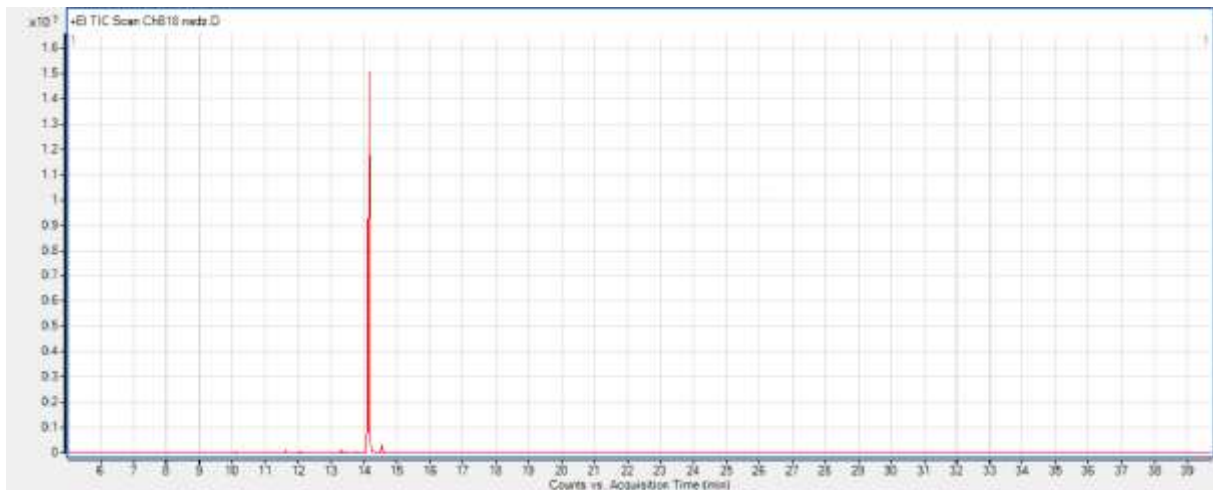
Prilog 13. GC-MS hromatogram poređenja headspace uzoraka nadzemnog dela biljne vrste *C. aureum* L.



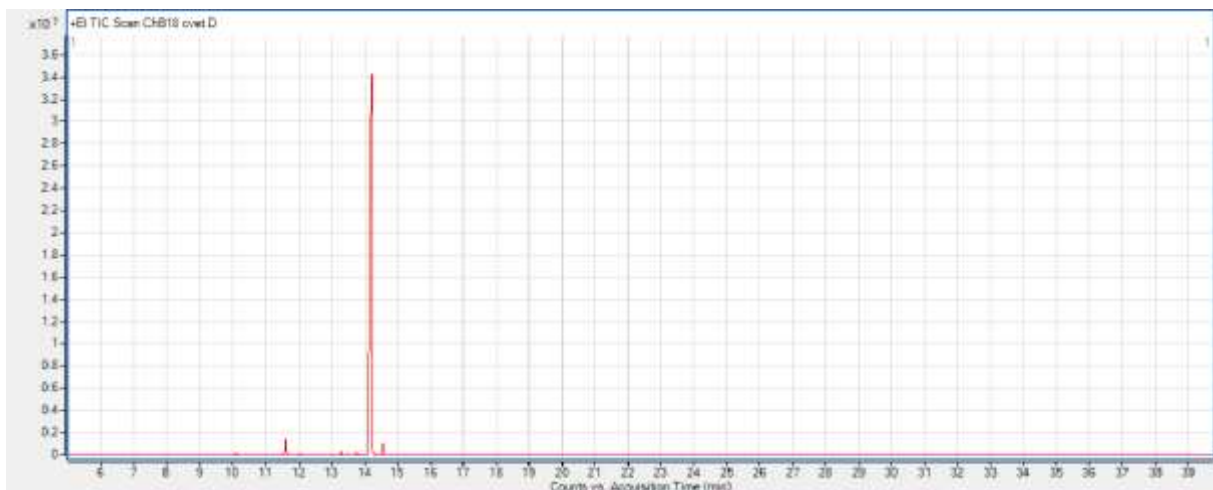
Prilog 14. GC-MS hromatogram poređenja uzoraka etarskih ulja nadzemnog dela biljne vrste *C. aureum* L.



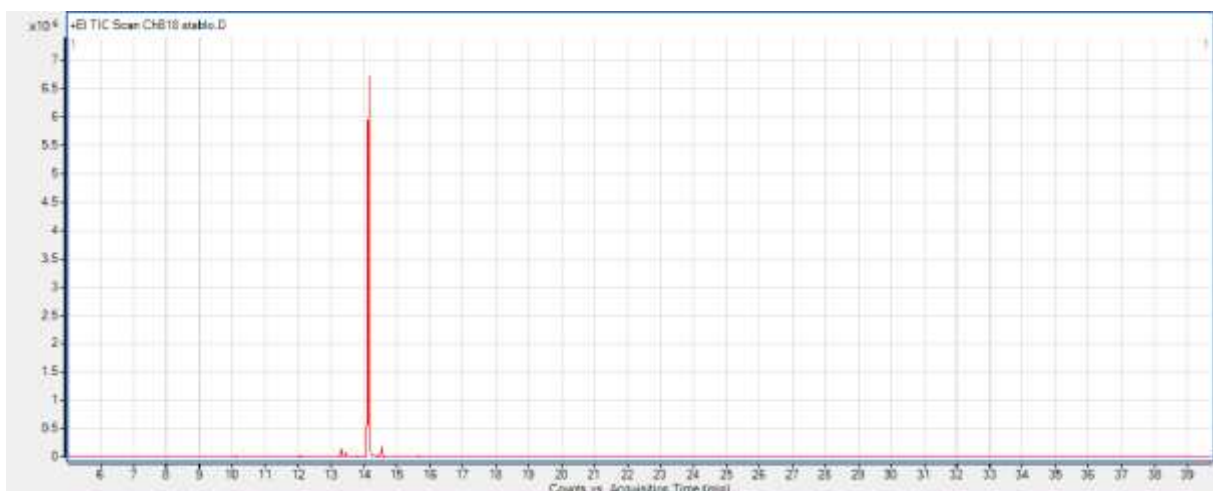
**Prilog 15.** GC-MS hromatogram headspace uzorka nadzemnog dela biljne vrste *C. bulbosum* L. (Vlasina, 2018)



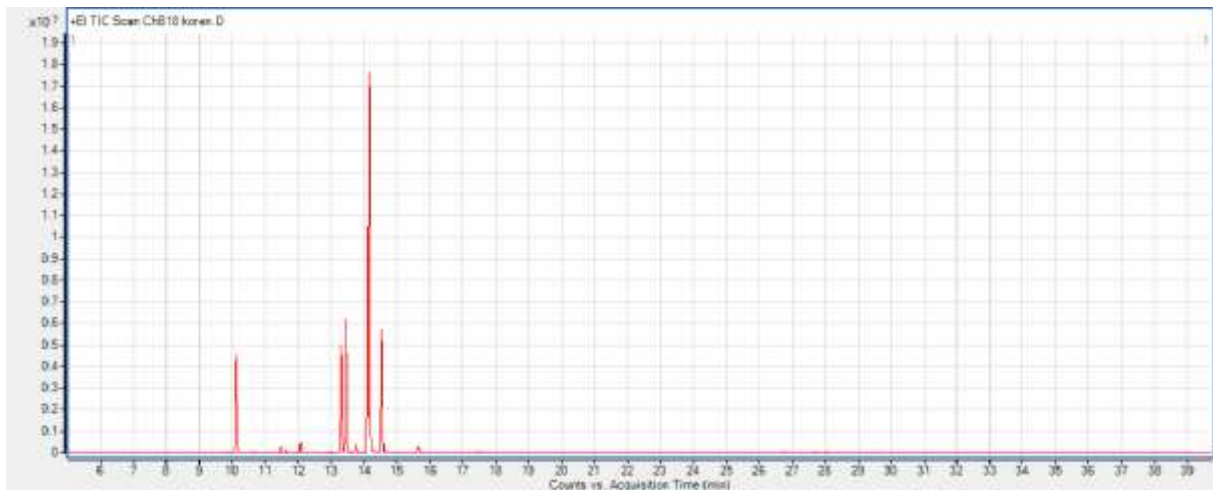
**Prilog 16.** GC-MS hromatogram headspace uzorka cveta biljne vrste *C. bulbosum* L. (Vlasina, 2018)



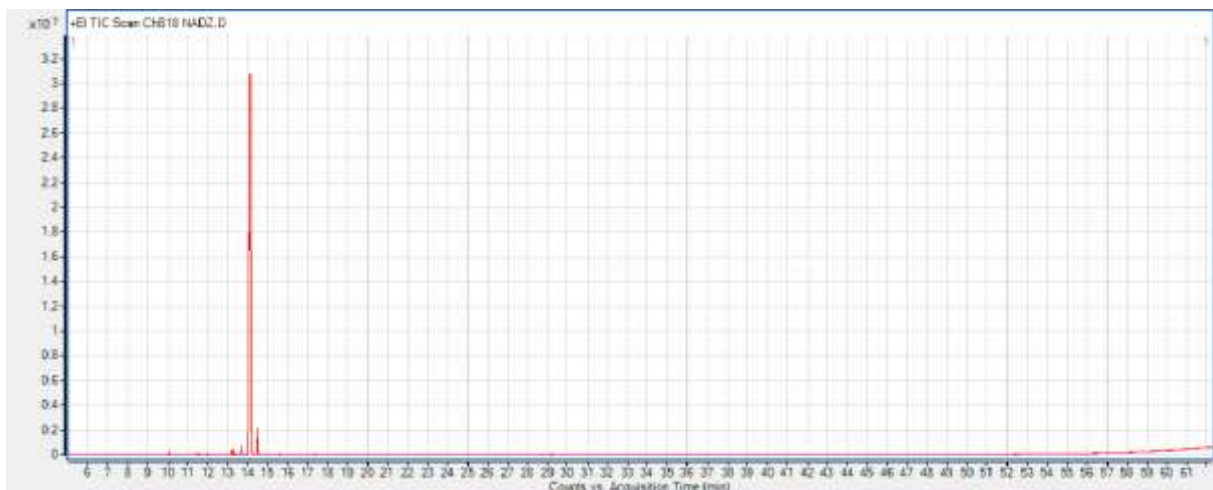
**Prilog 17.** GC-MS hromatogram headspace uzorka stabljike biljne vrste *C. bulbosum* L. (Vlasina, 2018)



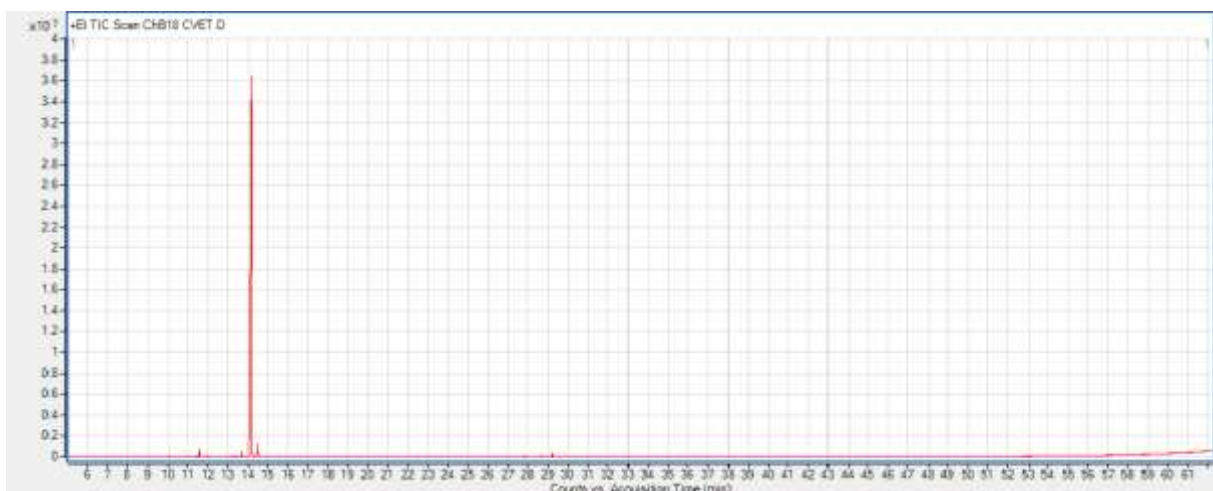
**Prilog 18.** GC-MS hromatogram headspace uzorka korena biljne vrste *C. bulbosum* L. (Vlasina, 2018)



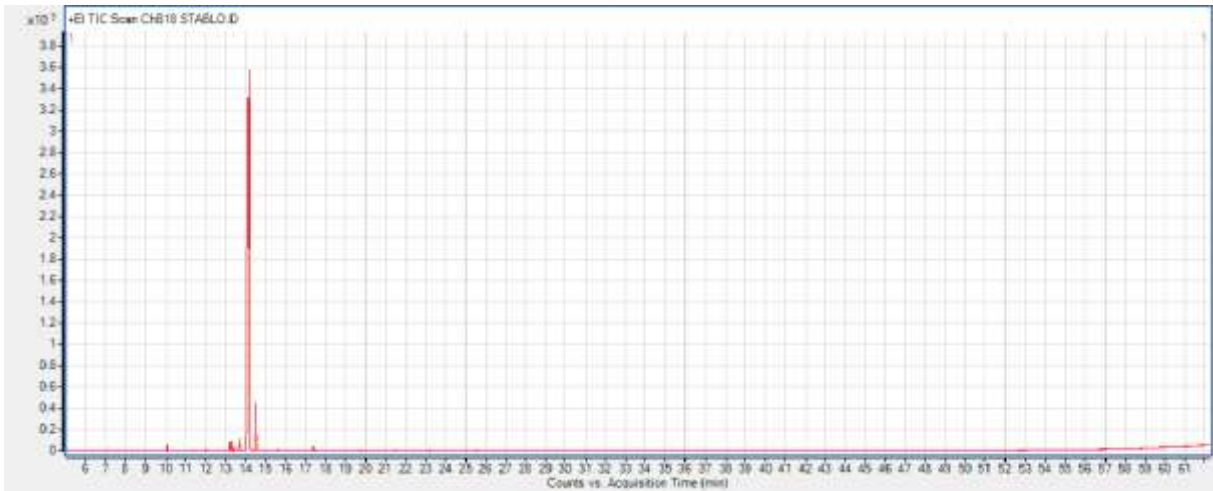
**Prilog 19.** GC-MS hromatogram etarskog ulja nadzemnog dela biljne vrste *C. bulbosum* L. (Vlasina, 2018)



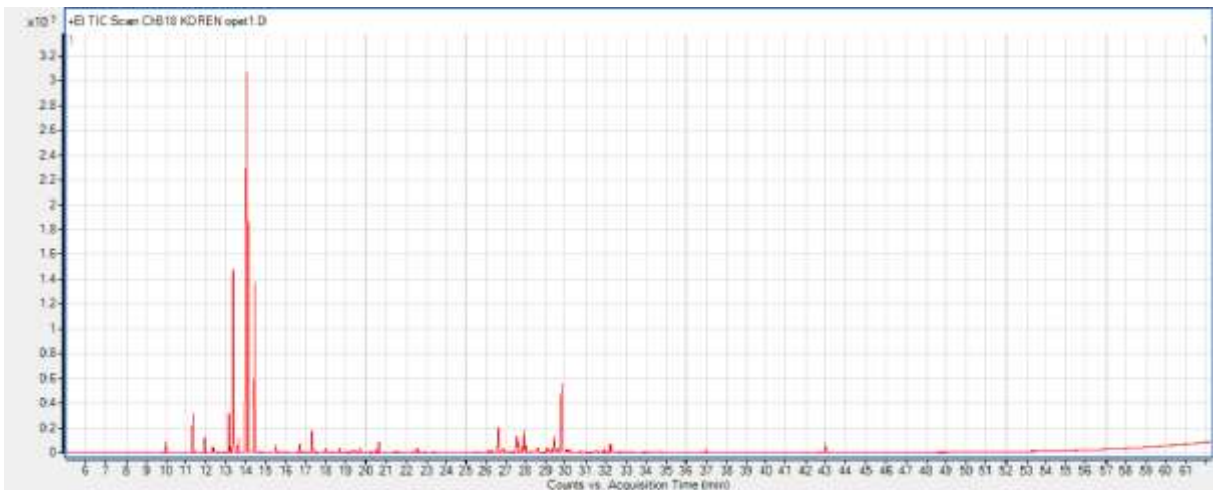
**Prilog 20.** GC-MS hromatogram etarskog ulja cveta biljne vrste *C. bulbosum* L. (Vlasina, 2018)



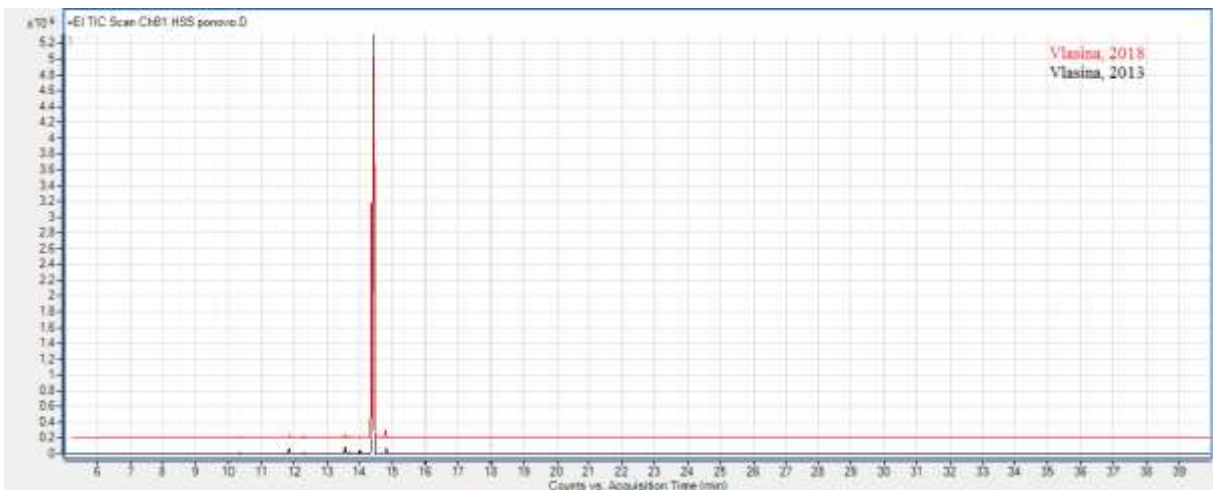
Prilog 21. GC-MS hromatogram etarskog ulja stabljike biljne vrste *C. bulbosum* L. (Vlasina, 2018)



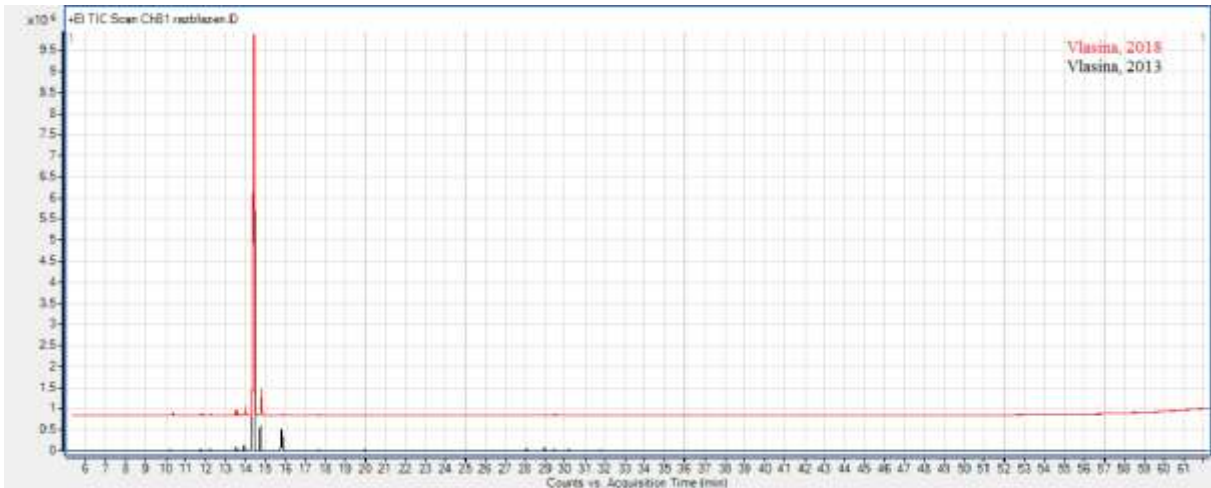
Prilog 22. GC-MS hromatogram etarskog ulja korena biljne vrste *C. bulbosum* L. (Vlasina, 2018)



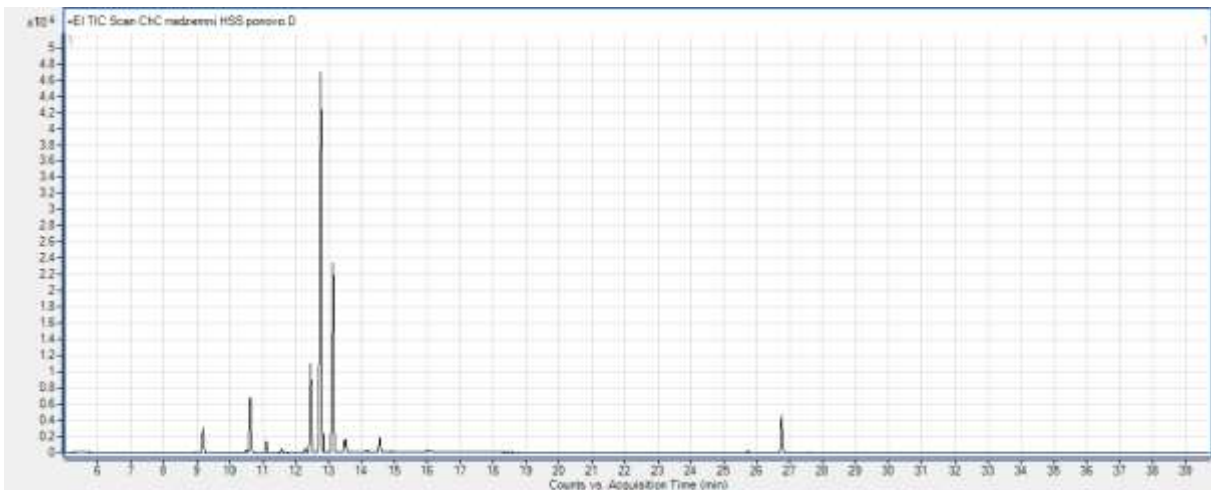
Prilog 23. GC-MS hromatogram poređnje headspace uzorka nadzemnog dela biljne vrste *C. bulbosum* L.



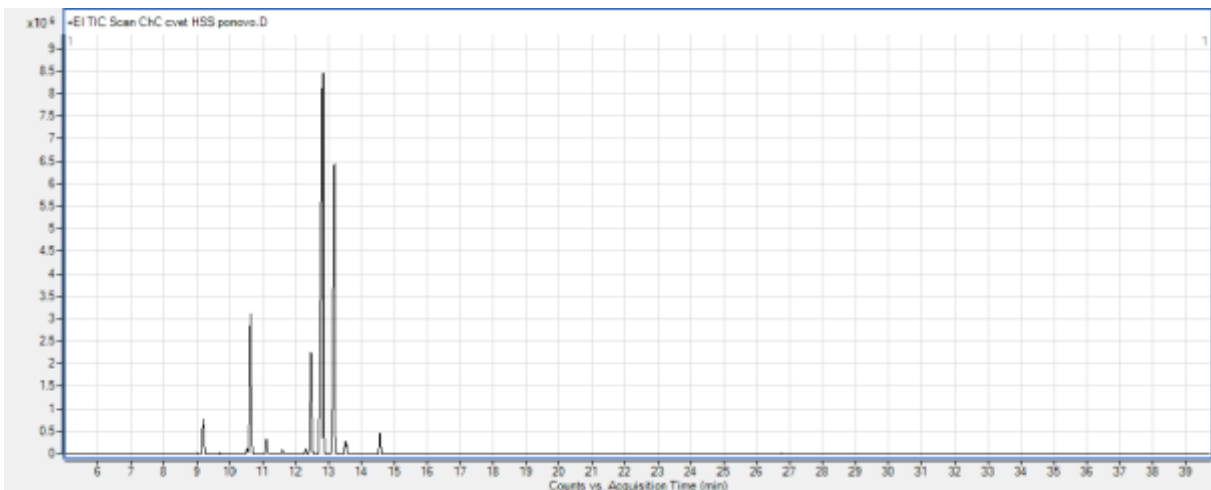
Prilog 24. GC-MS hromatogram poređenja uzoraka etarskih ulja nadzemnog dela biljne vrste *C. bulbosum* L.



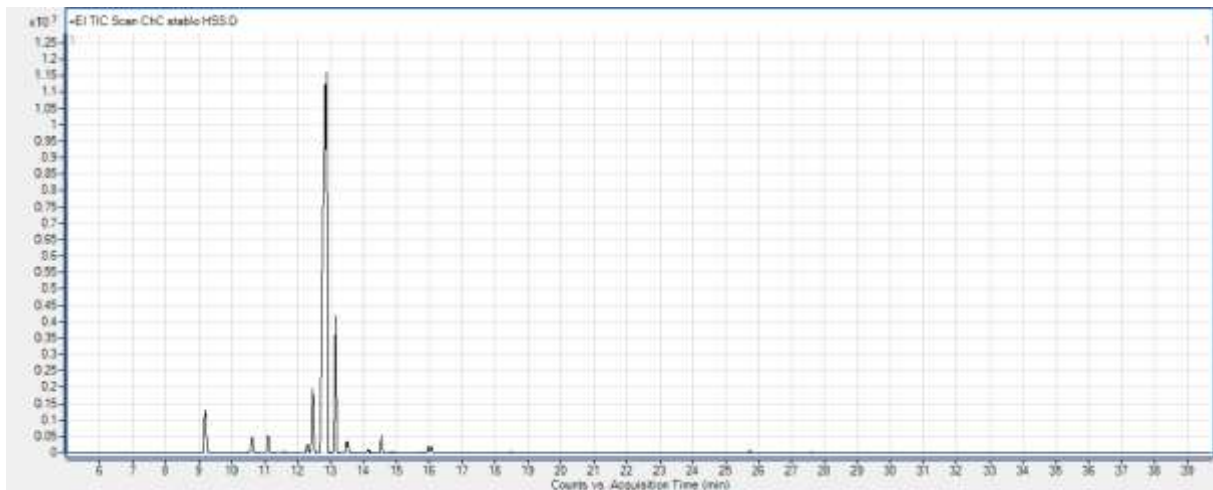
Prilog 25. GC-MS hromatogram headspace uzorka nadzemnog dela biljne vrste *C. coloratum* L. (Bioče, 2018)



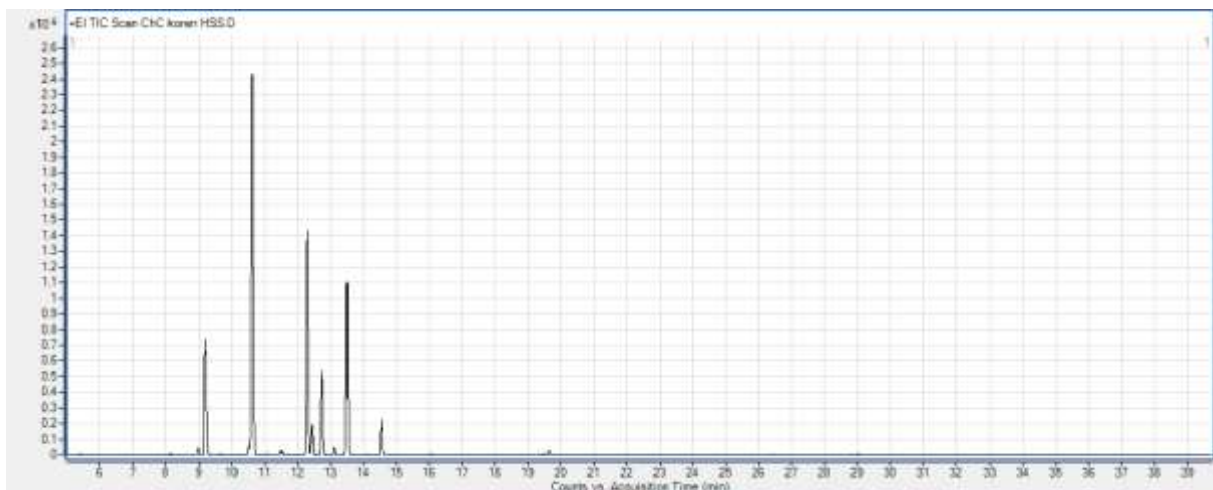
Prilog 26. GC-MS hromatogram headspace uzorka cveta biljne vrste *C. coloratum* L. (Bioče, 2018)



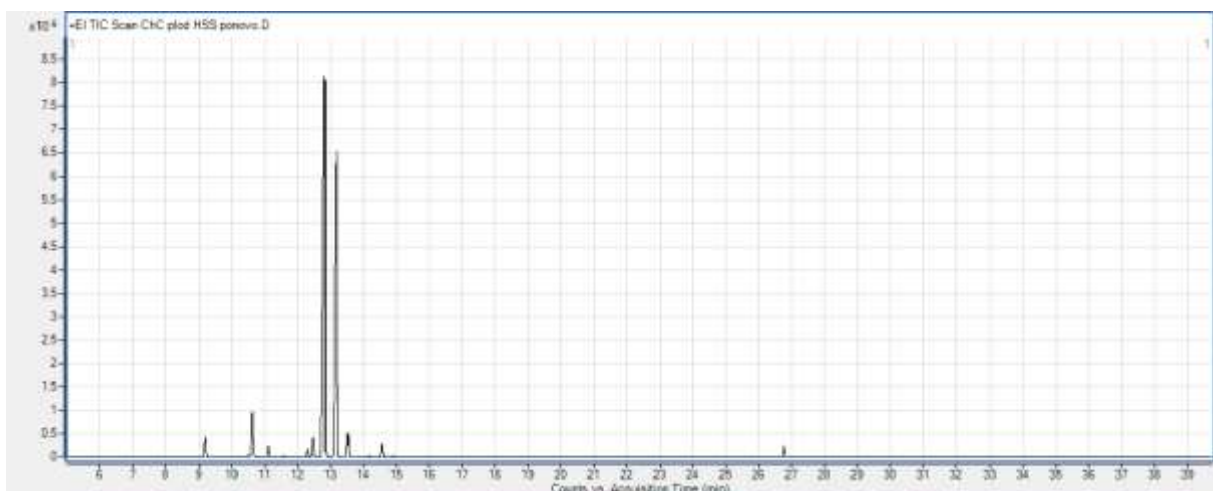
**Prilog 27.** GC-MS hromatogram headspace uzorka stabljike biljne vrste *C. coloratum* L. (Bioče, 2018)



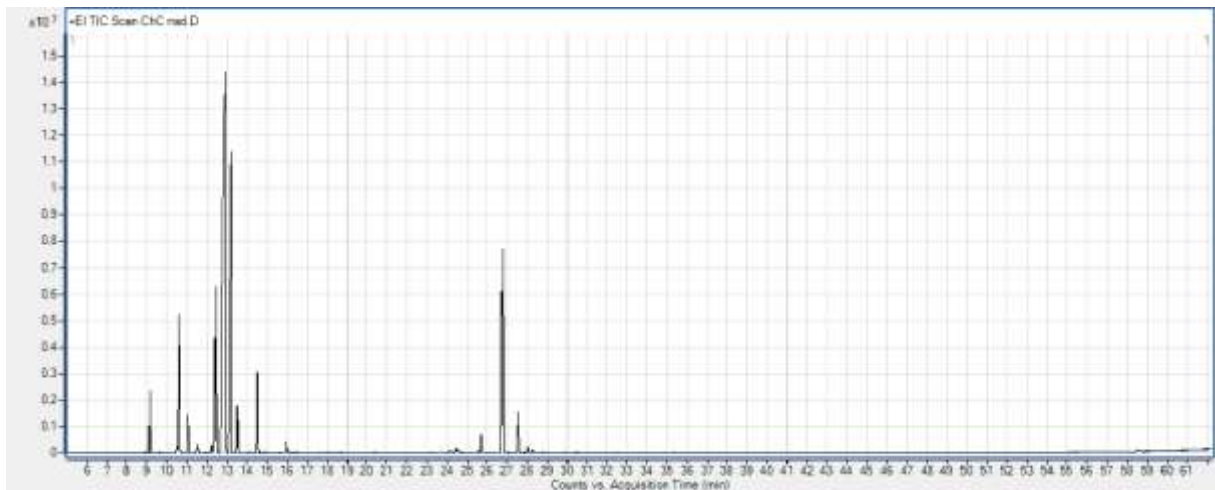
**Prilog 28.** GC-MS hromatogram headspace uzorka korena biljne vrste *C. coloratum* L. (Bioče, 2018)



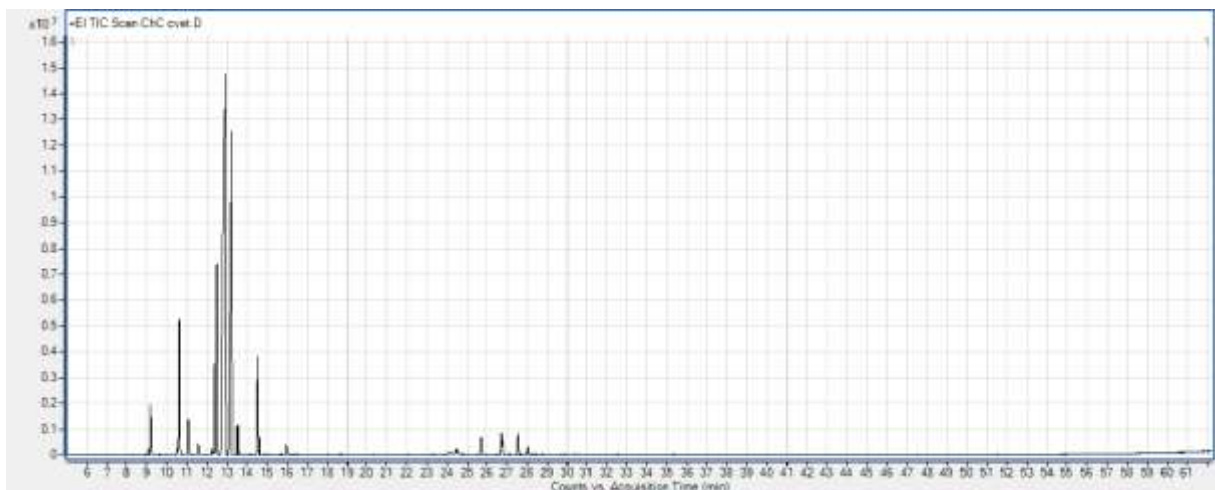
**Prilog 29.** GC-MS hromatogram headspace uzorka ploda biljne vrste *C. coloratum* L. (Bioče, 2018)



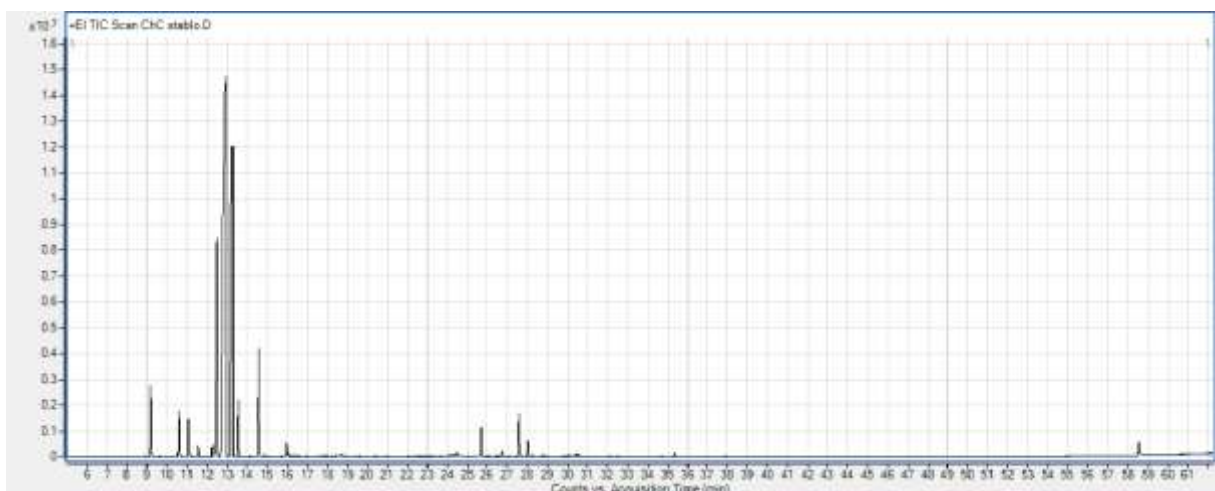
**Prilog 30.** GC-MS hromatogram etarskog ulja nadzemnog dela biljne vrste *C. coloratum* L. (Bioče, 2018)



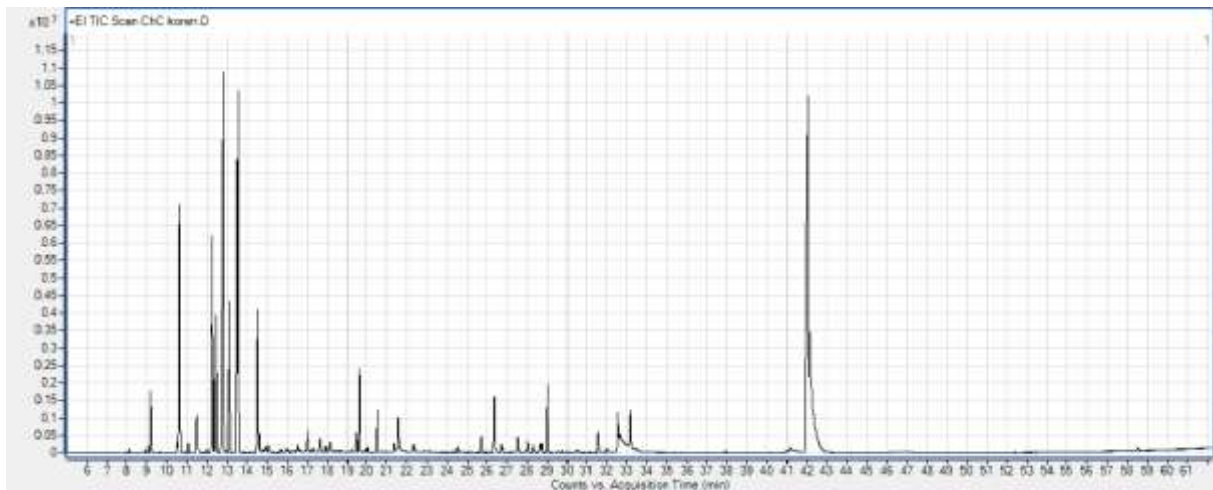
**Prilog 31.** GC-MS hromatogram etarskog ulja cveta biljne vrste *C. coloratum* L. (Bioče, 2018)



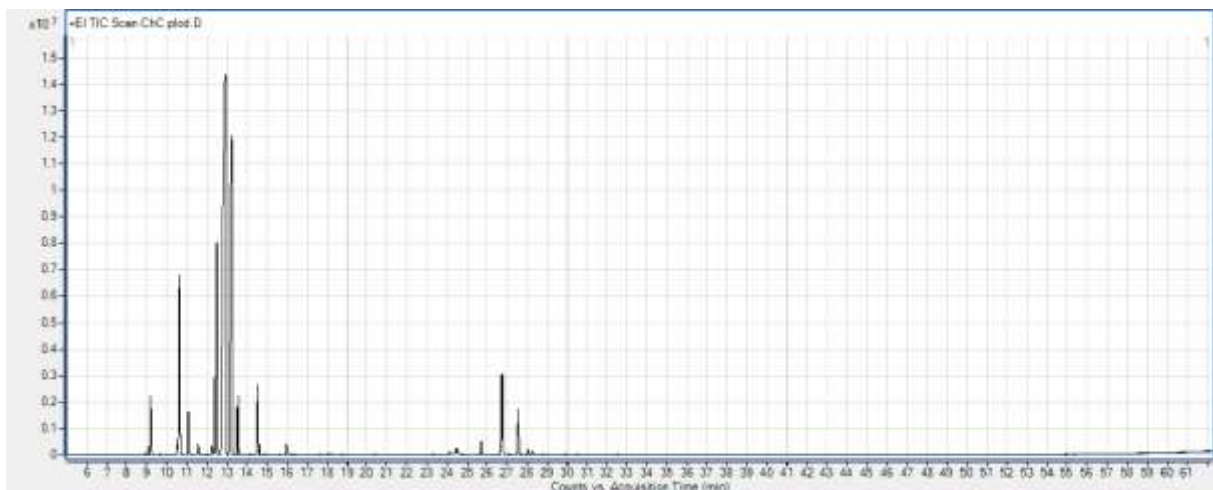
**Prilog 32.** GC-MS hromatogram etarskog ulja stabljike biljne vrste *C. coloratum* L. (Bioče, 2018)



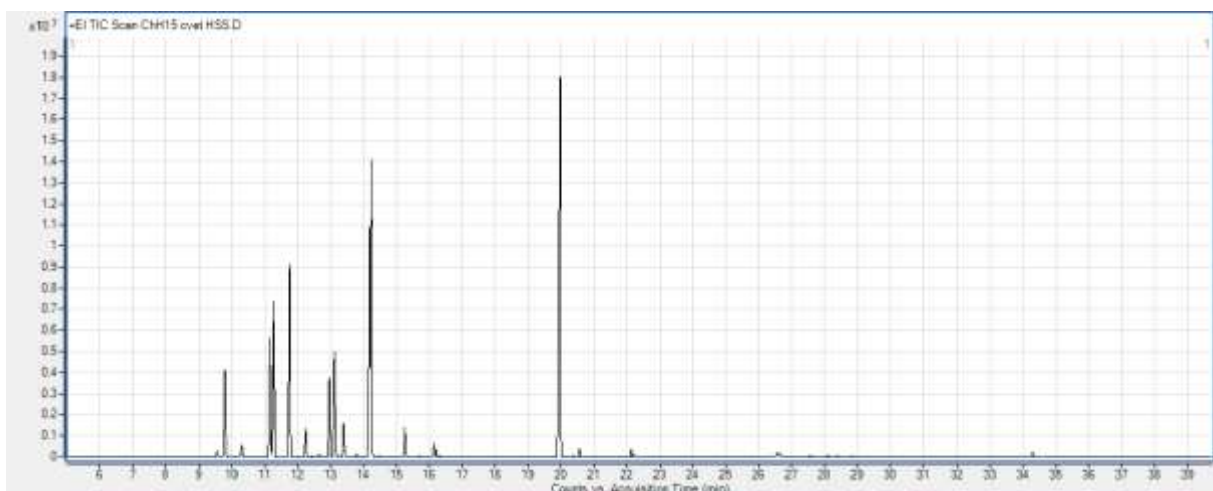
**Prilog 33.** GC-MS hromatogram etarskog ulja korena biljne vrste *C. coloratum* L. (Bioče, 2018)



**Prilog 34.** GC-MS hromatogram etarskog ulja ploda biljne vrste *C. coloratum* L. (Bioče, 2018)

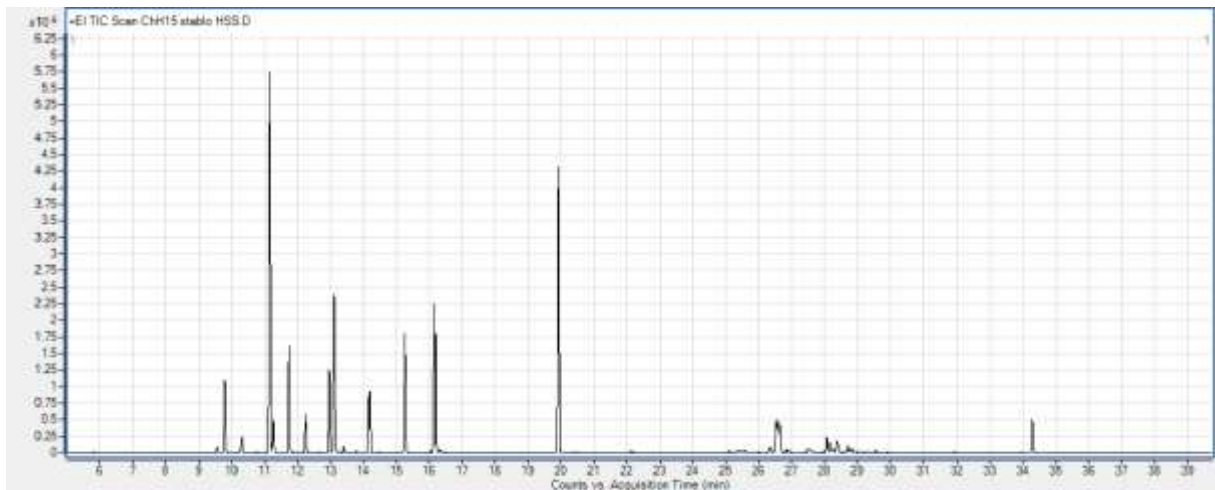


**Prilog 35.** GC-MS hromatogram headspace uzorka cveta biljne vrste *C. hirsutum* L. (Perućac, 2015)

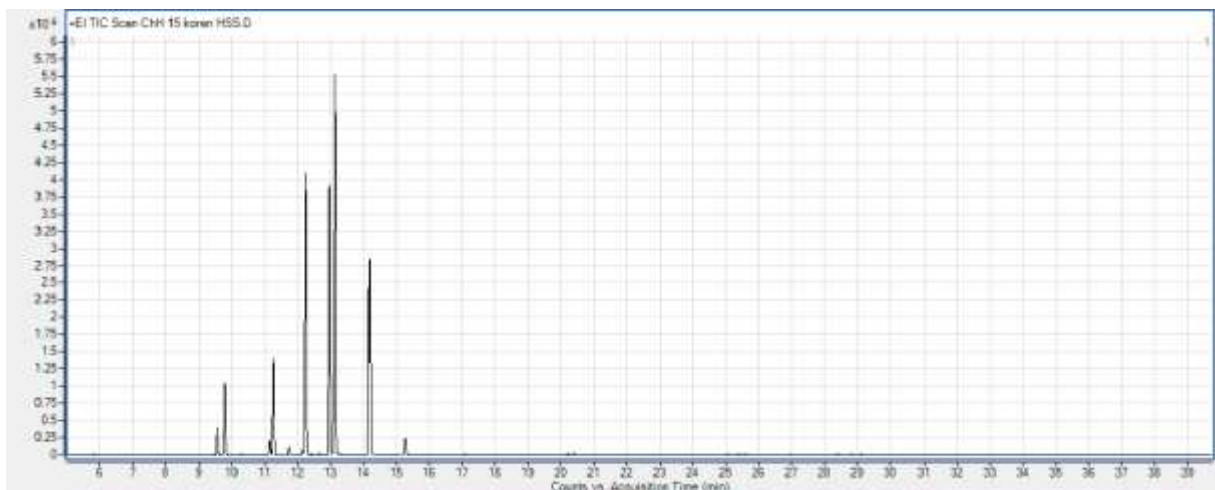




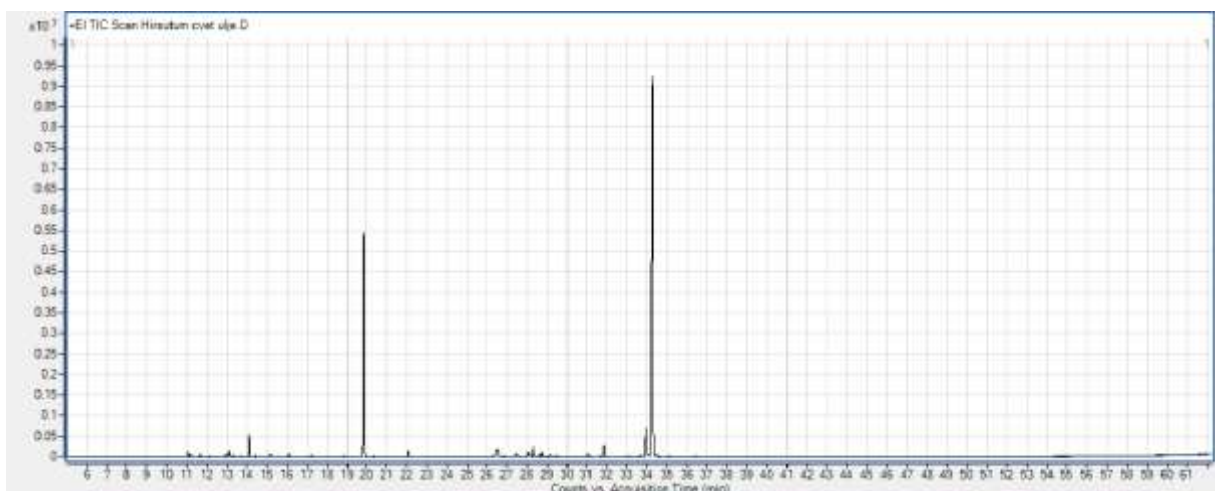
**Prilog 36.** GC-MS hromatogram headspace uzorka stabljike biljne vrste *C. hirsutum* L. (Peručac, 2015)



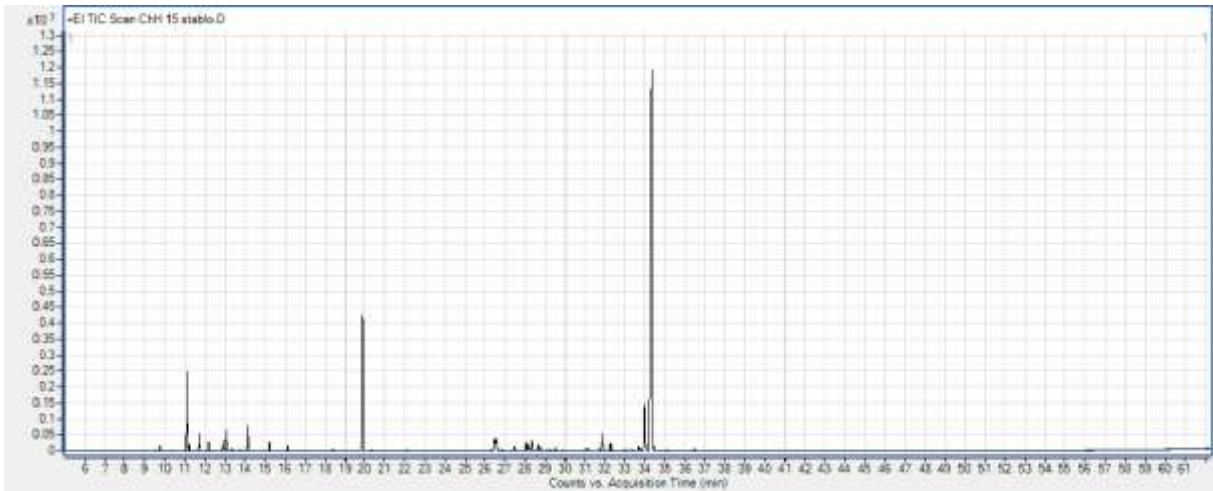
**Prilog 37.** GC-MS hromatogram headspace uzorka korena biljne vrste *C. hirsutum* L. (Peručac, 2015)



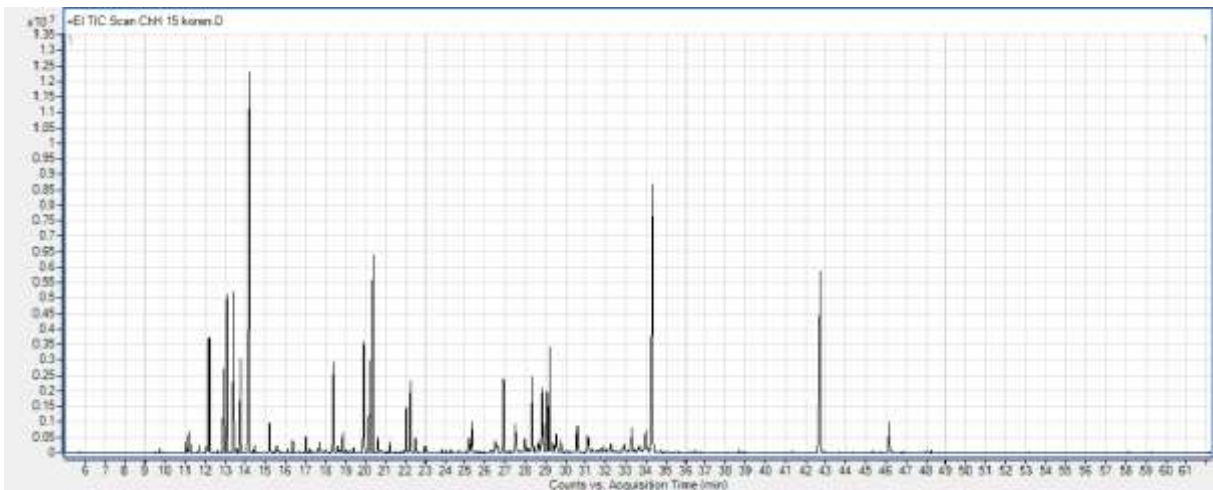
**Prilog 38.** GC-MS hromatogram etarskog ulja cveta biljne vrste *C. hirsutum* L. (Peručac, 2015)



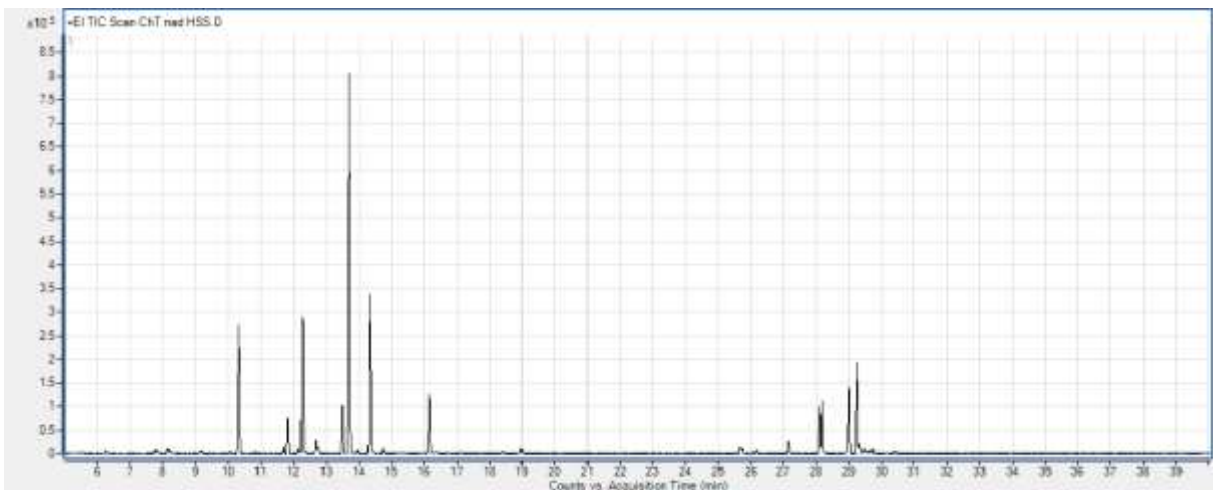
Prilog 39. GC-MS hromatogram etarskog ulja stabljike biljne vrste *C. hirsutum* L. (Perućac, 2015)



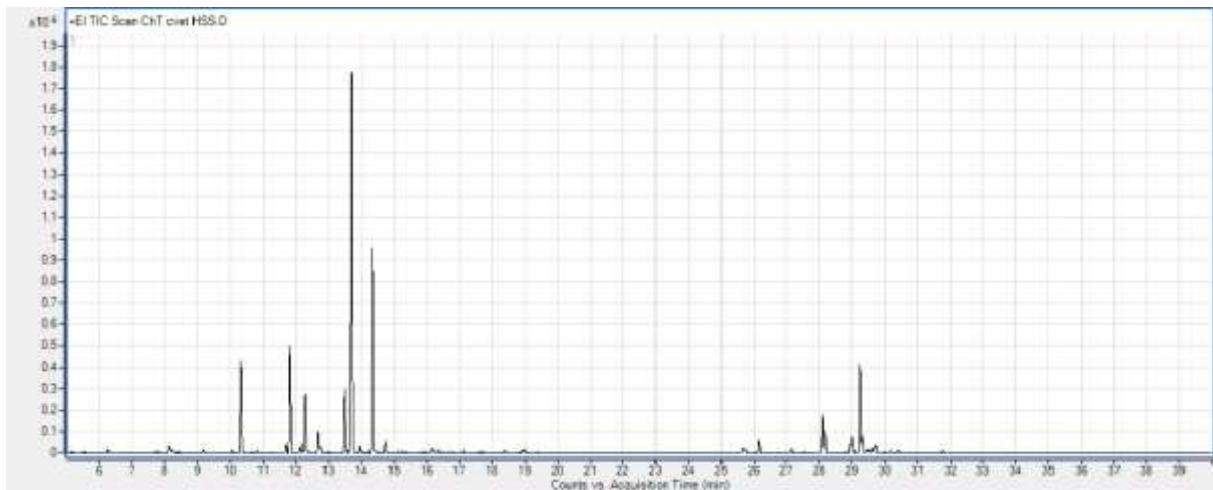
Prilog 40. GC-MS hromatogram etarskog ulja korena biljne vrste *C. hirsutum* L. (Perućac, 2015)



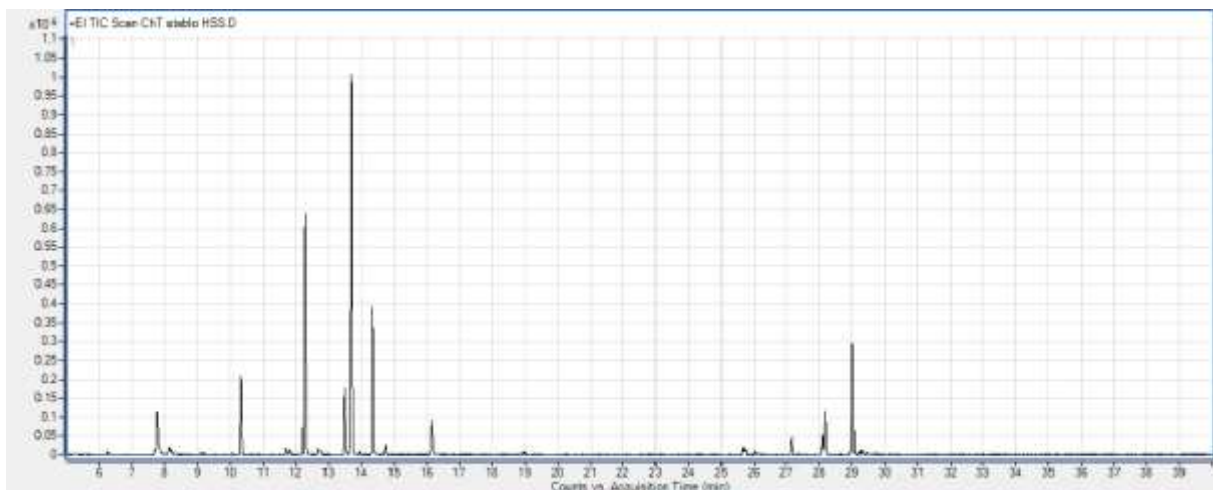
Prilog 41. GC-MS hromatogram headspace uzorka nadzemnog dela biljne vrste *C. temulum* L. (Niš, 2014)



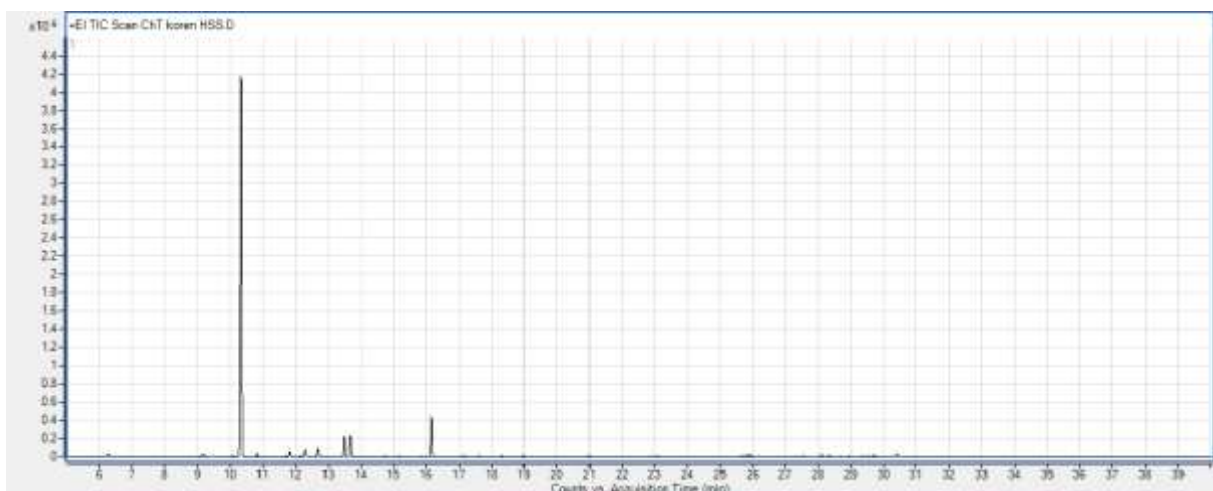
**Prilog 42.** GC-MS hromatogram headspace uzorka cveta biljne vrste *C. temulum* L. (Niš, 2014)



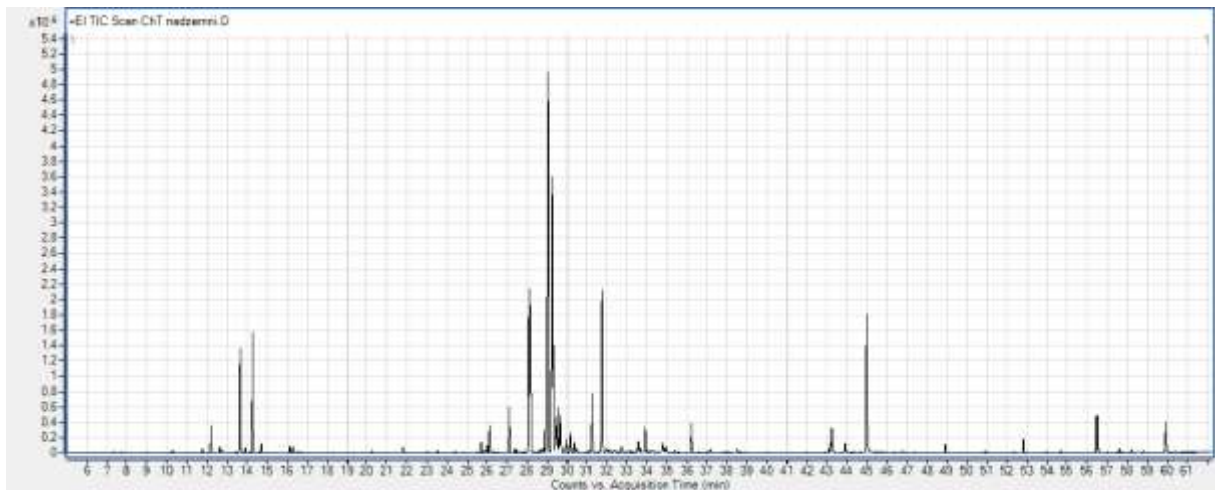
**Prilog 43.** GC-MS hromatogram headspace uzorka stabljike biljne vrste *C. temulum* L. (Niš, 2014)



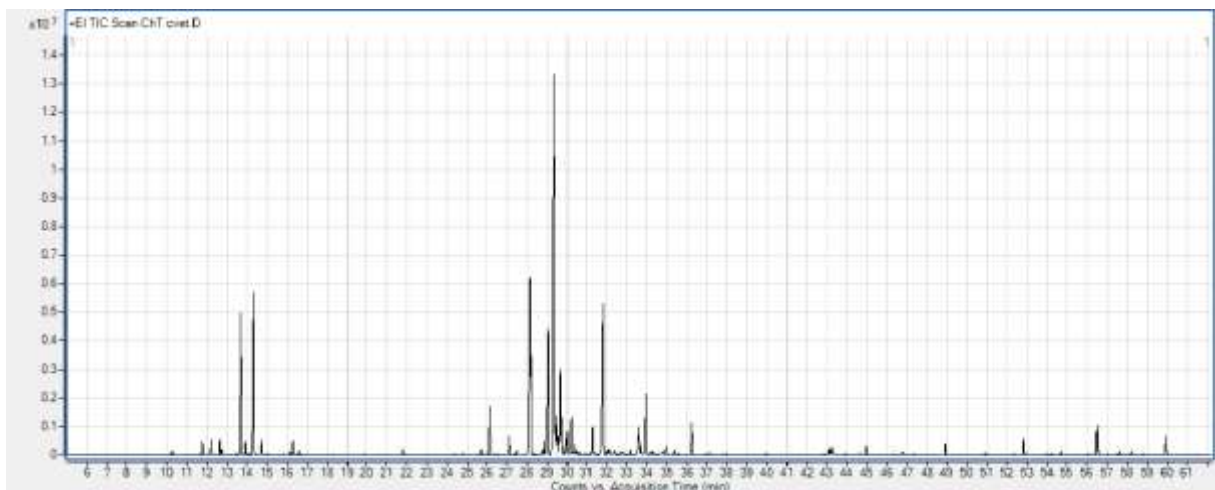
**Prilog 44.** GC-MS hromatogram headspace uzorka korena biljne vrste *C. temulum* L. (Niš, 2014)



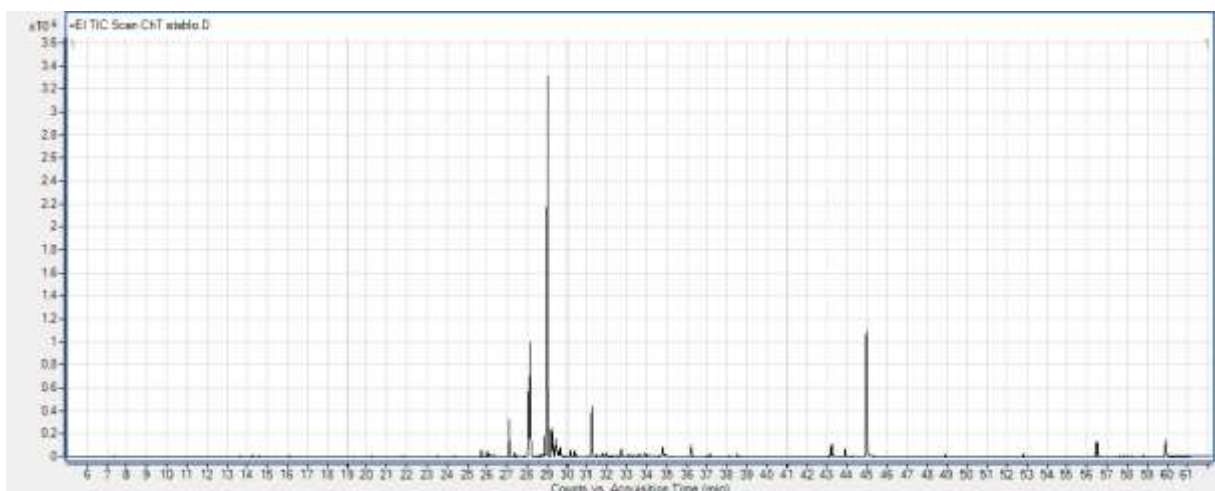
Prilog 45. GC-MS hromatogram etarskog ulja nadzemnog dela biljne vrste *C. temulum* L. (Niš, 2014)



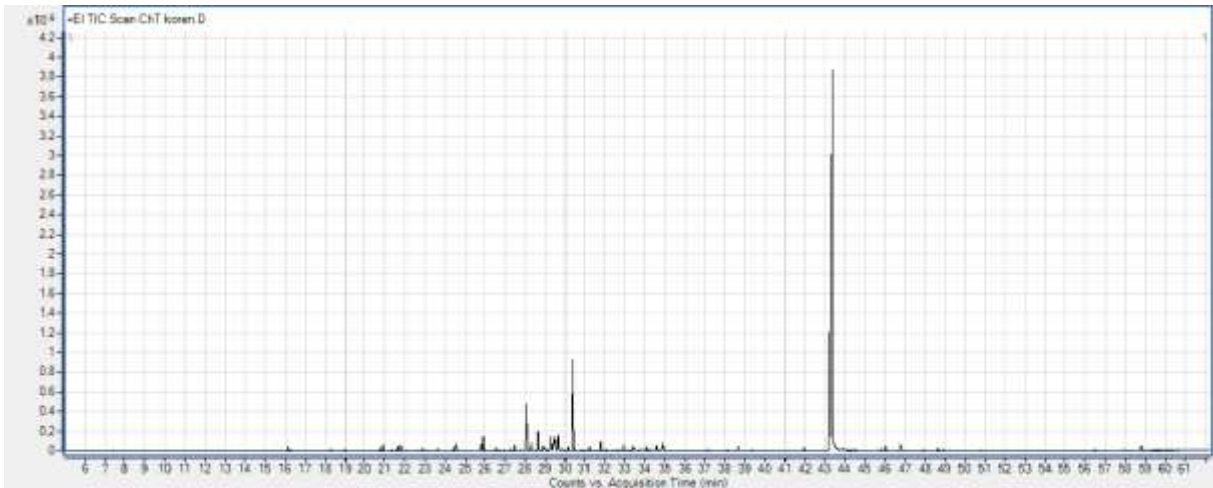
Prilog 46. GC-MS hromatogram etarskog ulja cveta biljne vrste *C. temulum* L. (Niš, 2014)



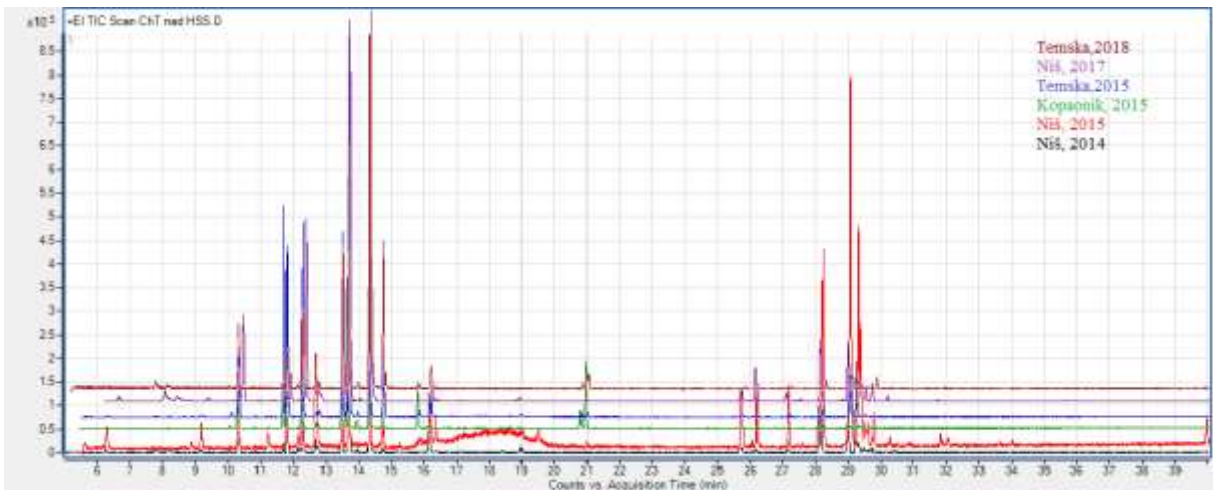
Prilog 47. GC-MS hromatogram etarskog ulja stabljike biljne vrste *C. temulum* L. (Niš, 2014)



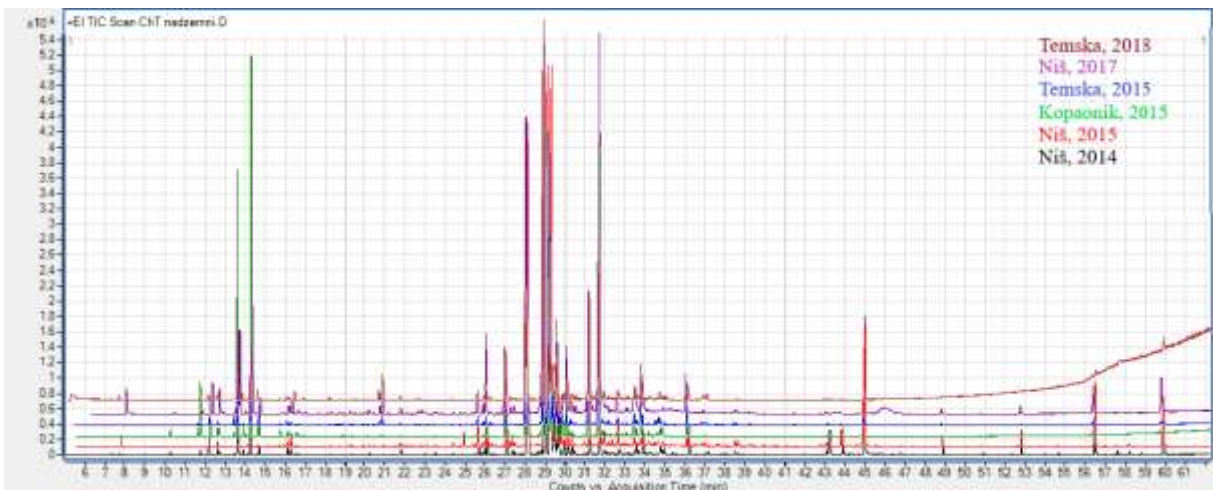
Prilog 48. GC-MS hromatogram etarskog ulja korena biljne vrste *C. temulum* L. (Niš, 2014)



Prilog 49. GC-MS hromatogram poređenje headspace uzorka nadzemnog dela biljne vrste *C. temulum* L.



Prilog 50. GC-MS hromatogram poređenje uzoraka etarskih nadzemnog dela biljne vrste *C. temulum* L.



## 7.2. Biljne vrste korišćene za statističku analizu

**Prilog 51.** Pregled biljnih vrsta korišćenih u statističkoj obradi

Oznaka	Takson	Lokalitet	Referenca
<i>Anthriscus caucalis</i>	<i>Anthriscus caucalis</i> M. Bieb	Srbija	Stamenković, neobjavljeni rezultati
<i>Anthriscus cerefolium</i> 1998	<i>Anthriscus cerefolium</i>	Turska	Başer i sar., 1998
<i>Anthriscus cerefolium</i> 2009a		Srbija	Orčić, doktorska disertacija, 2010
<i>Anthriscus cerefolium</i> 2009b			
<i>Anthriscus cerefolium</i> 2009c			
<i>Anthriscus cerefolium</i> 2009d			
<i>Anthriscus cerefolium</i> 2011			
<i>Anthriscus cerefolium</i> 2016	Srbija	Chizzola, 2011 Jančić, master rad, 2016	
<i>Anthriscus sylvestris</i> 2009a	<i>Anthriscus sylvestris</i>	Srbija	Orčić, doktorska disertacija, 2010
<i>Anthriscus sylvestris</i> 2009b			
<i>Athamanta haynaldii</i> 2013	<i>Athamanta haynaldii</i>	Srbija	Kostić i sar., 2013
<i>Athamanta haynaldii</i> 2018a		Perućac, Srbija	Petrović i sar., 2018b
<i>Athamanta haynaldii</i> 2018b		Kremna, Srbija	Petrović i sar., 2018b
<i>Chaerophyllum aromaticum</i> 2013	<i>Chaerophyllum aromaticum</i>	Planina Eta, centralna Grčka	Evergetis i sar., 2013
<i>Chaerophyllum aromaticum</i> 2015		Planina Smolikas, Grčka	Evergetis i sar., 2015
<i>Chaerophyllum aromaticum</i> 2017		Perućac, Srbija	Petrović i sar., 2017a
<i>Chaerophyllum aromaticum</i> 2018		Turska	Kürkçüoğlu i sar., 2018
<i>Chaerophyllum aureum</i> 2009a	<i>Chaerophyllum aureum</i>	Suva Planina, Srbija	Lakušić i sar., 2009
<i>Chaerophyllum aureum</i> 2009b		Kopaonik, Srbija	
<i>Chaerophyllum aureum</i> 2015		Temska, Srbija	Stamenković, neobjavljeni rezultati
<i>Chaerophyllum aureum</i> 2016		Vlasina, Srbija	Stamenković i sar., 2016
<i>Chaerophyllum aureum</i> 2018		Temska, Srbija	Stamenković, neobjavljeni rezultati
<i>Chaerophyllum azoricum</i> 2009a		<i>Chaerophyllum azoricum</i>	Azori, Portugalija
<i>Chaerophyllum azoricum</i> 2009b			
<i>Chaerophyllum azoricum</i> 2009c			
<i>Chaerophyllum bulbosum</i> 2011	<i>Chaerophyllum bulbosum</i>	Iran	Masoudi i sar., 2011
<i>Chaerophyllum bulbosum</i> 2013		Vlasina, Srbija	Stamenković, neobjavljeni rezultati
<i>Chaerophyllum bulbosum</i> 2018		Vlasina, Srbija	Stamenković i sar., 2020

Prilozi

<i>Chaerophyllum byzantinum</i>	<i>Chaerophyllum byzantinum</i>	Bursa, Turska	Kürkçüoğlu i sar., 2006
<i>Chaerophyllum coloratum</i>	<i>Chaerophyllum coloratum</i>	Bioče, Crna Gora	Stamenković, neobjavljeni rezultati
<i>Chaerophyllum crinitum</i>	<i>Chaerophyllum crinitum</i>	Iran	Nematollahi i sar., 2005
<i>Chaerophyllum heldreichii</i>	<i>Chaerophyllum heldreichii</i>	Parnon, Grčka	Evergetis i sar., 2012
<i>Chaerophyllum macropodum</i> 2005		Iran	Nematollahi i sar., 2005
<i>Chaerophyllum macropodum</i> 2010	<i>Chaerophyllum macropodum</i> Boiss.	Iran	Haghi i sar., 2010
<i>Chaerophyllum macropodum</i> 2011		Iran	Ghannadi i sar., 2011
<i>Chaerophyllum macrospermum</i> 2002	<i>Chaerophyllum macrospermum</i>	Iran	Rustaiyan i sar., 2002
<i>Chaerophyllum macrospermum</i> 2005		Iran	Sefidkon i Abdoli, 2005
<i>Chaerophyllum temulum</i> 2014a		Niš, Srbija	Stamenković i sar., 2015
<i>Chaerophyllum temulum</i> 2014b		Niš, Srbija	
<i>Chaerophyllum temulum</i> 2015a		Niš, Srbija	
<i>Chaerophyllum temulum</i> 2015b	<i>Chaerophyllum temulum</i>	Kopaonik, Srbija	Stamenković, neobjavljeni rezultati
<i>Chaerophyllum temulum</i> 2015c		Temska, Srbija	
<i>Chaerophyllum temulum</i> 2017		Niš, Srbija	
<i>Chaerophyllum temulum</i> 2018		Niš, Srbija	Stamenković, neobjavljeni rezultati
<i>Geocaryum cynapioides</i> 2008a	<i>Geocaryum cynapioides</i> (Guss.) L.	Vlasina, Srbija	Radulović i sar., 2008
<i>Geocaryum cynapioides</i> 2008b		Stara Planina, Srbija	
<i>Geocaryum cynapioides</i> 2018		Vlasina, Srbija	Petrović i sar., 2018a
<i>Myrrhis odorata</i>	<i>Myrrhis odorata</i>	Prokletije, Srbija	Rančić i sar., 2005
<i>Myrrhoides nodosa</i> 2005		Balikešir, Turska	Tumen i sar., 2005
<i>Myrrhoides nodosa</i> 2009	<i>Myrrhoides nodosa</i>	Hajla, Crna Gora	Menković i sar., 2009
<i>Myrrhoides nodosa</i> 2014		Srbija	Stamenković, neobjavljeni rezultati
<i>Scandix pecten-veneris</i> 2014a		Srbija	
<i>Scandix pecten-veneris</i> 2014b	<i>Scandix pecten-veneris</i> L.	Srbija	Radulović i sar., 2014
<i>Scandix pecten-veneris</i> 2014c		Srbija	
<i>Scandix pecten-veneris</i> 2015c		Srbija	Vukadinović, master rad 2015

**Prilog 52.** Relativni procentni sadržaj klasa identifikovanih jedinjenja u etarskim uljima nadzemnih delova vrsta roda *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr. sa teritorije Srbije i Crne Gore

Klase jedinjenja	<i>C.aromaticum</i> 2017	<i>C.aureum</i> 2009a	<i>C.aureum</i> 2009b	<i>C.aureum</i> 2015	<i>C.aureum</i> 2016	<i>C.aureum</i> 2018	<i>C.bulbosum</i> 2013	<i>C.bulbosum</i> 2018	<i>C.coloratum</i>
M	17,9	50,8	77,6	85,2	90,9	89,0	98,6	99,3	85,2
MO	0,8	16,7	10,9	1,6	3,2	5,6	0	0	0,5
S	50,7	11,0	3,2	8,1	4,2	4,3	1,4	0,3	14,2
SO	12,7	18,1	5,3	1,7	0,2	0,7	0	0	0
D	2,8	0	0	0	0	0	0	0	0
DO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O	8,0	1,1	0	0,3	0,2	0,4	0	0,3	0

M-ugljovodonični monoterpeni; MO-oksigenovani monoterpeni, S-ugljovodonični seskviterpeni; SO-oksigenovani seskviterpeni; D-ugljovodonični diterpeni; DO-oksigenovani diterpeni; O-ostale klase jedinjenja

**Prilog 52.** nastavak

Klase jedinjenja	<i>C.temulum</i> 2014a	<i>C.temulum</i> 2014b	<i>C.temulum</i> 2015a	<i>C.temulum</i> 2015b	<i>C.temulum</i> 2015c	<i>C.temulum</i> 2017	<i>C.temulum</i> 2018	<i>M.nodosa</i> 2009	<i>M.nodosa</i> 2014
M	10,5	0	0	30,0	8,5	6,1	4,0	82,9	0
MO	0	0	0	0,2	0	0	0	4,8	0
S	60,7	58,5	80,9	47,3	70,7	50,8	60,9	3,6	92,8
SO	13,1	30,0	5,2	19,3	15,9	29,9	28,7	4,8	0,5
D	0,2	0	0,2	0	0	0	0	0	0
DO	0	0	4,8	0,1	0,6	1,8	0,8	0	0
O	14,0	6,0	4,6	1,6	2,9	6,5	5,9	0	4,9



**Prilog 53.** Identifikovane komponente u etarskim uljima nadzemnih delova različitih biljnih vrsta roda *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr. sa teritorije Srbije i Crne Gore sa relativnim sadržajem  $\geq 5\%$  makar u jednom ispitivanom uzorku

Jedinjenje	<i>C.aromaticum</i> 2017	<i>C.aureum</i> 2009a	<i>C.aureum</i> 2009b	<i>C.aureum</i> 2015	<i>C.aureum</i> 2016	<i>C.aureum</i> 2018	<i>C.bulbosum</i> 2013	<i>C.bulbosum</i> 2018	<i>C.coloratum</i>
Sabinen	0	31,6	18,5	43,5	40,8	35,5	0,1	0	0,3
$\alpha$ -Pinen	0	1,5	4,0	2,2	2,1	2,0	0,2	0,3	5,4
Mrcen	1,4	2,8	3,3	17,1	3,5	19,6	0,3	0,2	1,4
<i>p</i> -Cimen	0,3	7,9	25,4	1,3	0,3	0,5	0,4	0,8	0,3
Limonen	0,6	1,9	10,1	0	5,7	0	0,4	0,3	0
$\beta$ -Felandren	0,4	0	0	8,8	4,0	19,7	0	0	7,7
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	5,3	0	0,7	2,1	2,8	0,9	0	1,6	45,4
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	8,0	0	3,4	1,8	4,8	0,3	90,4	91,5	16,8
$\gamma$ -Terpinen	0	0	3,2	4,4	3	5,5	3,3	4,1	1,4
Terpinolen	0,6	0	3,5	3,0	19,1	0,9	2,8	0	3,3
Terpinen-4-ol	0	8,6	4,0	2,5	1,9	3,3	0	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	10,9	0,9	0,6	0,7	0,3	0,1	0	0	0,8
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	0,6	1,1	0,7	0	0	0	0,3	0	11,1
$\alpha$ -Humulen	11,7	3,9	0,3	0,1	0,4	0	0	0	0
<i>ar</i> -Kurkumen	0	1,9	0	0	0	0	0	0	0
Germakren D	16,4	0	0	3,5	2,5	3,0	0,5	0,1	1,7
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	1,3	0	0	0,3	0	0,2	0	0	0
$\alpha$ -Zingiberen	0	0	0	0	0,1	0,1	0	0	0
( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Nerolidol	0	0	0	0,1	0	0	0	0	0
Germakren D-4-ol	0,5	0	0	1,3	0	0,4	0	0	0
Fitol	2,0	0	0	0	0	0	0	0	0

## Prilog 53. nastavak

Jedinjenje	<i>C.temulum</i> 2014a	<i>C.temulum</i> 2014b	<i>C.temulum</i> 2015a	<i>C.temulum</i> 2015b	<i>C.temulum</i> 2015c	<i>C.temulum</i> 2017	<i>C.temulum</i> 2018	<i>M.nodosa</i> 2009	<i>M.nodosa</i> 2014
Sabinen	0	0	0	0,3	0	0	0	36,4	0
$\alpha$ -Pinen	0,1	0	0	1,9	0	0,1	0	9,8	0
Mrcen	1,0	0	0	1,3	0,4	0,7	0	2,7	0
<i>p</i> -Cimen	0	0	0	0,1	0,5	0,1	0,2	1,8	0
Limonen	0	0	0	0	0	0	0	27,7	0
$\beta$ -Felandren	4,1	0	0	10,0	2,8	2,1	1,2	0	0
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,2	0	0	0,4	0	0	0,6	0	0
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	4,5	0	0	14,7	3,0	2,7	1,3	0	0
$\gamma$ -Terpinen	0,4	0	0	0,5	1,6	0,4	0,7	1,7	0
Terpinolen	0	0	0	0,2	0	0	0	0	0
Terpinen-4-ol	0	0	0	0	0	0	0	3,8	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	2,0	1,6	3,1	1,7	3,0	1,9	3,1	3,2	8,9
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	7,0	6,5	0	0	7,7	0	6,5	0	5,4
$\alpha$ -Humulen	6,0	6,9	17,1	5,0	5,0	9,7	4,7	0	0
<i>ar</i> -Kurkumen	0	0	12,2	0	0	0	0	0	0
Germakren D	20,1	19,7	22,8	12,9	40,2	15,1	25,2	0	60,7
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	12,4	8,8	0	13,9	7,0	6,3	6,8	0	0
$\alpha$ -Zingiberen	3,9	5,7	17,9	0	0,5	4,0	2,9	0	0
( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	0	0	0	0	0	0	11,3
( <i>E</i> )-Nerolidol	2,4	6,7	1,4	1,9	4,3	4,0	7,2	0	0
Germakren D-4-ol	7,6	18,8	1,1	12,5	6,2	17,8	11,1	0	0
Fitol	6,4	0,5	4,8	0,1	0,6	1,8	0,8	0	0

**Prilog 54.** Relativni procentni sadržaj klasa identifikovanih jedinjenja u etarskim uljima nadzemnih delova odabranih vrsta roda *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr.

Klase jedinjenja	<i>C.aromaticum</i> 2013	<i>C.aromaticum</i> 2015	<i>C.aromaticum</i> 2017	<i>C.aromaticum</i> 2018	<i>C.aureum</i> 2015	<i>C.aureum</i> 2009a	<i>C.aureum</i> 2009b	<i>C.aureum</i> 2016	<i>C.aureum</i> 2018
M	56,5	86,4	17,9	92,8	85,2	50,8	77,6	90,9	89,0
MO	12,2	0	0,8	3,8	1,6	16,7	10,9	3,2	5,6
S	14,5	6,8	50,7	0	8,1	11,0	3,2	4,2	4,3
SO	5,6	4,9	12,7	0,2	1,7	18,1	5,3	0,2	0,7
D	0	0	2,8	0	0	0	0	0	0
DO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O	0	0	8,0	2,4	0,3	1,1	0	0,2	0,4

M-ugljovodonični monoterpeni; MO-oksigenovani monoterpeni, S-ugljovodonični seskviterpeni; SO-oksigenovani seskviterpeni; D-ugljovodonični diterpeni; DO-oksigenovani diterpeni; O-ostale klase jedinjenja

**Prilog 54.** nastavak

Klase jedinjenja	<i>C.azoricum</i> 2009a	<i>C.azoricum</i> 2009b	<i>C.azoricum</i> 2009c	<i>C.bulbosum</i> 2011	<i>C.bulbosum</i> 2013	<i>C.bulbosum</i> 2018	<i>C.coloratum</i>	<i>C.crinatum</i> 2005	<i>C.heldreichii</i>
M	57,3	85,2	58,7	32,1	98,6	99,3	85,2	81,9	88,4
MO	7,2	0,9	1,1	3,4	0	0	0,5	2,4	3,4
S	12,8	5,8	9,5	25,3	1,4	0,3	14,2	0	2,5
SO	0	0	17,9	7,2	0	0	0	0	0
D	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O	14,6	7,2	7,9	24,2	0	0,3	0	0	0

**Prilog 54. nastavak**

<b>Klase jedinjenja</b>	<i>C.macropodum</i> 2005	<i>C.macropodum</i> 2010	<i>C.macropodum</i> 2011	<i>C.macrospermum</i> 2002	<i>C.macrospermum</i> 2005	<i>C.temulum</i> 2014a	<i>C.temulum</i> 2014b	<i>C.temulum</i> 2015a	<i>C.temulum</i> 2015b
M	71	90,6	69,6	97,1	86,8	10,5	0	0	30,0
MO	20,2	0,8	0,4	0,3	2,9	0	0	0	0,2
S	6,8	0,9	15,0	1,0	8,1	60,7	58,5	80,9	47,3
SO	0	0	12,7	0,2	2,0	13,1	30,0	5,2	19,3
D	0	0	0	0	0	0,2	0	0,2	0
DO	0	0	0	0	0	0	0	4,8	0,1
O	0,5	4,8	1,0	0	0	14,0	6,0	4,6	1,6

**Prilog 54. nastavak**

<b>Klase jedinjenja</b>	<i>C.temulum</i> 2015c	<i>C.temulum</i> 2017	<i>C.temulum</i> 2018	<i>M.nodosa</i> 2005	<i>M.nodosa</i> 2009	<i>M.nodosa</i> 2014
M	8,5	6,1	4,0	0	0	82,9
MO	0	0	0	0	1,1	4,8
S	70,7	50,8	60,9	92,8	1,8	3,6
SO	15,9	29,9	28,7	0,5	0	4,8
D	0	0	0	0	0	0
DO	0,6	1,8	0,8	0	0	0
O	2,9	6,5	5,9	4,9	94,3	0

**Prilog 55.** Identifikovane komponente u etarskim uljima nadzemnih delova odabranih biljnih vrsta roda *Chaerophyllum* L. i *Myrrhoides* Fabr. sa relativnim sadržajem  $\geq 5\%$  makar u jednom ispitivanom uzorku

Jedinjenje	<i>C.aromaticum</i> 2013	<i>C.aromaticum</i> 2015	<i>C.aromaticum</i> 2017	<i>C.aromaticum</i> 2018	<i>C.aureum</i> 2009a	<i>C.aureum</i> 2009b	<i>C.aureum</i> 2016	<i>C.aureum</i> 2015	<i>C.aureum</i> 2018
Triciklen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Pinen	6,7	4,6	0,2	1,5	3,8	4,4	2,6	2,1	1,9
Sabinen	2,2	0	0	28,1	31,6	18,5	40,8	43,5	35,5
$\beta$ -Pinen	0	5,8	0	3,8	1,5	4,0	2,1	2,2	2,0
Mircen	1	5,9	1,4	3,3	2,8	3,3	3,5	17,1	19,6
$\delta$ -3-Karen	0	0	1,1	0	0	0	0	0	0
<i>p</i> -Cimen	7,3	0	0,3	7,7	7,9	25,4	0,3	1,3	0,5
Limonen	0	0	0,6	1,7	1,9	10,1	5,7	0	0
$\beta$ -Felandren	2,5	0	0,4	1,7	0	0	4,0	8,8	19,7
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	24,0	59,6	5,3	2,9	0	0,7	2,8	2,1	0,9
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	4,3	8,4	8,0	8,5	0	3,4	4,8	1,8	0,3
$\gamma$ -Terpinen	7,6	2,1	0	16,1	0	3,2	3,0	4,4	5,5
<i>allo</i> -Ocimen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinolen	12,2	0	0,6	16,7	0	3,5	19,1	3,0	0,9
Estragol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinen-4-ol	0	0	0	3,1	8,6	4,0	1,9	2,5	3,3
Fenil acetat	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Alil-2,4-dimetoksibenzen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	3,0	0	10,9	0	0,9	0,6	0,3	0,7	0,1
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	0,5	2,5	0,6	0	1,1	0,7	0	0	0
$\alpha$ -Humulen	0,2	0	11,7	0	3,9	0,3	0,4	0,1	0
<i>ar</i> -Kurkumen	1,4	0	0	0	1,9	0	0	0	0
Germakren D	0,3	4,3	16,4	0	0	0	2,5	3,5	3
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	1,3	0	0	0	0	0,3	0,2
$\alpha$ -Zingiberen	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0,1
Miristicin	0	0	0	2,4	0	0	0,2	0,2	0
$\beta$ -Seskvifelandren	7,2	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Nerolidol	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0
Germakren D-4-ol	0	0	0,5	0	0	0	0	1,3	0,4
Spatulenol	0	3,0	0,4	0	4,5	3,4	0	0	0
Kariofilen oksid	0	0	3,1	0	1,8	1,0	0	0	0
$\alpha$ -Kadinol	0	0	1,4	0,2	3,5	0,1	0,1	0,4	0,2
Akorenon B	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fitol	0,5	0	2,0	0	0	0	0	0	0

## Prilog 55. nastavak

Jedinjenje	<i>C.azoricum</i> 2009a	<i>C.azoricum</i> 2009b	<i>C.azoricum</i> 2009c	<i>C.bulbosum</i> 2011	<i>C.bulbosum</i> 2013	<i>C.bulbosum</i> 2018	<i>C.byzantinum</i>	<i>C.coloratum</i>	<i>C.crininum</i>
Triciklen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Pinen	1,3	0,8	0,6	0,2	0	0,4	2,6	2,3	2,6
Sabinen	0,8	0,1	4,4	0	0,1	0	30	0,3	0
$\beta$ -Pinen	0,6	0,8	0	0,3	0,2	0,3	0,6	5,4	3,0
Mircen	1,3	0,8	0,7	0,4	0,3	0,2	2,0	1,4	0,7
$\delta$ -3-Karen	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0
<i>p</i> -Cimen	7,4	0,5	0,2	2,7	0,4	0,8	2,2	0,3	7,1
Limonen	9,4	2,9	2,3	0,2	0,4	0,3	3,7	0	0
$\beta$ -Felandren	0,4	0,1	0	0	0	0	0,8	7,7	8,8
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,4	0,1	0	18,8	0	1,6	0,2	45,4	2,7
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,3	0,5	0	4,0	90,4	91,5	0,5	16,8	50,5
$\gamma$ -Terpinen	5,5	14,2	2,8	0,4	3,3	4,1	4,0	1,4	6,5
<i>allo</i> -Ocimen	0	0	0	5,1	0	0	0	0	0
Terpinolen	28,1	62,8	46,8	0	2,8	0	11,5	3,3	0
Estragol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinen-4-ol	0	0	0,9	0	0	0	4,6	0	0
Fenil acetate	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Alil-2,4-dimetoksibenzen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	2,0	1,2	5,2	1,3	0	0	0	0,8	0
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	0,1	0,1	1,9	22,3	0,3	0	0	11,1	0
$\alpha$ -Humulen	0	0,1	0,3	0	0	0	0	0	0
<i>ar</i> -Kurkumen	2,4	0,1	0,1	0	0	0	0,2	0	0
Germakren D	0	0	0	0,7	0,5	0,1	0	1,7	0
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Zingiberen	5,8	3,4	0	0	0	0	0,1	0	0
Miristicin	11,6	6,7	7,5	17,1	0,2	0	2,7	0	0
$\beta$ -Seskvifelandren	1,9	0,6	0,7	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Nerolidol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Germakren D-4-ol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Spatulenol	0	0	0	0,6	0	0	0,1	0	0
Kariofilen oksid	0	0	0	6,6	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Kadinol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Akorenon B	0	0	17,0	0	0	0	0	0	0
Fitol	0	0	0	0	0	0	0	0	0

## Prilog 55. nastavak

Jedinjenje	<i>C.heldreichii</i>	<i>C.macropodum</i>	<i>C.macropodum</i>	<i>C.macropodum</i>	<i>C.macrospermum</i>	<i>C.macrospermum</i>	<i>C.temulum</i>	<i>C.temulum</i>
		2005	2010	2011	2002	2005	2014a	2014b
Triciklen	0	0	0	0	19,4	0	0	0
$\alpha$ -Pinen	1,7	23	0,2	5,5	0	7,5	0,1	0
Sabinen	71,8	0	0	0,1	0	1,9	0	0
$\beta$ -Pinen	0	17,3	0	2,1	6	4,2	0,1	0
Mircen	1,5	5,5	4,4	1,8	10,1	1,4	1,0	0
$\delta$ -3-Karen	0	0	0	1,7	18,3	0	0	0
<i>p</i> -Cimen	0	0,2	2,7	7,3	0	0,3	0	0
Limonen	0	6,3	0	0	0	0	0	0
$\beta$ -Felandren	10,9	0	0	0	0	4,3	4,1	0
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0	8,6	23,6	10,4	0	0,4	0,2	0
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	0	6,5	49,2	34,5	40,0	55,9	4,5	0
$\gamma$ -Terpinen	2,5	0	7,7	3,5	0	0,6	0,4	0
<i>allo</i> -Ocimen	0	0,3	0,2	0	0	0	0	0
Terpinolen	0	0,7	0	0,2	0	9,8	0	0
Estragol	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinen-4-ol	0	0	0	0	0	0	0	0
Fenhil acetate	0	13,8	2,7	0,4	0	0	0	0
1-Alil-2,4-dimetoksibenzen	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	0	1	0	0,7	0	2,7	2,0	1,6
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	0	0	0	11,8	0	0	7,0	6,5
$\alpha$ -Humulen	0	0,2	0	0	0,2	0,3	6,0	6,9
<i>ar</i> -Kurkmen	0	0	0	0	0	0	0	0
Germakren D	2,5	1,3	0	0	0	3,0	20,1	19,7
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	0	0	0	0	12,4	8,8
$\alpha$ -Zingiberen	0	0	0	0	0	0,3	3,9	5,7
Miristicin	0	0	0	0	0	0	0	0
$\beta$ -Seskvifelandren	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Nerolidol	0	0	0	0	0	0	2,4	6,7
Germakren D-4-ol	0	0	0	0	0	0	7,6	18,8
Spatulenol	0	2,2	0	6,5	0	1,1	0	0
Kariofilen oksid	0	1,5	0	0,1	0,2	0,9	0,2	0,5
$\alpha$ -Kadinol	0	0	0	5,5	0	0	1,1	1,6
Akorenon B	0	0	0	0	0	0	0	0
Fitol	0	0	0	0	0	0	6,4	0,5

## Prilog 55. nastavak

Jedinjenje	<i>C.temulum</i> 2015a	<i>C.temulum</i> 2015b	<i>C.temulum</i> 2015c	<i>C.temulum</i> 2017	<i>C.temulum</i> 2018	<i>M.nodosa</i> 2005	<i>M.nodosa</i> 2009	<i>M.nodosa</i> 2014
Triciklen	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Pinen	0	0,3	0	0	0	0	0	0
Sabinen	0	0,3	0	0	0	0	36,4	0
$\beta$ -Pinen	0	1,9	0	0,1	0	0	9,8	0
Mircen	0	1,3	0,4	0,7	0	0	2,7	0
$\delta$ -3-Karen	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>p</i> -Cimen	0	0,1	0,5	0,1	0,2	0	1,8	0
Limonen	0	0	0	0	0	0	27,7	0
$\beta$ -Felandren	0	10	2,8	2,1	1,2	0	0	0
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0	0,4	0	0	0,6	0	0	0
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	0	14,7	3,0	2,7	1,3	0	0	0
$\gamma$ -Terpinen	0	0,5	1,6	0,4	0,7	0	1,7	0
<i>allo</i> -Ocimen	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinolen	0	0,2	0	0	0	0	0	0
Estragol	0	0	0	0	0	74,1	0	0,5
Terpinen-4-ol	0	0	0	0	0	0	3,8	0
Fenil acetate	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Alil-2,4-dimetoksibenzen	0	0	0	0	0	12,4	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	3,1	1,7	3,0	1,9	3,1	0,6	3,2	8,9
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	0	0	7,7	0	6,5	0	0	5,4
$\alpha$ -Humulen	17,1	5,0	5,0	9,7	4,7	0	0	0
<i>ar</i> -Kurkmen	12,2	0	0	0	0	0	0	0
Germakren D	22,8	12,9	40,2	15,1	25,2	1,2	0	60,7
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	13,9	7,0	6,3	6,8	0	0	0
$\alpha$ -Zingiberen	17,9	0	0,5	4,0	2,9	0	0	0
Miristicin	0	0	0	0	0	0	0	0
$\beta$ -Seskvifelandren	0,8	1,6	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Nerolidol	1,4	1,9	4,3	4	7,2	0	0	0
Germakren D-4-ol	1,1	12,5	6,2	17,8	11,1	0	0	0
Spatulenol	0,2	0	0	0	0	0	3,0	0
Kariofilen oksid	0,3	0,2	0,4	0	0,9	0	1,2	0,3
$\alpha$ -Kadinol	0	2,5	1,5	2,6	2,0	0	0	0,1
Akorenon B	0	0	0	0	0	0	0	0
Fitol	4,8	0,1	0,6	1,8	0,8	0,9	0	0



**Prilog 56.** Relativni procentni sadržaj klasa identifikovanih jedinjenja u etarskim uljima nadzemnih delova odabranih vrsta roda *Chaerophyllum* L., *Myrrhoides* Fabr. i *Anthriscus* Pers.

Klase jedinjenja	<i>A.cerefolium</i> 1998	<i>A.cerefolium</i> 2009a	<i>A.cerefolium</i> 2009b	<i>A.cerefolium</i> 2009c	<i>A.cerefolium</i> 2009d	<i>A.cerefolium</i> 2011	<i>A.cerefolium</i> 2016	<i>C.aromaticum</i> 2013	<i>C.aromaticum</i> 2015
M	0	1,5	0,4	0	0	0,1	0,1	56,5	86,4
MO	0	0	0	0	0	0,3	0	12,2	0
S	0	5,5	0,7	2,4	2,8	0,4	0,4	14,5	6,8
SO	0	0	0	0	0	0	0	5,6	4,9
D	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O	100,0	91,0	98,7	97,6	99,3	97,0	99,3	0	0

M-ugljovodonični monoterpeni; MO-oksigenovani monoterpeni, S-ugljovodonični seskviterpeni; SO-oksigenovani seskviterpeni; D-ugljovodonični diterpeni; DO-oksigenovani diterpeni; O-ostale klase jedinjenja

**Prilog 56.** nastavak

Klase jedinjenja	<i>C.aromaticum</i> 2017	<i>C.aromaticum</i> 2018	<i>C.aureum</i> 2015	<i>C.aureum</i> 2009a	<i>C.aureum</i> 2009b	<i>C.aureum</i> 2016	<i>C.aureum</i> 2018	<i>C.azoricum</i> 2009a	<i>C.azoricum</i> 2009b
M	17,9	92,8	85,2	50,8	77,6	90,9	89	57,3	85,2
MO	0,8	3,8	1,6	16,7	10,9	3,2	5,6	7,2	0,9
S	50,7	0	8,1	11,0	3,2	4,2	4,3	12,8	5,8
SO	12,7	0,2	1,7	18,1	5,3	0,2	0,7	0	0
D	2,8	0	0	0	0	0	0	0	0
DO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O	8,0	2,4	0,3	1,1	0	0,2	0,4	14,6	7,2

## Prilog 56. nastavak

Klase jedinjenja	<i>C.azoricum</i> 2009c	<i>C.bulbosum</i> 2011	<i>C.bulbosum</i> 2013	<i>C.bulbosum</i> 2018	<i>C.coloratum</i>	<i>C.crinium</i> 2005	<i>C.heldreichii</i>	<i>C.macropodum</i> 2005	<i>C.macropodum</i> 2010
M	58,7	32,1	98,6	99,3	85,2	81,9	88,4	71	90,6
MO	1,1	3,4	0	0	0,5	2,4	3,4	20,2	0,8
S	9,5	25,3	1,4	0,3	14,2	0	2,5	6,8	0,9
SO	17,9	7,2	0	0	0	0	0	0	0
D	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O	7,9	24,2	0	0,3	0	0	0	0,5	4,8

## Prilog 56. nastavak

Klase jedinjenja	<i>C.macropodum</i> 2011	<i>C.macrospermum</i> 2002	<i>C.macrospermum</i> 2005	<i>C.temulum</i> 2014a	<i>C.temulum</i> 2014b	<i>C.temulum</i> 2015a	<i>C.temulum</i> 2015b	<i>C.temulum</i> 2015c	<i>C.temulum</i> 2017
M	69,6	97,1	86,8	10,5	0	0	30,0	8,5	6,1
MO	0,4	0,3	2,9	0	0	0	0,2	0	0
S	15,0	1,0	8,1	60,7	58,5	80,9	47,3	70,7	50,8
SO	12,7	0,2	2,0	13,1	30,0	5,2	19,3	15,9	29,9
D	0	0	0	0,2	0	0,2	0	0	0
DO	0	0	0	0	0	4,8	0,1	0,6	1,8
O	1,0	0	0	14,0	6,0	4,6	1,6	2,9	6,5

## Prilog 56. nastavak

Klase jedinjenja	<i>C.temulum</i> 2018	<i>M.nodosa</i> 2005	<i>M.nodosa</i> 2009	<i>M.nodosa</i> 2014
M	4,0	0	0	82,9
MO	0	0	1,1	4,8
S	60,9	92,8	1,8	3,6
SO	28,7	0,5	0	4,8
D	0	0	0	0
DO	0,8	0	0	0
O	5,9	4,9	94,3	0

**Prilog 57.** Identifikovane komponente u etarskim uljima nadzemnih delova odabranih biljnih vrsta roda *Chaerophyllum* L., *Myrrhoides* Fabr. i *Anthriscus* Pers. sa relativnim sadržajem  $\geq 5\%$  makar u jednom ispitivanom uzorku

	<i>A.cerefolium</i> 1998	<i>A.cerefolium</i> 2009a	<i>A.cerefolium</i> 2009b	<i>A.cerefolium</i> 2009c	<i>A.cerefolium</i> 2009d	<i>A.cerefolium</i> 2011	<i>A.cerefolium</i> 2016	<i>C.aromaticum</i> 2013	<i>C.aromaticum</i> 2015
Triciklen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Pinen	0	0	0	0	0	0	0	6,7	4,6
Sabinen	0	0	0	0	0	0	0	2,2	0
$\beta$ -Pinen	0	0,8	0,4	0	0	0,1	0,1	0	5,8
Mircen	0	0	0	0	0	0	0	1,0	5,9
$\delta$ -3-Karen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>p</i> -Cimen	0	0	0	0	0	0	0	7,3	0
Limonen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\beta$ -Felandren	0	0	0	0	0	0	0	2,5	0
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0	0	0	0	0	0	0	24	59,6
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	0	0	0	0	0	0	0	4,3	8,4
$\gamma$ -Terpinen	0	0	0	0	0	0	0	7,6	2,1
<i>allo</i> -Ocimen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinolen	0	0	0	0	0	0	0	12,2	0
Undekan	1,7	9,8	6,1	2,4	2,8	0,1	0,7	0	0
Estragol	83,1	49,4	63,1	77,4	88,3	77,8	75,1	0	0
Terpinen-4-ol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>p</i> -Cimen-8-ol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fenil acetat	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Alil-2,4-dimetoksibenzen	15,2	22,9	27,5	20,3	8,2	12,6	23	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	0	1,1	0,3	0	0,3	0,5	0,3	3,0	0
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	0	0	0	0	0	0	0	0,5	2,5
$\alpha$ -Humulen	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0
<i>ar</i> -Kurkumen	0	0	0	0	0	0	0	1,4	0
Germakren D	0	2,5	0,4	0	0,4	0,7	0,1	0,3	4,3
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Zingiberen	0	1,0	0	0	0	0,1	0	0	0
( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0
Miristicin	0	0	0	0	0	0,4	0	0	0
$\beta$ -Seskvifelandren	0	0	0	0	0	0	0	7,2	0
( <i>E</i> )-Nerolidol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Germakren D-4-ol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Spatulenol	0	0	0	0	0	0	0	0	3,0
Kariofilen oksid	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Kadinol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Akorenon B	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fitol	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0

## Prilog 57. nastavak

	<i>C.aromaticum</i> 2017	<i>C.aromaticum</i> 2018	<i>C.aureum</i> 2009a	<i>C.aureum</i> 2009b	<i>C. aureum</i> 2015	<i>C.aureum</i> 2016	<i>C.aureum</i> 2018	<i>C.azoricum</i> 2009a	<i>C.azoricum</i> 2009b
Triciklen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Pinen	0,2	1,5	3,8	4,4	2,1	2,6	1,9	1,3	0,8
Sabinen	0	28,1	31,6	18,5	43,5	40,8	35,5	0,8	0,1
$\beta$ -Pinen	0	3,8	1,5	4,0	2,2	2,1	2,0	0,6	0,8
Mircen	1,4	3,3	2,8	3,3	17,1	3,5	19,6	1,3	0,8
$\delta$ -3-Karen	1,1	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1
<i>p</i> -Cimen	0,3	7,7	7,9	25,4	1,3	0,3	0,5	7,4	0,5
Limonen	0,6	1,7	1,9	10,1	0	5,7	0	9,4	2,9
$\beta$ -Felandren	0,4	1,7	0	0	8,8	4,0	19,7	0,4	0,1
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	5,3	2,9	0	0,7	2,1	2,8	0,9	0,4	0,1
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	8,0	8,5	0	3,4	1,8	4,8	0,3	0,3	0,5
$\gamma$ -Terpinen	0	16,1	0	3,2	4,4	3,0	5,5	5,5	14,2
<i>allo</i> -Ocimen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinolen	0,6	16,7	0	3,5	3,0	19,1	0,9	28,1	62,8
Undekan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Estragol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinen-4-ol	0	3,1	8,6	4,0	2,5	1,9	3,3	0	0
<i>p</i> -Cimen-8-ol	0,3	0,4	2,2	3,2	0,1	0,1	0	4,2	0,2
Fenil acetat	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Alil-2,4-dimetoksibenzen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	10,9	0	0,9	0,6	0,7	0,3	0,1	2,0	1,2
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	0,6	0	1,1	0,7	0	0	0	0,1	0,1
$\alpha$ -Humulen	11,7	0	3,9	0,3	0,1	0,4	0	0	0,1
<i>ar</i> -Kurkumen	0	0	1,9	0	0	0	0	2,4	0,1
Germakren D	16,4	0	0	0	3,5	2,5	3,0	0	0
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	1,3	0	0	0	0,3	0	0,2	0	0
$\alpha$ -Zingiberen	0	0	0	0	0	0,1	0,1	5,8	3,4
( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1
Miristicin	0	2,4	0	0	0,2	0,2	0	11,6	6,7
$\beta$ -Seskvifelandren	0	0	0	0	0	0	0	1,9	0,6
( <i>E</i> )-Nerolidol	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0
Germakren D-4-ol	0,5	0	0	0	1,3	0	0,4	0	0
Spatulenol	0,4	0	4,5	3,4	0	0	0	0	0
Kariofilen oksid	3,1	0	1,8	1,0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Kadinol	1,4	0,2	3,5	0,1	0,4	0,1	0,2	0	0
Akorenon B	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fitol	2	0	0	0	0	0	0	0	0

## Prilog 57. nastavak

	<i>C.azoricum</i> 2009c	<i>C.bulbosum</i> 2011	<i>C.bulbosum</i> 2013	<i>C.bulbosum</i> 2018	<i>C.byzantinum</i>	<i>C.coloratum</i>	<i>C.crinium</i>	<i>C.heldreichii</i>	<i>C.macropodum</i> 2005
Triciklen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Pinen	0,6	0,2	0	0,4	2,6	2,3	2,6	1,7	23,0
Sabinen	4,4	0	0,1	0	30	0,3	0	71,8	0
$\beta$ -Pinen	0	0,3	0,2	0,3	0,6	5,4	3,0	0	17,3
Mircen	0,7	0,4	0,3	0,2	2,0	1,4	0,7	1,5	5,5
$\delta$ -3-Karen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>p</i> -Cimen	0,2	2,7	0,4	0,8	2,2	0,3	7,1	0	0,2
Limonen	2,3	0,2	0,4	0,3	3,7	0	0	0	6,3
$\beta$ -Felandren	0	0	0	0	0,8	7,7	8,8	10,9	0
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0	18,8	0	1,6	0,2	45,4	2,7	0	8,6
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	0	4,0	90,4	91,5	0,5	16,8	50,5	0	6,5
$\gamma$ -Terpinen	2,8	0,4	3,3	4,1	4,0	1,4	6,5	2,5	0
<i>allo</i> -Ocimen	0	5,1	0	0	0	0	0	0	0,3
Terpinolen	46,8	0	2,8	0	11,5	3,3	0	0	0,7
Undekan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Estragol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinen-4-ol	0,9	0	0	0	4,6	0	0	0	0
<i>p</i> -Cimen-8-ol	0	0	0	0	16,0	0	0	0	0
Fenil acetat	0	0	0	0	0	0	0	0	13,8
1-Alil-2,4-dimetoksibenzen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	5,2	1,3	0	0	0	0,8	0	0	1,0
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	1,9	22,3	0,3	0	0	11,1	0	0	0
$\alpha$ -Humulen	0,3	0	0	0	0	0	0	0	0,2
<i>ar</i> -Kurkumen	0,1	0	0	0	0,2	0	0	0	0
Germakren D	0	0,7	0,5	0,1	0	1,7	0	2,5	1,3
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Zingiberen	0	0	0	0	0,1	0	0	0	0
( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0
Miristicin	7,5	17,1	0,2	0	2,7	0	0	0	0
$\beta$ -Seskvifelandren	0,7	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Nerolidol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Germakren D-4-ol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Spatulenol	0	0,6	0	0	0,1	0	0	0	2,2
Kariofilen oksid	0	6,6	0	0	0	0	0	0	1,5
$\alpha$ -Kadinol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Akorenon B	17,0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fitol	0	0	0	0	0	0	0	0	0

## Prilog 57. nastavak

	<i>C.macropodum</i> 2010	<i>C.macropodum</i> 2011	<i>C.macrospermum</i> 2002	<i>C.macrospermum</i> 2005	<i>C.temulum</i> 2014a	<i>C.temulum</i> 2014b	<i>C.temulum</i> 2015a	<i>C.temulum</i> 2015b
Triciklen	0	0	19,4	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Pinen	0,2	5,5	0	7,5	0,1	0	0	0,3
Sabinen	0	0,1	0	1,9	0	0	0	0,3
$\beta$ -Pinen	0	2,1	6,0	4,2	0,1	0	0	1,9
Mircen	4,4	1,8	10,1	1,4	1,0	0	0	1,3
$\delta$ -3-Karen	0	1,7	18,3	0	0	0	0	0
<i>p</i> -Cimen	2,7	7,3	0	0,3	0	0	0	0,1
Limonen	0	0	0	0	0	0	0	0
$\beta$ -Felandren	0	0	0	4,3	4,1	0	0	10,0
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	23,6	10,4	0	0,4	0,2	0	0	0,4
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	49,2	34,5	40	55,9	4,5	0	0	14,7
$\gamma$ -Terpinen	7,7	3,5	0	0,6	0,4	0	0	0,5
<i>allo</i> -Ocimen	0,2	0	0	0	0	0	0	0
Terpinolen	0	0,2	0	9,8	0	0	0	0,2
Undekan	0	0	0	0	0	0	0	0
Estragol	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinen-4-ol	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>p</i> -Cimen-8-ol	0	0	0	0	0	0	0	0
Fenhil acetat	2,7	0,4	0	0	0	0	0	0
1-Alil-2,4-dimetoksibenzen	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	0	0,7	0	2,7	2,0	1,6	3,1	1,7
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	0	11,8	0	0	7,0	6,5	0	0
$\alpha$ -Humulen	0	0	0,2	0,3	6,0	6,9	17,1	5,0
<i>ar</i> -Kurkumen	0	0	0	0	0	0	12,2	0
Germakren D	0	0	0	3,0	20,1	19,7	22,8	12,9
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	0	0	12,4	8,8	0	13,9
$\alpha$ -Zingiberen	0	0	0	0,3	3,9	5,7	17,9	0
( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	0	0	0	0	0	0
Miristicin	0	0	0	0	0	0	0	0
$\beta$ -Seskvifelandren	0	0	0	0	0	0	0,8	1,6
( <i>E</i> )-Nerolidol	0	0	0	0	2,4	6,7	1,4	1,9
Germakren D-4-ol	0	0	0	0	7,6	18,8	1,1	12,5
Spatulenol	0	6,5	0	1,1	0	0	0,2	0
Kariofilen oksid	0	0,1	0,2	0,9	0,2	0,5	0,3	0,2
$\alpha$ -Kadinol	0	5,5	0	0	1,1	1,6	0	2,5
Akorenon B	0	0	0	0	0	0	0	0
Fitol	0	0	0	0	6,4	0,5	4,8	0,1

## Prilog 57. nastavak

Jedinjenje	<i>C.temulum</i> 2015c	<i>C.temulum</i> 2017	<i>C.temulum</i> 2018	<i>M.nodosa</i> 2005	<i>M.nodosa</i> 2009	<i>M.nodosa</i> 2014
Triciklen	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Pinen	0	0	0	0	0	0
Sabinen	0	0	0	0	36,4	0
$\beta$ -Pinen	0	0,1	0	0	9,8	0
Mircen	0,4	0,7	0	0	2,7	0
$\delta$ -3-Karen	0	0	0	0	0	0
<i>p</i> -Cimen	0,5	0,1	0,2	0	1,8	0
Limonen	0	0	0	0	27,7	0
$\beta$ -Felandren	2,8	2,1	1,2	0	0	0
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0	0	0,6	0	0	0
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	3,0	2,7	1,3	0	0	0
$\gamma$ -Terpinen	1,6	0,4	0,7	0	1,7	0
<i>allo</i> -Ocimen	0	0	0	0	0	0
Terpinolen	0	0	0	0	0	0
Estragol	0	0	0	74,1	0	0,5
Terpinen-4-ol	0	0	0	0	3,8	0
Fenil acetate	0	0	0	0	0	0
1-Alil-2,4-dimetoksibenzen	0	0	0	12,4	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	3,0	1,9	3,1	0,6	3,2	8,9
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	7,7	0	6,5	0	0	5,4
$\alpha$ -Humulen	5,0	9,7	4,7	0	0	0
<i>ar</i> -Kurkumen	0	0	0	0	0	0
Germakren D	40,2	15,1	25,2	1,2	0	60,7
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	7,0	6,3	6,8	0	0	0
$\alpha$ -Zingiberen	0,5	4,0	2,9	0	0	0
Miristicin	0	0	0	0	0	0
$\beta$ -Seskvifelandren	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Nerolidol	4,3	4	7,2	0	0	0
Germakren D-4-ol	6,2	17,8	11,1	0	0	0
Spatulenol	0	0	0	0	3,0	0
Kariofilen oksid	0,4	0	0,9	0	1,2	0,3
$\alpha$ -Kadinol	1,5	2,6	2,0	0	0	0,1
Akorenon B	0	0	0	0	0	0
Fitol	0,6	1,8	0,8	0,9	0	0

**Prilog 58.** Relativni procentni sadržaj klasa identifikovanih jedinjenja u etarskim uljima nadzemnih delova odabranih biljnih vrsta podfamilije Scandicinae sa teritorije Srbije i Crne Gore

Klase jedinjenja	<i>A.caucalis</i>	<i>A.cerefolium</i> 1998	<i>A.cerefolium</i> 2009a	<i>A.cerefolium</i> 2009b	<i>A.cerefolium</i> 2009c	<i>A.cerefolium</i> 2009d	<i>A.cerefolium</i> 2011	<i>A.cerefolium</i> 2016	<i>A.sylvestris</i> 2009a
M	13,9	0	1,5	0,4	0	0	0,1	0,1	41,1
MO	74,4	0	0	0	0	0	0,3	0	0
S	5,1	0	5,5	0,7	2,4	2,8	0,4	0,4	20,9
SO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O	3,7	100,0	91,0	98,7	97,6	99,3	97,0	99,3	34,8

M-ugljovodonični monoterpeni; MO-oksigenovani monoterpeni, S-ugljovodonični seskviterpeni; SO-oksigenovani seskviterpeni; D-ugljovodonični diterpeni; DO-oksigenovani diterpeni; O-ostale klase jedinjenja

**Prilog 58.** nastavak

Klase jedinjenja	<i>A.sylvestris</i> 2009b	<i>A.haynaldii</i> 2013	<i>A.haynaldii</i> 2018a	<i>C.aromaticum</i> 2017	<i>C.aureum</i> 2009a	<i>C.aureum</i> 2009b	<i>C.aureum</i> 2015	<i>C.aureum</i> 2016	<i>C.aureum</i> 2018
M	53,4	8,8	0,2	17,9	50,8	77,6	85,2	90,9	89,0
MO	0	0	0,1	0,8	16,7	10,9	1,6	3,2	5,6
S	24,9	43,4	32,6	50,7	11,0	3,2	8,1	4,2	4,3
SO	0	0	10,0	12,7	18,1	5,3	1,7	0,2	0,7
D	0	0	0	2,8	0	0	0	0	0
DO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O	17,6	53,3	56,1	8,0	1,1	0	0,3	0,2	0,4



## Prilog 58. nastavak

Klase jedinjenja	<i>C.bulbosum</i> 2013	<i>C.bulbosum</i> 2018	<i>C.coloratum</i>	<i>C.temulum</i> 2014a	<i>C.temulum</i> 2014b	<i>C.temulum</i> 2015a	<i>C.temulum</i> 2015b	<i>C.temulum</i> 2015c	<i>C.temulum</i> 2017
M	98,6	99,3	85,2	10,5	0	0	30,0	8,5	6,1
MO	0	0	0,5	0	0	0	0,2	0	0
S	1,4	0,3	14,2	60,7	58,5	80,9	47,3	70,7	50,8
SO	0	0	0	13,1	30,0	5,2	19,3	15,9	29,9
D	0	0	0	0,2	0	0,2	0	0	0
DO	0	0	0	0	0	4,8	0,1	0,6	1,8
O	0	0,3	0	14,0	6,0	4,6	1,6	2,9	6,5

## Prilog 58. nastavak

Klase jedinjenja	<i>C.temulum</i> 2018	<i>G.cynapioides</i> 2008a	<i>G.cynapioides</i> 2008b	<i>G.cynapioides</i> 2018	<i>M.nodosa</i> 2009	<i>M.nodosa</i> 2014	<i>M.odorata</i>	<i>S.pectin-veneris</i> 2015c	<i>S.pectin-veneris</i> 2014a
M	4,0	0,1	1,6	1,5	82,9	0	76,2	0,1	0,1
MO	0	0	4,9	0	4,8	0	0	0,2	0
S	60,9	83,7	79,3	76,8	3,6	92,8	19,1	26,7	25,3
SO	28,7	13,5	7,2	20,6	4,8	0,5	0	0,4	1,9
D	0	0	0,2	0	0	0	0	0,5	4,0
DO	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0
O	5,9	1,4	5,2	0,6	0	4,9	3,1	70,8	67,5

## Prilog 58. nastavak

Klase jedinjenja	<i>S.pectin-veneris</i> 2014b	<i>S.pectin-veneris</i> 2014c
M	0,2	0,4
MO	0	0
S	14,4	20,2
SO	0,3	0
D	2,8	0,1
DO	0	0
O	83,0	77,0

**Prilog 59.** Identifikovane komponente u etarskim uljima nadzemnih delova odabranih biljnih vrsta podfamilije Scandicinae sa teritorije Srbije i Core Gore sa relativnim sadržajem  $\geq 5\%$  makar u jednom ispitivanom uzorku

Jedinjenje	<i>A. caucalis</i>	<i>A. cerefolium</i> 2009a	<i>A. cerefolium</i> 2009b	<i>A. cerefolium</i> 2009c	<i>A. cerefolium</i> 2009d	<i>A. cerefolium</i> 2016	<i>A. sylvestris</i> 2009a	<i>A. sylvestris</i> 2009b	<i>A. haynaldii</i> 2013
Nonan	0	0,7	0,4	0	0	0	27,4	12,9	0
$\alpha$ -Pinen	0,9	0	0	0	0	0	6	1,8	0,4
Sabinen	0,1	0	0	0	0	0	20,9	8,4	0
$\beta$ -Pinen	0	0,8	0,4	0	0	0,1	0	0	7,7
Mircen	3,9	0	0	0	0	0	1,1	1,4	0,5
$\alpha$ -Terpinen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>p</i> -Cimen	0	0	0	0	0	0	4,1	0,8	0
Limonen	1,9	0	0	0	0	0	2,3	28,3	0
$\beta$ -Felandren	0	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	5,1	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,2	0	0	0	0	0	6,8	11,4	0
$\gamma$ -Terpinen	1,1	0	0	0	0	0	0	1,4	0,2
Terpinolen	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0
Undekan	0	9,8	6,1	2,4	2,8	0,7	0	0	0
Estragol	1,1	49,4	63,1	77,4	88,3	75,1	1,9	0	0
<i>cis</i> -Hrizantemol	9,9	0	0	0	0	0	0	0	0
Hrizantenil acetat	62	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinen-4-ol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tridekan	0	1,0	0,4	0	0	0,1	0	0	0
1-Alil-2,4-dimetoksibenzen	0	22,9	27,5	20,3	8,2	23	0	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	1,1	1,1	0,3	0	0,3	0,3	0	0	3,8
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	2,2	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Humulen	0,1	0	0	0	0	0	0	0	2,4
<i>ar</i> -Kurkumen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Germakren D	1	2,5	0,4	0	0,4	0,1	2,1	2,3	0
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Zingiberen	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Pentadekan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0,7	0	0	0	0	0	0	0	0
Bicikloseskvifelandren	0	0	0	0	0	0	0	0	20,2
Miristicin	1,1	0	0	0	0	0	0	0	53,5
$\delta$ -Kadinen	0	0	0	0	0	0	2,0	2,0	3,7
( <i>E</i> )-Nerolidol	0	0	0	0	0	0	0	0,8	0
Germakren D-4-ol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>trans</i> -Seskvisabinen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7- <i>epi</i> -Seskvisabinen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tetradekanal	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Heptadekan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fitol	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Prilozi

Prilog 59. nastavak

Jedinjenje	<i>A. haynaldii</i> 2018a	<i>A. haynaldii</i> 2018b	<i>C. aromaticum</i> 2017	<i>C. aureum</i> 2009a	<i>C. aureum</i> 2009b	<i>C. aureum</i> 2015	<i>C. aureum</i> 2016	<i>C. aureum</i> 2018	<i>C. bulbosum</i> 2013
Nonan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Pinen	0	0,1	0,2	3,8	4,4	2,1	2,6	1,9	0
Sabinen	0	0	0	31,6	18,5	43,5	40,8	35,5	0,1
$\beta$ -Pinen	0	0,2	0	1,5	4,0	2,2	2,1	2,0	0,2
Mircen	0	0,1	1,4	2,8	3,3	17,1	3,5	19,6	0,3
$\alpha$ -Terpinen	0	0	0	0	0	0,5	0,6	0,8	0
<i>p</i> -Cimen	0	0	0,3	7,9	25,4	1,3	0,3	0,5	0,4
Limonen	0	0,2	0,6	1,9	10,1	0	5,7	0	0,4
$\beta$ -Felandren	0	0	0,4	0	0	8,8	4,0	19,7	0
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0	0,1	5,3	0	0,7	2,1	2,8	0,9	0
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	0	0	8	0	3,4	1,8	4,8	0,3	90,4
$\gamma$ -Terpinen	0	0,4	0	0	3,2	4,4	3,0	5,5	3,3
Terpinolen	0,2	1,2	0,6	0	3,5	3,0	19,1	0,9	2,8
Undekan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Estragol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>cis</i> -Hrizantemol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hrizantenil acetat	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinen-4-ol	0	0	0	8,6	4,0	2,5	1,9	3,3	0
Tridekan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Alil-2,4-dimetoksibenzen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	0,8	0,7	10,9	0,9	0,6	0,7	0,3	0,1	0
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	0	0	0,6	1,1	0,7	0	0	0	0,3
$\alpha$ -Humulen	1,2	1,1	11,7	3,9	0,3	0,1	0,4	0	0
<i>ar</i> -Kurkumen	0	0	0	1,9	0	0	0	0	0
Germakren D	19,4	21,0	16,4	0	0	3,5	2,5	3,0	0,5
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	1,3	0	0	0,3	0	0,2	0
$\alpha$ -Zingiberen	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1	0
Pentadekan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bicikloeskvifelandren	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Miristicin	52,3	50,8	0	0	0	0,2	0,2	0	0,2
$\delta$ -Kadinen	7,6	7,1	0,9	1,5	0	0,3	0,1	0,2	0
( <i>E</i> )-Nerolidol	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0
Germakren D-4-ol	1,2	1	0,5	0	0	1,3	0	0,4	0
<i>trans</i> -Seskvisabinen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7- <i>epi</i> -Seskvisabinen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tetradekanal	0	0	0,2	0	0	0	0	0	0
Heptadekan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fitol	0	0	2,0	0	0	0	0	0	0

## Prilog 59. nastavak

Jedinjenje	<i>C. bulbosum</i> 2018	<i>C. coloratum</i>	<i>C. temulum</i> 2014a	<i>C. temulum</i> 2014b	<i>C. temulum</i> 2015a	<i>C. temulum</i> 2015b	<i>C. temulum</i> 2015c	<i>C. temulum</i> 2017	<i>C. temulum</i> 2018
Nonan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Pinen	0,4	2,3	0,1	0	0	0,3	0	0	0
Sabinen	0	0,3	0	0	0	0,3	0	0	0
$\beta$ -Pinen	0,3	5,4	0,1	0	0	1,9	0	0,1	0
Mircen	0,2	1,4	1,0	0	0	1,3	0,4	0,7	0
$\alpha$ -Terpinen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>p</i> -Cimen	0,8	0,3	0	0	0	0,1	0,5	0,1	0,2
Limonen	0,3	0	0	0	0	0	0	0	0
$\beta$ -Felandren	0	7,7	4,1	0	0	10,0	2,8	2,1	1,2
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	1,6	45,4	0,2	0	0	0,4	0	0	0,6
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	91,5	16,8	4,5	0	0	14,7	3,0	2,7	1,3
$\gamma$ -Terpinen	4,1	1,4	0,4	0	0	0,5	1,6	0,4	0,7
Terpinolen	0	3,3	0	0	0	0,2	0	0	0
Undekan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Estragol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>cis</i> -Hrizantemol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hrizantenil acetat	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Terpinen-4-ol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tridekan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Alil-2,4-dimetoksibenzen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	0	0,8	2,0	1,6	3,1	1,7	3,0	1,9	3,1
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	0	11,1	7,0	6,5	0	0	7,7	0	6,5
$\alpha$ -Humulen	0	0	6,0	6,9	17,1	5,0	5,0	9,7	4,7
<i>ar</i> -Kurkumen	0	0	0	0	12,2	0	0	0	0
Germakren D	0,1	1,7	20,1	19,7	22,8	12,9	40,2	15,1	25,2
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	12,4	8,8	0	13,9	7	6,3	6,8
$\alpha$ -Zingiberen	0	0	3,9	5,7	17,9	0	0,5	4,0	2,9
Pentadekan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bicikloeskivifelandren	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Miristicin	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\delta$ -Kadinen	0	0,1	1,1	1,3	0,5	1,2	0,8	2,5	1,4
( <i>E</i> )-Nerolidol	0	0	2,4	6,7	1,4	1,9	4,3	4,0	7,2
Germakren D-4-ol	0	0	7,6	18,8	1,1	12,5	6,2	17,8	11,1
<i>trans</i> -Seskvisabinen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7- <i>epi</i> -Seskvisabinen	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tetradekanal	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Heptadekan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fitol	0	0	6,4	0,5	4,8	0,1	0,6	1,8	0,8

Prilozi

Prilog 59. nastavak

Jedinjenje	<i>G. cynapioides</i> 2008a	<i>G. cynapioides</i> 2008b	<i>G. cynapioides</i> 2018	<i>M. nodosa</i> 2009	<i>M. nodosa</i> 2014	<i>M. odorata</i>	<i>S. pecten-</i> <i>veneris</i> 2014a	<i>S. pecten-</i> <i>veneris</i> 2014b	<i>S. pecten-</i> <i>veneris</i> 2014c	<i>S. pecten-</i> <i>veneris</i> 2015c
Nonan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Pinen	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0
Sabinen	0	0,3	0	36,4	0	0	0	0	0,4	0
$\beta$ -Pinen	0	0,1	0	9,8	0	1,1	0	0	0	0
Mircen	0	0,2	0	2,7	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Terpinen	0	0	0	0	0	8,9	0	0	0	0
<i>p</i> -Cimen	0	0,1	0	1,8	0	62,0	0	0	0	0
Limonen	0	0,2	0	27,7	0	2,1	0	0	0	0
$\beta$ -Felandren	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1	0	0,1
( <i>Z</i> )- $\beta$ -Ocimen	0,1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )- $\beta$ -Ocimen	0	0	0,4	0	0	0	0	0,1	0	0
$\gamma$ -Terpinen	0	0,5	0	1,7	0	0	0	0	0	0
Terpinolen	0	0,1	0,1	0	0	0	0	0	0	0
Undekan	0	0	0	0	0	0	0,2	0,7	0,6	0,5
Estragol	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0
<i>cis</i> -Hrizantemol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hrizantenil acetat	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2
Terpinen-4-ol	0	0	0	3,8	0	0	0	0	0	0
Tridekan	0	0	0	0	0	0	24,1	50,7	52,8	36,5
1-Alil-2,4-dimetoksibenzen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
( <i>E</i> )-Kariofilen	0,7	0,9	1,0	3,2	8,9	0,7	18,5	13,5	10	18,1
( <i>E</i> )- $\beta$ -Farnezen	73,3	57,7	66,6	0	5,4	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Humulen	0	0	0	0	0	0	1,3	0,8	0,5	1
<i>ar</i> -Kurkmen	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0
Germakren D	2,1	0,7	2,8	0	60,7	0	0	0	7,2	0,3
( <i>Z,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	2,0	4,3	1,5	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Zingiberen	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pentadekan	0	0	0	0	0	0	16,5	19,4	8,5	18,2
( <i>E,E</i> )- $\alpha$ -Farnezen	4,8	14,6	3,7	0	11,3	0	0	0	2,5	0
Biciklosekvifelandren	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Miristicin	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\delta$ -Kadinen	0	0	0,1	0	0,7	5,3	0	0	0	0,2
( <i>E</i> )-Nerolidol	0	0,3	0,3	0	0	0	0	0	0	0
Germakren D-4-ol	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0
<i>trans</i> -Seskvisabinen	12,2	3,0	0,1	0	0	0	0	0	0	0
7- <i>epi</i> -Seskvisabinen	0	0	17,4	0	0	0	0	0	0	0
Tetradekanal	0	0	0	0	0	0	3,0	2,7	5,8	0
Heptadekan	0	0	0	0	0	0	5,2	2,6	1,6	3,1
Fitol	0	0,1	0	0	0	0	0,8	0	0,6	0,5

## 8. BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM

### Biografija

Jelena G. Stamenković je rođena 10.09.1988. godine u Prokuplju. Osnovnu školu "Deveti oktobar" u Prokuplju, završila je 2003 god. kao nosilac diplome „Vuk Karadžić“. Medicinsku školu "Dr Aleksa Savić" u Prokuplju, smer pedijatrijska sestra-tehničar, završila je 2007 god. sa odličnim uspehom.

Osnovne studije Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, na Departmanu za hemiju, upisala je školske 2007/2008. god. a završila 2010. god. sa prosečnom ocenom 9,14, stekavši zvanje Hemičar. Kao student osnovnih studija bila je korisnik studentskog kredita Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

Master akademske studije je upisala školske 2010/11 god. (studijски program Primenjena hemija) i završila u predviđenom roku, sa prosečnom ocenom 9,85. Master rad pod nazivom "Izolovanje konstituenata metanolnog ekstrakta *Hypericum perforatum* L." na katedri za Organsku hemiju i biohemiju je odbranila 03.10.2012 god. sa ocenom 10, i time stekla zvanje Master hemičar. Za vreme trajanja master studija bila je stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Doktorske studije na Departmanu za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, upisala je školske 2012/2013. god. i položila sve planom i programom predviđene ispite sa prosečnom ocenom 9,75. Kao stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja priključena je projektu OI 172047 „Prirodni proizvodi biljaka i lišajeva: izolovanje, identifikacija, biološka aktivnost i primena“, od 2013. godine do kraja 2016. godine. U tom periodu imala je zvanje istraživač-pripravnik. Od 2017.-2019. god. je bila angažovana na istom projektu kao istraživač saradnik. Od 2020. god. je angažovana na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu kao istraživač saradnik na osnovu ugovora o finansiranju naučnoistraživačkog rada NIO, broj 451-03-9/2021-14/200124. U toku studija je bila angažovana u svojstvu saradnika u nastavi na predmetima Primenjena organska hemija, Sinteze makrokoličina organskih jedinjenja i Viši kurs instrumentalnih hromatografskih metoda. 2015. godine je učestvovala u promociji nauke u okviru festivala nauke „Nauk nije bauk“ i međunarodnog projekta „Noć istraživača“, kao demonstrator oglada. Učestvovala je

na naučnim skupovima u zemlji i inostranstvu i kao autor i koautor je publikovala rezultate istraživanja u međunarodnim i nacionalnim časopisima. U svom istraživačkom radu Jelena Stamenković je objavila 15 radova, od toga 10 u naučnim časopisima međunarodnog značaja, citiranim u Science Citation Index (SCI) bazi podataka, a 5 rada je objavljeno u naučnim časopisima nacionalnog značaja. Sa 13 saopštenja je učestvovala u radu međunarodnih i nacionalnih naučnih skupova. Radovi iz doktorata su označeni zvezdicom.

## Bibliografija

### *Radovi u istaknutom međunarodnom časopisu, M22:*

1. **Jelena Stamenković**, Goran Petrović, Olga Jovanović, Jovana Ickovski, Ivan Palić, Gordana Stojanović, Chemical composition of the essential oils and headspace volatiles of *Ferulago sylvatica* (Besser) Reichenb. from Serbia. *Nat. Prod. Res.*, 1-4, (2019) DOI: 10.1080/14786419.2019.1566723.
2. Goran Petrović, **Jelena Stamenković**, Ivana Kostevski, Gordana Stojanović, Violeta Mitić, Bojan Zlatković, Chemical composition of volatiles; antimicrobial, antioxidant and cholinesterase inhibitory activity of *Chaerophyllum aromaticum* L. (Apiaceae) essential oils and extracts. *Chem. Biodivers.*, 14(5), (2017). DOI: 10.1002/cbdv.201600367.
3. **Jelena Stamenković**, Goran Petrović, Gordana Stojanović, Aleksandra Đorđević, Bojan Zlatković, *Chaerophyllum aureum* L. Volatiles: Composition, Antioxidant and Antimicrobial Activity, *Rec. Nat. Prod.*, 10(2), 245-250, (2016). <http://www.acgpubs.org/article/records-of-natural-products/2016/2-march-april/chaerophyllum-aureum-l-composition-antioxidant-and-antimicrobial-activity>

### *Radovi u međunarodnom časopisu, M23:*

1. **Jelena Stamenković**, Aleksandra Đorđević, Gordana Stojanović, Violeta Mitić, Goran Petrović, Phytochemical analysis of volatiles and biological activities of *Chaerophyllum bulbosum* L. essential oils. *J. Serb. Chem. Soc.*, (2020). DOI: 10.2298/JSC201020080S
2. Gordana Stojanović, Jovana Ickovski, Aleksandra Đorđević, Goran Petrović, Katarina Stepić, Ivan Palić, **Jelena Stamenković**, The First Report on Chemical Composition and Antimicrobial Activity of *Artemisia scoparia* Waldst. et Kit. Extracts. *Nat. Prod. Commun.*, 15(3), 1-7 (2020). DOI: 10.1177/1934578X20915034

3. Goran Petrović, **Jelena Stamenković**, Olga Jovanović, Gordana Stojanović, Chemical compositions of the essential oils and headspace volatiles of *Seseli peucedanoides* plant parts. *Nat. Prod. Commun.*, 1(6), (2019). DOI: 10.1177/1934578X19850691
4. Goran Petrović, **Jelena Stamenković**, Violeta Mitić, Gordana Stojanović, Bojan Zlatković, Olga Jovanović, Chemical composition and antioxidant activity of the *Athamanta turbith* ssp. *haynaldii* volatiles. *Nat. Prod. Commun.*, 13(6), 783-785, (2018). DOI: 10.1177/1934578X1801300634
5. Goran Petrović, **Jelena Stamenković**, Gordana Stojanović, Violeta Mitić, Bojan Zlatković, Chemical profile of essential oils and headspace volatiles of *Chaerophyllum hirsutum* from Serbia. *Nat. Prod. Commun.*, 12(9), 1513-1515, (2017). DOI: 10.1177/1934578X1701200932
6. Ivana Kostevski, Goran Petrović, Gordana Stojanović, **Jelena Stamenković**, Bojan Zlatković, Essential Oil Chemical Composition and Headspace Volatiles Profile of *Achillea coarctata* from Serbia, *Nat. Prod. Commun.*, 11(4), 543-545, (2016). DOI: 10.1177/1934578X1601100431
7. **Jelena Stamenković**, Gordana Stojanović, Ivana Radojković, Goran Petrović, Bojan Zlatković, Chemical Composition of the Essential Oil from *Chaerophyllum temulum* (Apiaceae), *Nat. Prod. Commun.*, 10(8), 439-441, (2015). DOI: 10.1177/1934578X1501000832

*Radovi u vodećim naučnim časopisima nacionalnog značaja, M51:*

1. **Jelena Stamenković**, Ivana Radojković, Goran Petrović, Gordana Stojanović, Aleksandra Đorđević, Headspace volatiles of *Chaerophyllum aureum* L., *Facta Universitatis - series: Physics, Chemistry and Technology*, University of Niš, 13(2), 133-140, (2015). DOI: 10.2298/FUPCT1502133S

*Radovi u naučnim časopisima nacionalnog značaja, M53:*

1. Goran Petrović, **Jelena Stamenković**, Gordana Stojanović, Bojan Zlatković, Olga Jovanović, Essential oil analysis of different plant parts of *Geocaryum cynapioides* (Guss.) L. Engstrand, *Biol. Nyssana*, 9(1), 31-35, (2017). DOI: 10.5281/zenodo.1470846
2. Ivana Radojković-Kostevski, Goran Petrović, Gordana Stojanović, **Jelena Stamenković**, Bojan Zlatković, Variations in the headspace volatile profiles of three different *Achillea coarctata* Poir. (Asteraceae) populations. *Biol. Nyssana*, 6(2), 75-80, (2015). <http://journal.pmf.ni.c.rs/bionys/index.php/bionys/article/view/154>



3. **Jelena Stamenković**, Ivana Radojković, Aleksandra Đorđević, Olga Jovanović, Goran Petrović, Gordana Stojanović, Optimization of HPLC method for the isolation of *Hypericum perforatum* L. methanol extract, *Biol. Nyssana*, 4(1-2), 81-85, (2013). <http://journal.pmf.ni.c.rs/bionys/index.php/bionys/article/view/22>

*Radovi u domaćem novopokrenutom naučnom časopisu, M54:*

1. **Jelena Stamenković**, Gordana Stojanović, Volatile Compounds of Homemade Grape Brandy Determined by GC-MS Analysis. *Chemia Naissensis*, 3(1), 107-116, (2020). <https://www.pmf.ni.ac.rs/chemianaissensis/wp-content/uploads/filebase/v3n12020/Stamenkovic%20and%20Stojanovic,%20tekst,%202020.pdf>

*Saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u izvodu, M34:*

1. Vladan Tomić, **Jelena Stamenković**, Sunčica Veljković, Tijana Jovanović, Goran Petrović, Soil influence on the chemical composition of the *Geranium macrorrhizum* L. rhizome essential oil, 50th International Symposium on Essential Oils, 9-12 September 2019, Vienna, Austria, Book of Abstracts, 170.
2. Goran Petrović, **Jelena Stamenković**, Olga Jovanović, Gordana Stojanović, GC/MS profile of *Anthriscus cerefolium* L. hexane and dichloromethane extracts, 13th Symposium on the Flora of Southeastern Serbia and Neighboring Regions, 20-23 June 2019, Stara planina, Serbia, Book of Abstracts, 170.
3. **Jelena Stamenković**, Goran Petrović, Gordana Stojanović, Chemical composition of *Chaerophyllum coloratum* L. headspace volatiles, 13th Symposium on the Flora of Southeastern Serbia and Neighboring Regions, 20-23 June 2019, Stara planina, Serbia, Book of Abstracts, 169.
4. Goran Petrović, **Jelena Stamenković**, Olga Jovanović, Violeta Mitić, Gordana Stojanović, Phytochemical analysis of the *Elaeagnus angustifolia* L. essential oil and headspace volatiles, 25th Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, 19-22 September 2018, Ohrid, Macedonia, Book of Abstracts, 59.
5. **Jelena Stamenković**, Ivana Kostevski, Goran Petrović, Gordana Stojanović, Ivan Palić, Bojan Zlatković, *Chaerophyllum temulum*: Differences between headspace volatile profiles of fresh and air dried plant, 12. Simpozijum o flori jugoistočne Srbije i susednih regiona, 16-19.6.2016, Kopaonik, Book of abstracts, 109.
6. Goran Petrović, Nikola Vukadinović, **Jelena Stamenković**, Ivana Kostevski, Gordana Stojanović, Olga Jovanović, Chemical profile of *Scandix pecten-veneris* L. headspace

- volatiles, 12. Simpozijum o flori jugoistočne Srbije i susednih regiona, 16-19.6.2016, Kopaonik, Book of abstracts, 110.
7. Goran Petrović, Nikola Vukadinović, Olga Jovanović, Bojan Zlatković, **Jelena Stamenković**, Gordana Stojanović, Chemical analysis of *Scandix pecten-veneris* L. hexane extract, 6<sup>th</sup> International Congress of Aromatic and Medicinal Plants CIPAM 2016, 29.5.-1.6.2016, Coimbra, Portugal, Book of Abstracts, 249.
  8. Goran Petrović, Slobodan Milošević, **Jelena Stamenković**, Gordana Stojanović, Snežana Jovanović, Violeta Mitić, Headspace volatiles profile of *Anthemis arvensis* L. from Serbia, 6<sup>th</sup> International Congress of Aromatic and Medicinal Plants CIPAM 2016, 29.5.-1.6.2016, Coimbra, Portugal, Book of Abstracts, 248.
  9. **Jelena Stamenković**, Goran Petrović, Gordana Stojanović, Chemical composition of *Chaerophyllum aureum* L. essential oil and head space volatiles, 45th International Symposium on Essential oils ISEO, 7-10.9.2014, Istanbul, Turska, Natural Volatiles and Essential Oils, Vol 1., Abstracts, 118.
  10. Goran Petrović, Olga Jovanović, Ivana Radojković, **Jelena Stamenković**, Gordana Stojanović, Chemical composition of *Peucedanum cervaria* (Lap.) L. head space volatiles, International conference on natural products utilization ICNPU, 3-6.11.2013, Bansko, Bugarska, Book of abstracts, 200.
  11. **Jelena Stamenković**, Ivana Radojković, Aleksandra Đorđević, Olga Jovanović, Goran Petrović, Ivan Palić, Gordana Stojanović, Optimization of HPLC method for the isolation of *Hypericum perforatum* L. methanol extract, 11. Simpozijum o flori jugoistočne Srbije i susednih regiona, 13-16.6.2013, Vlasinsko jezero, Srbija, Book of abstracts, 81-82.

*Saopštenja sa nacionalnog skupa štampano u izvodu, M64:*

1. **Jelena Stamenković**, Goran Petrović, Gordana Stojanović, Hemijski sastav isparljivih komponenti korena *Chaerophyllum Aureum* L., 51. savetovanje Srpskog hemijskog društva, 5-7.6.2014, Niš, Srbija, Book of Abstracts, 108.
2. Jelena Mladenović, Blaga Radovanović, **Jelena Stamenković**, Determination of Total Phenol Content and Antimicrobial Activity of Tomato (*Lycopersicon lycopersicum* L.) Extract, From Molecules to Functionalised Materials, Skopje, 2011, Book of abstracts, 46.

## **9. PROPRATNA DOKUMENTACIJA**

1. Izjava o autorstvu;
2. Izjava o istovetnosti elektronskog i štampanog oblika doktorske disertacije;
3. Izjava o korišćenju.

## ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

**Хемијска анализа лако испарљивих компоненти, биолошка активност и хемотаксономске карактеристике врста рода *Chaerophyllum* L. (Ariaceae) са подручја Србије**

која је одбрањена на Природно-математичком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао/ла на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 23.03.2021.

Потпис аутора дисертације:

  
(Име, средње слово и презиме)

ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ ОБЛИКА  
ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ

Наслов дисертације Хемијска анализа лако испарљивих компоненти, биолошка  
активност и хемотаксономске карактеристике врста рода *Chaerophyllum* L.  
(Ariaceae) са подручја Србије

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам  
предао/ла за уношење у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, истоветан  
штампаном облику.

У Нишу, 23.03.2021.

Потпис аутора дисертације:

Јован Р. Савић  
(Име, средње слово и презиме)

## ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

**Хемијска анализа лако испарљивих компоненти, биолошка активност и хемотаксономске карактеристике врста рода *Chaetophyllum* L. (Ariaceae) са подручја Србије**

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, 23-03-2021

Потпис аутора дисертације:

  
(Име, средње слово и презиме)