

GDK 160.201:174.7 *Picea abies* (L.) Karst.:892.62

KEMIJSKA ANALIZA TERPENOV IGLIC IN NJIHOVA ZASTOPANOST V VRETENIH PICEA ABIES (L.) KARST.

Vesna TIŠLER*
Claudia DEIGELE**

Izvleček

Avtorici prispevka opisujeta kvalitativno in kvantitativno določanje terpenov s pomočjo plinske kromatografije.

Ekstrahirali sta smrekove iglice in proučevali sestavo njihovega eteričnega olja v odvisnosti od vretena, lege in starosti iglic.

Ključne besede: iglica, vreteno, terpeni, analiza, Picea abies

A CHEMICAL ANALYSIS OF TERPENES FOUND IN NORWAY SPRUCE NEEDLES - *Picea abies* (L.) Karst. AND THEIR CONTENT IN WHORLS

Vesna TIŠLER*
Claudia DEIGELE**

Abstract

The paper concerns qualitative and quantity determination of terpenes by means of gas chromatography. Norway spruce needles were extracted and the chemical composition of their essential oil in correlation with the whorl, the position and age of needles was studied.

Keywords: needle, whorl, terpenes, analysis, Picea abies.

* dr., dipl. ing. kemije, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Ljubljana.

** dr., dipl. biol., Tehnična univerza Muenchen, Inštitut za botaniko, Muenchen, ZR Nemčija.

1 UVOD

Terpeni in njihovi derivati predstavljajo veliko skupino substanc, ki so zelo razširjene v rastlinskem in živalskem svetu. Do sedaj so jih izolirali že prek 4000 (1,2). Značilna je njihova zgradba, ki si jo lahko razložimo s povezavo dveh ali več izoprenskih (2-metil butadien) enot (3,4). Glede na njihovo število delimo terpene na monoterpene (2 enoti), seskviterpene (3 enote), diterpene (4 enote), triterpene (6 enot). Monoterpeni so glavna sestavina eteričnega olja iglavcev in spadajo med najvažnejše sekundarne snovi smreke. Imajo prijeten vonj, zaradi katerega prihaja do medsebojnega vpliva med drevesi in žuželkami (5). Posebej pomembno je fungicidno in insekticidno delovanje *Picea*-monoterpenov. Škodo, ki jo povzročajo insekti, omejujejo tako, da toksično vplivajo na zalego.

Na splošno so monoterpeni hlapne reaktivne substance, ki emitirane iz rastlin reagirajo s kemijskimi snovmi onesnažene atmosfere, pri čemer se kot produkt reakcije velikokrat pojavlja ozon (6,7).

V naši raziskavi nas je zanimalo, kako so monoterpeni iglic razporejeni na različnih višinah smreke. Predpostavljali smo, da razporeditev ni enakomerna in neodvisna od vretena, na katerem je iglica.

2 MATERIAL IN METODA

Odvzem vejic

Izbrali smo 55 let staro smreko, višine 17,5 m in prsne širine 71 cm. Rastla je na Pokljuki na nadmorski višini prek 1200 m, in sicer ob jasi v drugi vrsti zdravega avtohtonega gozda. Na 4. in 5. vretenu je bilo skupno 28 storžev. Drevo je imelo 20 vreten, od katerih je bilo prvih osem dobro olistenih. Iz vsakega drugega vretena smo odvzeli enoletne in dvoletne vejice, in sicer na sončni in senčni strani. Le na dvajsetem vretenu smo jih zaradi neolistenosti odvzeli le na senčni strani. Označene plastične vrečke z vejicami smo položili v hladilno posodo in jih, da ne bi terpeni hlapeli, prekrili s trdnim ogljikovim dioksidom. Ohlajene vzorce smo transportirali v laboratorij.

Priprava iglic

Za kemijsko analizo smo potrebovali iglice, ki jih je bilo potrebno odstraniti z vejic. Nabrane vzorce smo potapljali v tekočem dušiku, pri čemer so iglice odpadle. Spravili smo jih v predhodno označene plastične posodice in jih uskladiščili v hladilnem prostoru pri -80°C .

Ekstrakcija iglic

Najbolj znana in komercialno uporabna je ekstrakcija iglic z vodno paro. V kondenzatu se ločita plast vode nad katero se naberejo eterična olja. Prednost te metode je, da vse težko hlapne komponente ostanejo v ekstrakcijski bučki in ne motijo nadaljnje identifikacije terpenov. Zaradi visoke temperature pa lahko pride do strukturnih sprememb nekaterih labilnih substanc, kar vodi do netočnega rezultata(3).

V našem primeru smo izbrali kot ekstrakcijsko sredstvo pentan. To je šibko polarno organsko topilo, ki izloča terpene pri nizki temperaturi, vendar je njegova slabost v tem, da ekstrahira tudi slabo hlapne snovi, ki ne spadajo med monoterpene in motijo nadaljnjo analizo. Da bi se temu problemu izognili, smo vgradili v plinski kromatograf, ki je služil za identifikacijo substanc, stekleno predkolono, v kateri so se zadržale nehlapne snovi in tako niso ovirale kromatografske določitve.

Za ekstrakcijo smo zatehtali 1 g iglic in jih zdrobili v teflonskem valju disintegratorja Braun Ag. Dobljeni prah smo prelili s 15 ml pentana, ki smo mu dodali 5 ml mešanice internih standardov δ -2-karena in tridekana. Obeh internih standardov v smrekovih iglicah ni, imata pa podobne fizikalne in kemijske lastnosti kot ekstrahirani terpeni. δ -2-karen smo uporabili za standardiziranje lahkih ogljikovodikov, tridekan pa za standardiziranje težje hlapnih substituiranih monoterpenov. Nato smo zmes prek noči stresali na stresalniku pri temperaturi 7°C. V nadaljevanju smo cca 5 ml pentana oddestilirali preko Vigreux kolone iz oddekanirane raztopine. Tako smo dosegli večjo koncentracijo terpenov v vzorcu, kar je bilo potrebno za kromatografsko analizo. Njihova prenizka koncentracija bi preprečevala natančno kvantitativno določitev. Pri koncentriranju terpeni niso izhajali, saj so njihova vrelišča v primerjavi z vreliščem pentana, ki znaša 36,5°C, bistveno višja.

Tako pripravljene ekstrakte smo v označenih plastičnih posodicah shranjevali pri temperaturi -80°C. Pri delu smo uporabljali izredno čiste kemikalije. Kljub temu, da smo imeli na razpolago pentan z oznako p. a. smo ga zaradi morebitne nečistoče v laboratoriju prek Vigreux kolone ponovno predestilirali.

Kromatografska analiza (GC)

Uporabljali smo plinski kromatograf DANI 6500 z vgrajenim PTV (programmed thermal vaporiser) injekcijskim sistemom in plamensko-ionizacijskim FID detektorjem. S kromatografom je bil povezan integrator SHIMADZU Chromopac C-R3A. Za kromatografsko ločitev terpenov smo uporabili dve različni kapilarni kvarčni koloni RSL300 oziroma DB17 in RSL200 firme Alltech dolžine 25 m, premera 0,25 mm.

Polnjeni sta bili s polidifenilmetilsiloksanom različne polarnosti. Kot nosilni plin je služil helij s pretokom skozi kolono 2 ml/min.

Zgorevalni plin je bila zmes kisika in vodika, pomožni plin je bil dušik. Tlaki posameznih plinov so znašali od 0,8 bara do 1 bara.

Za določanje terpenov smo izdelali temperaturni program:

temperatura	Čas
28°C	0,5 min
zviševanje temperature po 30°/min do 80°C in vzdrževanje te temperature	4,0 min
zviševanje temperature po 8°C/min do 250°C in vzdrževanje te temperature	15,5 min
	20,0 min

Po injiciranju 1 μ l vzorca smo PTV predkolono v 6 sekundah segreli na 250°C in s tem omogočili hiter prehod terpenov v kromatografsko kolono. Detektor smo v tem času ogreli na 280°C.

Izračun količine terpenov v vzorcu je bil naslednji:

$$M_T = \frac{F_T \times G_{ST}}{F_{ST}} \times S_{KF} / \text{zatehta (g)}$$

M_T ... količina terpena v g svežih iglic

F_T ... površina odklona terpena

F_{ST} ... površina odklona standarda

G_{ST} ... zatehta standarda

S_{KF} ... korekturni faktor

$$S_{FK} = \frac{G_T \times F_{ST}}{F_T \times G_{ST}} \quad G_T \dots \text{zatehta čistega terpena}$$

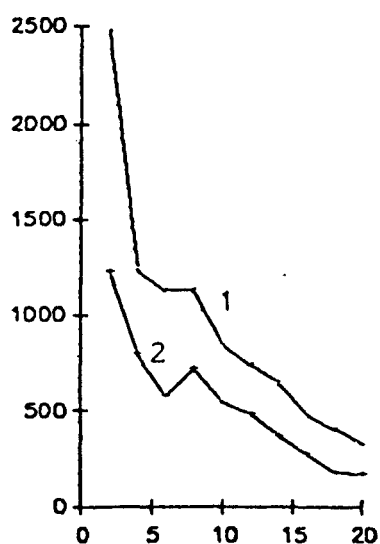
3 REZULTATI

V preglednicah 1 in 2 so prikazane absolutne in relativne količine 20 monoterpenov in seskviterpenov z 10 proučevanih vreten. Oznaki 1 in 2 pomenita sončno oz. senčno stran drevesa. Obenem so podani rezultati analiz enoletnih in dvoletnih iglic.

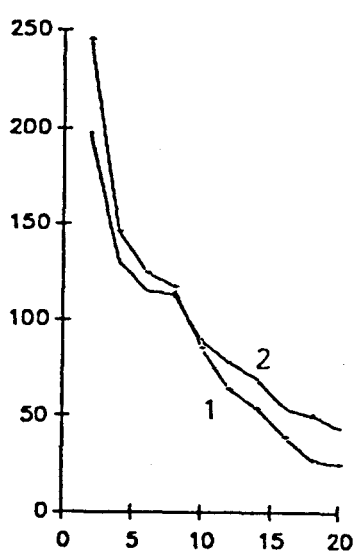
Kot vidimo, se kot glavne komponente tvorijo kamfen, α -pinen, mircen, limonen in bornilacetat. Ponavadi je nekatere terpene zaradi njihovih sorodnih lastnosti težko ločiti med seboj in nato identificirati. Nam je to uspelo z uporabo kromatografske kolone DB17, s katero smo separirali limonen in 1,8-cineol kot tudi kafro in borneol.

Z uporabo Wilxonovega preizkusa smo ugotovili, da ni signifikantnih razlik med zastopanostjo terpenov v iglicah s senčne in sončne strani kot tudi ne med rezultati analiz enoletnih in dvoletnih iglic, odvzetih na istem vretenu. Izjeme so α -pinen, β -pinen in neidentificiran seskviterpen (odklon št. 2). Morda je vzrok za podobne rezultate razporeditve terpenov v iglicah s sončne in senčne strani posameznega vretena v tem, da je bil vrh drevesa lepo osvetljen, preostali del pa je bil osenčen zaradi sosednjih smrek, kar pomeni relativno izenačeno osvetlitev celotnega vretena.

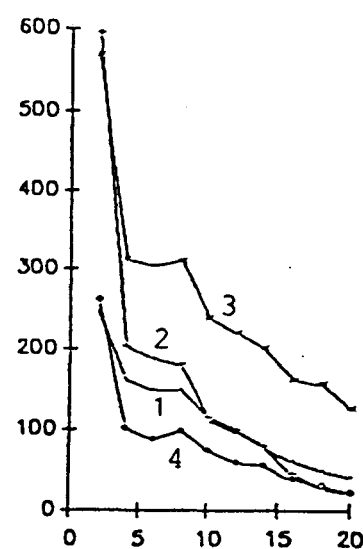
Popolnoma drugačno sliko dobimo, če govorimo o odvisnosti absolutnih vrednosti posameznih terpenov in vsote monoterpenov in seskviterpenov od vretena. Prikazuje nam jo slika 1. Pri izdelavi diagramov smo upoštevali povprečno vrednost štirih meritev iz istega vretena, in sicer iglic s senčne in sončne strani ter enoletnih in dvoletnih.



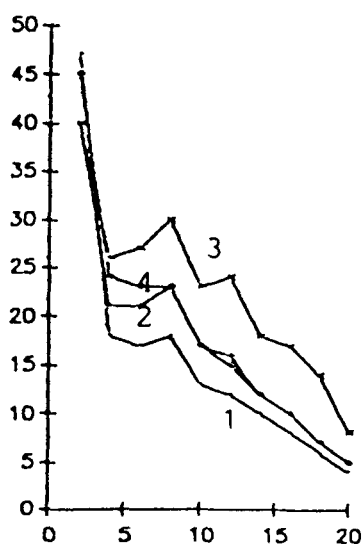
1 - vsota monoterpenov
2 - vsota seskviterpenov



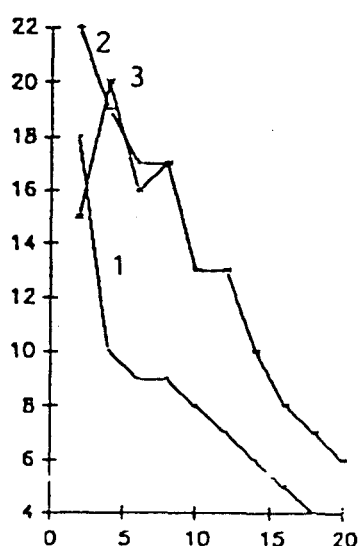
1 - α -pinen
2 - bornilacetat
3 - limonen
4 - 1,8-cineol



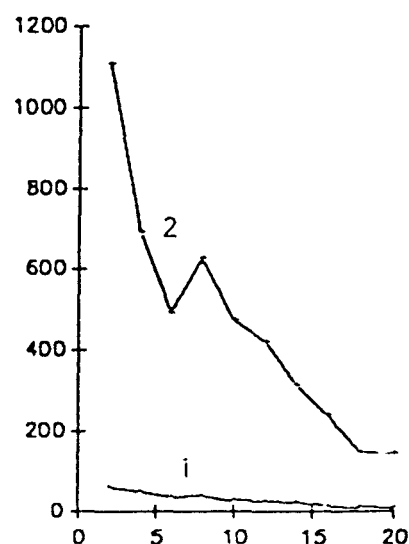
1 - kamfen
2 - mircen



1 - α -terpineol
2 - kafra
3 - borneol
4 - kamfenhidrat



1 - longifolen
2 - τ -kariofilen
3 - α -humulen



1 - odklon št. 1
2 - odklon št. 2

Slika 1 Vsebnost terpenov v iglicah ($\mu\text{g/g}$ svežih iglic, ordinata) v odvisnosti od vretena (abcisa)

Že na prvi pogled opazimo bistveno več terpenov v vrhu drevesa kot v nižjih vretenih. Po vsej verjetnosti je ta pojav povezan z osenčenostjo. Pri večji osvetljenosti lahko natane

več fosinteznih produktov (ATP, NADPH/H⁺), ki se lahko uporabijo pri sintezi terpenov.

Pozornost vzbuja hitro padanje količine terpenov od drugega do četrtega vretena, za kar je možno naslednje tolmačenje:

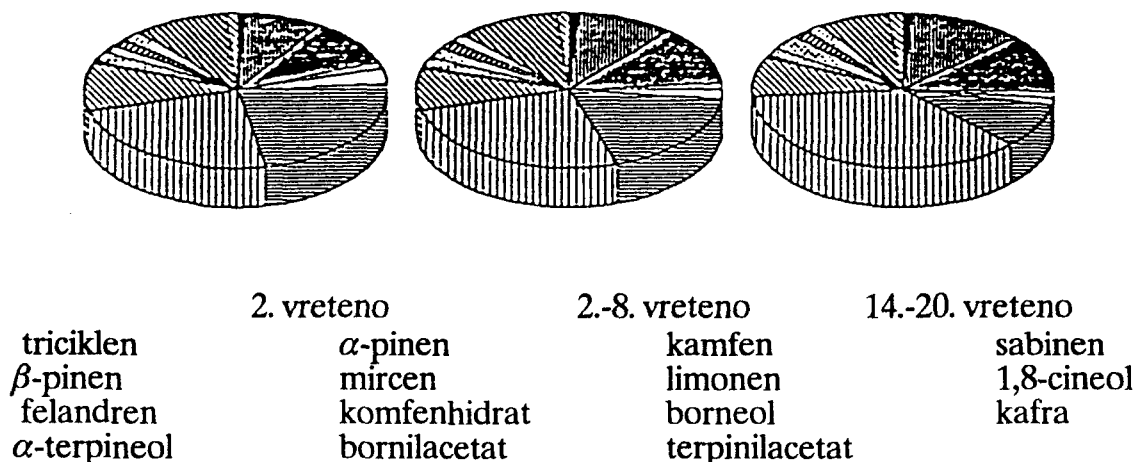
(1) Vpliv osenčenja:

Le do drugega vretena je bila smreka neomejeno osončena. Že pri četrtem vretenu je prihajalo do vpliva drugih dreves, ki so s svojimi vrhovi povzročala osenčenje proučevanega drevesa.

(2) Vpliv položaja:

Pri četrtem vretenu že lahko naletimo na iglice glavnih in stranskih poganjkov. Ker iglice stranskih poganjkov vsebujejo bistveno manj terpenov kot iglice glavnih, morda to dejstvo vpliva na dobljeni rezultat, čeprav se nanj ne smemo v veliki meri opirati. Pojavi, ki so jih zaznali pri klonih, namreč ne veljajo za drevesa, ki rastejo na prostem⁽³⁾. Po nekaterih teorijah bi namreč morale iglice kasnejših poganjkov vsebovati celo več terpenov kot iglice glavnega poganjka, tako da bi se morala količina terpenov zviševati in ne, kot kažejo podatki, zniževati.

Relativne deleže terpenov v odvisnosti od vretena prikazuje slika 2, kjer na prvem diagramu vidimo sestavo monoterpenov drugega vretena. Drugi diagram prikazuje povprečne relativne deleže od drugega do osmega vretena, tretji pa povprečno sestavo štirinajstega, šestnajstega, osemnajstega in dvajsetega vretena.

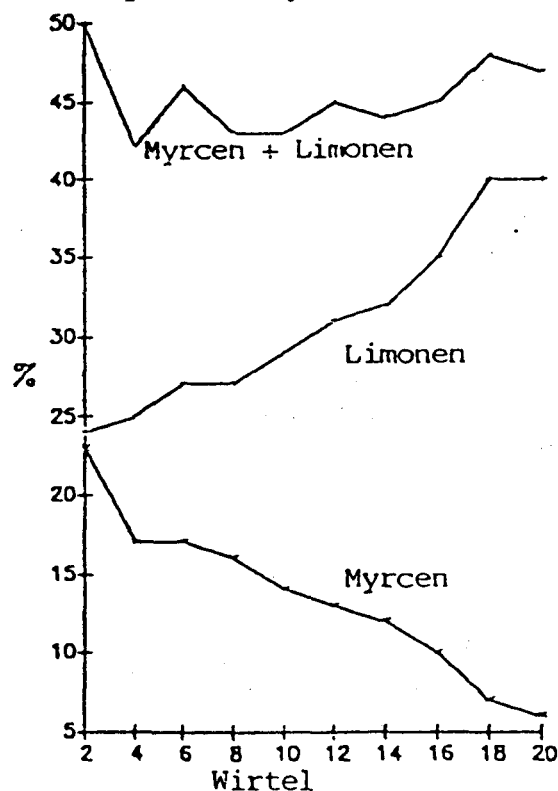


Slika 2 Relativni deleži monoterpenov glede na celotno količino pri različnih vretenih

Kot lahko razberemo iz sl. 2, se, z izjemo limonena in mircena, relativni deleži večine monoterpenov bistveno ne spreminjajo. Z vrha navzdol se nekoliko zveča količina borneola (iz 2,2% na 3,1%) in zmanjša količina bornilacetata (iz 10,7% na 7,7%).

Deleža limonena in mircena se dopolnjujeta, tako da njuna vsota v vseh vretenih znaša ca 45%, pri čemer je delež limonena vedno večji. Slika 3 nam prikazuje, kako je vsota

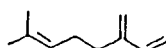
obeh terpenov konstantna in neodvisna od vretena, čeprav se moramo zavedati, da absolutna vrednost obeh komponent z višjim številom vretena upada.



Slika 3 Relativni deleži limonena in mircena od celotne količine monoterpenov v odvisnosti od vretena. Vsaka točka je srednja vrednost štirih meritev (obe strani, dve starosti iglic)

Na drugem vretenu sta deleža limonena in mircena približno enaka, kasneje se delež mircena tako zniža, da je na dvajsetem vretenu šestkrat nižji od deleža limonena.

Če primerjamo formuli mircena in limonena (sl. 4), vidimo, da imamo opravka s povsem različnima strukturama. Prva je odprta veriga, druga monociklični obroč.



mircen



limonen

Slika 4 Strukturni formuli mircena in limonena(3)

Zato lahko domnevamo, da v zgornjem, osončenem delu drevesa nastopa biokemijska sinteza mircena, medtem ko sinteza bolj kompliciranega cikličnega terpena še ni v celoti potekla. Z globino se zmanjšuje delež svetlobe; nastali mircen se lahko pretvori v druge produkte.

Že predhodne raziskave (3) so pokazale, da obstajajo klone smreke z različnimi zastopanostmi terpenov v njihovih iglicah. Tako so klone uvrstili v tri skupine: v prvi vsebujejo iglice veliko mircena (20 - 35%), v drugi skupini večji količini α -pinena (15%) in bornilacetata (20%) in v tretji skupini sorodne deleže bornilacetata (20%), mircena (18%) in limonena (20%). Nekateri klone niso ustrezali nobeni od omenjenih skupin.

Rezultatov raziskav o zastopanosti terpenov v iglicah klonov ponovno ne moremo primerjati z meritvami o zastopanosti terpenov v iglicah odrasle smreke, saj vidimo, da se vsebnost posameznega terpena lahko z oddaljenostjo od vrha drevesa bistveno spremeni.

Na splošno bi za podrobno predstavbo o zastopanosti terpenov v vretenih odraslih smrek potrebovali bistveno več podatkov. Morda bi tudi odrasle smreke, tako kot klone, lahko razdelili na posamezne razrede, v katere bi jih uvrstili glede na zastopanost terpenov v iglicah. Mogoče bi bila možna celo medsebojna povezava.

4 SKLEP

Terpeni so lahko hlapne snovi, ki so v smrekovih iglicah. Iz njih smo jih ekstrahirali pri 7°C s šibko polarnim organskim topilom pentanom. Njihovo kemijsko analizo smo izvršili s plinskim kromatografom in tako identificirali 15 monoterpenov in 5 seskviterpenov. Analizirali smo odraslo smreko s Pokljuke in na enajstih vretenih odvzeli vzorce enoletnih in dvoletnih iglic. Poleg tega smo proučevali iglice s senčne in sončne strani. Opravili smo 440 kromatografskih analiz in prišli do naslednjih ugotovitev:

Od vrha drevesa navzdol se je količina terpenov v smrekovih iglicah zniževala, pri čemer je bilo znižanje med drugim in četrtem vretenom še posebej izrazito. Med sestavo terpenov iglic s sončne in senčne strani nismo opazili bistvenih razlik. Enaka ugotovitev velja za enoletne in dvoletne iglice. Vsota relativnih deležev limonena in mircena je bila v iglicah vseh vreten približno enaka, čeprav se je delež mircena z naraščajočim številom vretena izredno znižal.

Za splošne ugotovitve o zastopanosti terpenov v iglicah odraslih smrek bi bilo potrebno še veliko dodatnega raziskovalnega dela.

Summary

A CHEMICAL ANALYSIS OF TERPENES FOUND IN NORWAY SPRUCE NEEDLES - *Picea abies* (L.) Karst. AND THEIR CONTENT IN WHORLS

Terpenes are volatile substances that are found in Norway spruce needles. Extraction was performed at 7°C with a weak polar organic solvent pentane. Terpenes thus obtained were chemically analyzed with a gas chromatograph, and 15 monoterpenes and 5 sesquiterpenes were identified.

A mature Norway spruce from the Pokljuka region (Slovenia) was used for this purpose. Samples of one-year-old and two-year-old needles were taken from eleven whorls. Also, needles growing on the shady and sunny side were studied. 440 chromatographic analyses were performed. The results of the study can be summed up as follows.

Terpene content was found to be on the decrease from the top of the tree downwards. The decrease from the second and the fourth. No significant difference was noticed between the chemical composition of terpenes found in needles growing on the sunny side and those on the shady side. The same was true of one-year-old and two-year-old needles. The total relative amount of limonene and myrcene was approximately the same in the needles of all whorls. However, the analysis revealed a sharp decrease in myrcene content depending upon an increasing number of whorls. To draw some general conclusions terpene content in the needles of a mature Norway spruce, much more research will be needed.

Opomba:

Prispevek predstavlja del jugoslovansko-zahodnonemškega raziskovalnega projekta z naslovom "Terpene in Nadeln und Zweigen von *Picea abies* (L.) Karst.", ki sta ga sofinancirali Biotehniška fakulteta, oddelek za lesarstvo iz Ljubljane, in Forschungszentrum Julich GmbH v povezavi z Zveznim ministrstvom za raziskave in tehnologijo ZR Nemčije.

REFERENCE

- FENGEL, D.; WEGENER, G., 1989. : Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin, New York, s. 184-192.
- LOHWASSER, K., 1989. Monoterpene in Fichtennadeln: Zeitliche und Umweltbedingte Beeinflussung der Terpenkonzentration. TU Muenchen, s. 1-9.
- MERK, L., 1988. Monoterpene in Nadeln der *Picea abies* (L.) Karst.. Dissertation, Muenchen.
- HACHEY, J. M., SIMARD, S., 1987. Extraction and analysis of the essential oil of the needles and twigs of white spruce *Picea glauca* (Moench) Voss. Journal of Wood Chemistry and Technology, 7, 3, s. 333-341.
- HARBORNE, J. B., 1987. Chemical signals in the ecosystem. Annals of Botany, 60, 4, s. 39-57.
- DIMITRIADES, B., 1981. The role of natural organics in photochemical air pollution. Journal of the Air Pollution Control Association, 33, 3, s. 229-235.
- ATKINSON, R., ASCHIMANN, S. M., WINER, A. M.; PITTS, J. N., 1985. Kinetics and atmospheric implications of gasphase reactions of NO₃ radicals with a series of monoterpenes and related organics at 294 + 2K. Environ. Sci. Technol., 19, s. 159-163.

TABELA 1: Absolutne količine terpenov ($\mu\text{g/g}$ svežih iglic) v smrekovih iglicah v odv
 Stran 1: sončna; stran 2: senčna. Leto 1988, 1989.

vreteno stran leto	2				4				6			
	1		2		1		2		1		2	
	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989
triciklen	25	21	34	21	17	20	14	17	16	17	17	14
α -pinen	217	146	272	154	135	143	122	119	109	126	116	105
kamfen	243	206	332	202	154	195	140	163	139	174	153	137
sabinen	42	23	54	22	16	20	13	16	13	18	15	14
β -pinen	136	21	148	36	51	19	15	13	15	15	19	11
mircen	678	371	953	383	177	258	179	203	151	232	173	199
limonen	589	472	754	459	283	389	229	346	244	387	250	335
1,8-cineol	309	156	402	175	89	127	95	98	70	112	84	86
β -felandren	18	8	22	8	5	7	4	5	4	6	5	5
kafra	51	39	44	25	23	30	14	17	18	23	20	20
borneol	50	41	45	26	29	39	16	20	27	35	23	26
kamfenhidrat	46	38	61	36	22	31	19	24	18	29	22	22
α -terpineol	58	32	72	27	17	26	12	17	14	23	16	17
bornilacetat	200	181	371	228	116	172	129	168	95	147	135	117
terpinilacetat	25	20	43	27	15	20	17	22	12	18	16	16
Σ monoterpenov	2687	1775	3607	1829	1147	1496	1018	1248	945	1362	1064	1124
longifolen	21	13	24	13	10	12	8	10	9	11	8	9
τ -kariofilen	17	23	23	24	16	22	19	20	15	18	17	17
α -humulen	14	22	19	5	21	20	19	19	15	17	16	14
odklon št. 1	49	65	73	62	47	65	39	51	38	45	39	31
odklon št. 2	1067	1070	1312	980	528	1012	518	703	517	671	593	184
Σ seskiviterpenov	1168	1193	1451	1084	622	1131	603	803	594	762	673	255

odvisnosti od vretena.

7				8				10				12				1
1		2		1		2		1		2		1		2		1
1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988
17	16	14	14	14	15	15	18	10	13	12	12	13	12	10	5	6
122	110	110	108	107	109	113	125	81	95	90	91	93	88	77	49	55
169	153	141	142	135	144	148	171	97	130	108	117	123	119	97	54	59
16	15	15	15	13	15	14	16	9	13	11	12	12	11	10	6	6
16	11	17	13	14	10	16	13	9	10	14	10	13	13	9	5	4
181	197	193	226	152	185	173	211	85	138	106	131	126	139	85	56	51
323	353	276	361	250	339	274	376	195	306	201	259	230	287	206	164	158
96	95	90	99	75	129	85	104	56	80	63	103	71	71	62	38	37
5	5	5	5	5	5	5	5	3	4	4	4	4	4	3	2	2
27	24	25	23	19	20	26	28	13	19	17	18	19	17	18	11	10
35	32	30	30	27	29	30	36	19	29	20	24	26	26	26	17	14
26	25	24	24	20	22	23	27	13	20	16	18	18	18	16	10	9
19	18	17	19	15	19	17	21	10	16	13	14	14	14	12	8	7
120	124	106	117	103	117	112	138	69	99	81	90	80	83	57	35	34
14	16	14	16	12	17	13	17	10	14	10	13	12	13	9	7	7
1186	1194	1077	1212	961	1175	1064	1306	679	986	766	916	854	915	697	467	459
10	10	9	10	8	10	8	10	7	10	7	3	3	9	7	5	5
16	19	15	18	14	20	16	20	11	16	11	14	14	17	11	10	8
16	18	15	16	14	19	15	19	11	16	11	13	14	16	11	10	9
39	43	33	39	37	45	36	51	26	39	26	33	30	38	22	18	13
594	652	440	635	486	736	467	823	326	657	363	556	432	570	361	320	225
675	742	512	718	559	830	542	923	331	738	418	624	498	650	412	363	260

14				16				18				20			
1		2		1		2		1		2		1		2	
1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989
6	5	13	9	7	5	7	6	6	7	7	5	-	-	5	3
55	51	102	70	59	47	60	54	52	43	57	46	-	-	48	38
59	51	121	87	65	53	70	59	51	42	63	45	-	-	46	35
6	6	12	8	7	5	7	6	5	4	7	5	-	-	5	4
4	7	56	9	6	4	7	5	5	6	6	4	-	-	4	4
51	53	114	96	36	36	57	54	24	27	29	27	-	-	21	21
158	176	241	235	177	169	152	160	154	150	176	155	-	-	123	130
37	72	68	51	43	33	43	36	30	21	43	29	-	-	26	20
2	.	8	3	2	2	3	2	.	.	2	2	-	-	2	.
10	7	20	13	12	8	12	9	6	4	12	8	-	-	6	4
14	12	26	19	20	15	17	15	13	9	19	14	-	-	10	7
9	8	18	13	10	8	11	9	6	4	10	7	-	-	6	4
7	7	14	11	9	7	9	7	6	4	9	6	-	-	5	4
34	33	83	65	39	33	47	40	28	24	30	25	-	-	27	23
7	6	10	9	8	6	7	6	7	6	7	4	-	-	6	5
459	499	906	698	500	431	509	468	393	351	477	382	-	-	340	302
5	4	9	7	5	4	5	4	4	4	5	4	-	-	4	3
8	3	13	12	3	6	7	7	7	3	3	5	-	-	6	6
9	3	14	11	9	6	9	9	3	8	8	4	-	-	7	6
13	13	32	26	14	11	19	17	12	17	15	7	-	-	9	10
225	252	424	366	232	172	276	233	166	131	197	48	-	-	133	154
260	296	492	422	263	199	316	320	197	218	233	63	-	-	164	179

TABELA 2: Relativne količine terpenov (v % glede na celokupno količino terpenov) v smr
 Stran 1: sončna; stran 2 senčna. Leto 1988, 1989

vreteno stran leto	2				4				6				
	1		2		1		2		1		2		
	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1989
triciklen	0,9	1,2	1,0	1,2	1,4	1,4	1,4	1,3	1,7	1,3	1,6	1,3	1,
α -pinen	8,1	8,2	7,5	8,4	11,3	9,6	12,0	9,6	11,6	9,2	10,9	9,3	10,
kamfen	9,1	11,6	9,2	11,1	13,4	13,0	13,8	13,5	14,9	12,5	14,3	12,3	14,
sabinen	1,6	1,3	1,5	1,2	1,4	1,3	1,3	1,3	1,4	1,3	1,4	1,3	1,
β -pinen	5,1	1,2	4,1	2,0	4,4	1,3	1,5	1,0	1,6	1,1	1,8	1,0	1,
mircen	25,2	20,9	26,5	20,9	15,9	17,1	17,5	16,3	16,0	17,0	16,2	17,7	15,
limonen	21,8	26,6	20,9	25,0	24,7	26,0	22,6	27,9	25,6	29,4	23,6	29,8	27,
1,8-cineol	11,5	8,8	11,1	9,5	7,8	8,5	9,3	7,8	7,6	8,2	7,9	7,6	8,
β -felandren	0,7	0,4	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,
kafra	1,9	2,2	1,2	1,4	2,0	2,0	1,4	1,4	2,0	2,0	1,8	1,8	2,
borneol	1,9	2,3	1,2	1,3	2,5	2,6	1,5	1,6	2,3	2,5	2,2	2,3	3,
kamfenhidrat	1,7	2,1	1,7	2,0	1,9	2,1	1,8	0,9	1,9	2,1	2,1	1,9	2,
α -terpineol	2,2	1,8	2,0	1,5	1,5	1,8	1,2	1,4	1,5	1,7	1,5	1,5	1,
bornilacetat	7,4	10,2	10,3	12,5	10,0	11,4	12,6	13,8	10,1	10,0	12,7	10,4	10,
terpinilacetat	0,9	1,2	1,2	1,5	1,3	1,4	1,7	1,8	1,3	1,3	1,5	1,4	1,
longifolen	1,8	1,1	1,7	1,2	1,6	1,1	1,4	1,2	1,4	1,4	1,2	3,5	1,5
τ -kariofilen	1,5	1,9	1,6	2,2	2,6	1,9	3,1	2,5	2,5	2,4	2,5	6,6	2,4
α -humulen	1,2	1,8	1,3	0,5	3,3	1,8	3,1	2,4	2,6	2,2	2,4	5,6	2,4
odklon št. 1	4,2	5,4	5,0	5,7	7,6	5,7	6,5	6,4	6,5	5,8	5,7	12,2	5,8
odklon št. 2	91,3	89,8	90,4	90,4	84,9	89,5	85,9	87,5	87,0	88,2	88,2	72,1	87,5

/ smrekovih iglicah v odvisnosti od vretena.

7				8				10				12				1
1		2		1		2		1		2		1		2		1
1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988
1,5	1,3	1,3	1,2	1,4	1,3	1,4	1,4	1,5	1,3	1,6	1,3	1,6	1,3	1,4	1,1	1,4
10,3	9,2	10,2	8,9	11,1	9,3	10,6	9,6	12,0	9,6	11,7	10,0	10,3	9,6	11,0	10,5	12,1
14,2	12,8	13,1	11,7	14,0	12,2	13,9	13,1	14,4	13,2	14,1	12,8	14,4	13,0	13,9	11,5	12,9
1,4	1,3	1,4	1,2	1,3	1,2	1,4	1,3	1,4	1,3	1,4	1,3	1,4	1,2	1,4	1,2	1,4
1,4	0,9	1,6	1,1	1,4	0,9	1,5	1,0	1,4	1,1	1,8	1,1	1,6	1,5	1,3	1,1	0,9
15,2	16,5	17,8	18,7	15,9	15,9	16,3	16,1	12,5	14,0	13,8	14,3	14,8	15,1	12,2	12,1	11,1
27,0	29,5	25,7	29,6	26,1	28,9	25,9	28,7	28,5	30,9	26,3	28,1	27,0	31,4	29,5	35,1	34,0
8,1	8,0	8,4	8,1	7,8	10,9	7,9	8,0	7,9	8,2	8,2	11,3	8,3	7,8	8,8	8,1	8,0
0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
2,2	2,0	2,3	1,9	2,0	1,9	2,4	2,1	1,9	1,9	2,2	2,0	2,2	1,9	2,6	2,4	2,2
3,0	2,7	2,8	2,5	2,8	2,5	2,8	2,7	2,9	2,9	2,7	2,6	3,1	2,9	3,7	3,6	3,1
2,2	2,1	2,2	2,0	2,2	1,9	2,1	2,1	2,0	2,1	2,0	2,0	2,1	1,9	2,3	2,0	2,0
1,6	1,5	1,6	1,6	1,5	1,6	1,6	1,6	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6	1,5	1,8	1,6	1,6
10,2	10,4	9,8	9,7	10,7	9,9	10,5	10,6	10,2	10,1	10,7	9,8	9,3	9,0	8,2	7,6	7,4
1,2	1,4	1,3	1,4	1,3	1,2	1,2	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,4	1,4	1,5	1,5
1,5	1,3	1,7	1,4	1,4	1,1	1,5	1,1	1,8	1,3	1,7	1,2	1,5	1,3	1,6	1,4	1,8
2,4	2,5	3,0	2,5	2,6	2,4	2,9	2,2	2,8	2,2	2,7	2,3	2,7	2,6	2,6	2,6	3,2
2,4	2,4	2,9	2,3	2,5	2,3	2,9	2,1	2,9	2,2	2,7	2,2	2,9	2,6	2,6	2,7	3,5
5,8	5,8	5,4	5,4	6,6	5,5	6,6	5,6	6,3	5,2	6,0	5,3	6,1	5,8	5,3	5,1	5,1
87,9	88,0	87,0	88,4	86,9	88,7	86,1	89,0	86,2	89,1	86,9	89,0	86,8	87,7	87,9	88,2	86,4

14				16				18				20			
1		2		1		2		1		2		1		2	
1938	1989	1933	1989	1933	1989	1983	1989	1933	1989	1988	1989	1933	1989	1988	1989
1,4	1,0	1,4	1,3	1,4	1,2	1,4	1,2	1,5	1,9	1,4	1,2	-	-	1,4	1,1
2,1	10,2	11,2	10,0	11,8	10,9	11,7	11,5	13,2	12,4	12,0	12,1	-	-	14,1	12,5
2,9	10,1	13,4	12,5	13,6	12,2	13,8	12,6	12,9	11,9	13,2	11,6	-	-	13,6	11,6
1,4	1,1	1,3	1,2	1,4	1,3	1,4	1,3	1,4	1,1	1,5	1,2	-	-	1,4	1,2
0,9	1,3	6,2	1,3	1,2	1,0	1,4	1,1	1,2	1,7	1,2	1,1	-	-	1,3	1,2
1,1	11,6	12,6	13,8	7,2	8,5	11,3	11,5	6,2	7,6	6,2	7,2	-	-	6,1	7,0
4,0	35,5	26,8	33,4	35,3	39,2	29,8	34,1	39,4	42,7	36,6	40,6	-	-	36,7	43,0
8,0	14,4	7,5	7,4	8,7	7,7	8,5	7,7	7,7	6,0	9,1	7,7	-	-	7,5	6,8
0,4	.	0,8	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	.	.	0,5	0,4	-	-	0,5	.
2,2	1,4	2,2	1,9	2,3	1,9	2,3	2,0	1,5	1,1	2,4	2,0	-	-	1,9	1,3
3,1	2,5	2,8	2,8	4,0	3,4	3,4	3,2	3,2	2,5	4,1	3,7	-	-	2,8	2,6
2,0	1,6	2,0	1,9	2,1	1,9	2,2	2,0	1,6	1,2	2,1	2,0	-	-	1,8	1,4
1,6	1,4	1,5	1,5	1,7	1,5	1,7	1,5	1,4	1,1	1,9	1,5	-	-	1,4	1,3
7,4	6,6	9,2	9,3	7,3	7,6	9,2	8,5	7,1	7,0	6,3	6,6	-	-	7,8	7,5
1,5	1,3	1,1	1,3	1,5	1,3	1,4	1,4	1,7	1,8	1,5	1,1	-	-	1,7	1,5
1,8	1,5	1,9	1,6	2,0	2,0	1,6	1,4	2,1	1,8	2,1	5,2	-	-	2,4	1,8
3,2	2,8	2,7	2,9	3,0	3,2	2,6	2,3	3,6	3,6	3,4	7,6	-	-	3,6	3,1
3,5	2,8	2,8	2,6	3,6	3,1	2,7	2,9	4,1	3,8	3,7	5,6	-	-	4,1	3,2
5,1	6,0	6,5	6,2	5,6	5,6	5,9	5,4	6,1	7,7	6,5	10,6	-	-	5,3	5,7
6,4	86,9	86,1	86,7	85,8	86,1	87,2	88,0	84,1	83,1	84,3	71,0	-	-	84,6	86,2