



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΑΡΜΑΚΟΓΝΩΣΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ  
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

---

ΕΝΔΟΠΛΗΘΥΣΜΙΑΚΗ ΚΑΙ ΔΙΑΠΛΗΘΥΣΜΙΑΚΗ  
ΜΕΛΕΤΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ  
*THYMUS* SECT. *TEUCRIOIDES* JALAS

ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΩΝ ΑΠΟ ΤΟ  
*THYMUS TEUCRIOIDES* BOISS. & SPRUNER  
SUBSP. *CANDILICUS* (BEAUVERD) HARTVIG

ΠΠΑΡΟΚΟΙΛΗ ΔΑΝΑΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΘΗΝΑ 2011



## **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

### **ΤΖΑΚΟΥ ΟΛΓΑ (επιβλέπουσα)**

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Φαρμακευτικής, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

### **ΡΟΥΣΣΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ**

Καθηγητής, Τμήμα Φαρμακευτικής, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

### **ΧΑΡΒΑΛΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ**

Ομότιμη Καθηγήτρια, Τμήμα Φαρμακευτικής, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

## **ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

### **ΚΟΥΛΑΔΗ ΜΑΡΙΑ-ΜΑΡΙΝΑ**

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Φαρμακευτικής, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

### **ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΙΔΗΣ ΘΕΟΦΑΝΗΣ**

Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Βιολογίας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

### **ΡΟΥΣΣΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ**

Καθηγητής, Τμήμα Φαρμακευτικής, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

### **ΣΑΪΤΑΝΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**

Επίκουρος Καθηγητής, Εργαστήριο Οικολογίας και Προστασίας του Περιβάλλοντος, Τμήμα Φυτικής Παραγωγής, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

### **ΣΚΑΛΤΣΟΥΝΗΣ ΑΛΕΞΙΟΣ-ΛΕΑΝΔΡΟΣ**

Καθηγητής, Τμήμα Φαρμακευτικής, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

### **ΤΖΑΚΟΥ ΟΛΓΑ**

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Φαρμακευτικής, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

### **ΧΑΡΒΑΛΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ**

Ομότιμη Καθηγήτρια, Τμήμα Φαρμακευτικής, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράζω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Τζάκου Όλγα, επιβλέπουσα της διδακτορικής διατριβής, για την επιλογή του θέματος και για τη συνεχή επίβλεψη, καθοδήγηση και πολύπλευρη βοήθεια καθόλη την διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής στον Τομέα Φαρμακογνωσίας και Χημείας Φυσικών Προϊόντων του Πανεπιστημίου Αθηνών. Την ευχαριστώ ιδιαίτερα για τις γνώσεις που μου μετέδωσε, την αμέριστη συμπαράσταση, την υπομονή και την κατανόηση της.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή κ. Ρούσση Βασίλειο, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για τις συμβουλές του, τις πολύτιμες γνώσεις που μου προσέφερε και για τις εύστοχες υποδείξεις του.

Ευχαριστώ θερμά την Ομότιμη Καθηγήτρια κ. Χαρβάλα Αικατερίνη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την αποδοχή μου ως υποψήφια διδάκτορα στον Τομέα και για την προθυμία που δέχτηκε να μελετήσει και να κρίνει τη διατριβή.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον εκλιπόντα Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Βάγια Κωνσταντίνο για τις συμβουλές και τις γνώσεις που μου προσέφερε, την άψογη συνεργασία και τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις του.

Ευχαριστώ θερμά τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής που αποτελείται από τους κ. Καθηγητές Κουλάδη Μαρία-Μαρίνα, Κωνσταντινίδη Θεοφάνη, Ρούσση Βασίλειο, Σαϊτάνη Κωνσταντίνο, Σκαλτσούνη Αλέξιο-Λέανδρο, Τζάκου Όλγα και Χαρβάλα Αικατερίνη για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν στην αξιολόγηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Επίσης ευχαριστώ την Λέκτορα κ. Ιωάννου Ευσταθία για την πολύτιμη βοήθειά της, τις συμβουλές, τη συνεργασία, τη συμπαράσταση και τη φιλία της.

Ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή Συστηματικής Βοτανικής κ. Κωνσταντινίδη Θεοφάνη του Τμήματος Βιολογίας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών για τις συλλογές του φυτικού υλικού, τον προσδιορισμό, τις γνώσεις και εύστοχες υποδείξεις του.

Ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Σαϊτάνη Κωνσταντίνο, του Εργαστηρίου Οικολογίας και Προστασίας Περιβάλλοντος του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών για τη πολύτιμη βοήθειά του στη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων, για τη μετάδοση των γνώσεων.

Ευχαριστώ τους Δρ. Μιχαηλάκη Αντώνιο, Δρ. Κολιόπουλο Γεώργιο και τους συνεργάτες τους του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου για την αξιολόγηση της προνυμφοκτόνου και απωθητικής δράσης σε κουνούπια.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Robert Kiss και τους συνεργάτες του (Laboratoire de toxicologie, Faculté de Pharmacie, Université Libre de Bruxelles, Brussels, Belgium), για την αξιολόγηση της κυτταροτοξικής δράσης αριθμού μεταβολιτών.

Ευχαριστώ τη Δρ. Bozin Biljiana (Department of Pharmacy, Faculty of Medicine, University of Novi Sad, Serbia) για την αξιολόγηση της αντιμικροβιακής δράσης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη Δ.Ε.Π. και τους φίλους και συναδέλφους μεταπτυχιακούς φοιτητές του Τομέα Φαρμακογνωσίας για την άψογή τους συνεργασία, τη συναδελφικότητα και το οικείο και φιλικό κλίμα.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου για όλα όσα μου έχει προσφέρει καθώς και για τη συμπαράσταση και κατανόησή της καθόλη τη διάρκεια της διατριβής.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα διάφορα είδη θυμαριού (*Thymus* L.) ήταν γνωστά από την αρχαιότητα και χρησιμοποιούνταν ευρέως υπό διάφορες μορφές στην Αίγυπτο, την Ελλάδα και την Ρώμη. Το γένος *Thymus* L. (ομάδα *Menthae*, υποοικογένεια *Nepetoideae*), ένα από τα οκτώ σημαντικότερα γένη της οικογένειας των *Labiatae*, χωρίζεται σε οκτώ *sectiones*. Η *sectio Teucrioides* περιλαμβάνει τα *Th. leucospermus*, *Th. hartvogii*, καθώς επίσης και το σύνολο των υποειδών του *Th. teucrioides*, τα οποία είναι από τα πιο διακριτά, αλλά ταυτόχρονα και από τα πλέον ποικιλόμορφα μεταξύ των ελληνικών θυμαριών.

Το θέμα της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι αφενός η ενδοπληθυσμιακή και διαπληθυσμιακή μελέτη των *taxa* του *Thymus* *sect. Teucrioides* *Jalas*, καθώς επίσης και η απομόνωση και ταυτοποίηση φυσικών βιοδραστικών ουσιών ενός εκπροσώπου της *sectio*, του υποείδους *Thymus teucrioides* *subsp. candilicus*.

Συνολικά συλλέχθησαν 22 πληθυσμοί, από 3 έως 6 άτομα αναλόγως της αφθονίας των ατόμων που απάρτιζαν τον πληθυσμό, ειδών και υποειδών και πιθανών υβριδίων του *Thymus* *sectio Teucrioides* από όλη την περιοχή εξάπλωσής της *sectio Teucrioides* στην Ελλάδα. Μετά από απόσταξη των αιθερίων ελαίων μελετήθηκε η χημική σύστασή τους με αέρια χρωματογραφία (GC-FID, GC-MS) και κατόπιν πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων (CA, PCA, ANOVA, Post Hoc Tests - Bonferroni).

Επιπλέον, το εκχύλισμα του υποείδους *Thymus teucrioides* *subsp. candilicus* επεξεργάστηκε με τεχνικές υγρής χρωματογραφίας και απέδωσε σαράντα ένα διαφορετικούς δευτερογενείς μεταβολίτες, η δομική ταυτοποίηση των οποίων, πραγματοποιήθηκε με βάση τα φασματοσκοπικά τους δεδομένα.

Από τους σαράντα ένα δευτερογενείς μεταβολίτες, οι οκτώ αποτελούν νέα φυσικά προϊόντα. Από τους οκτώ αυτούς δευτερογενείς μεταβολίτες, οι επτά είναι πρενυλιωμένα σεσκιτερπένια και έχουν πρωτότυπους ανθρακικούς σκελετούς (10-16) και ο όγδοος ανήκει στην κατηγορία των μονοτερπενίων (6).

Διενεργήθηκαν φαρμακολογικοί έλεγχοι σε αριθμό μεταβολιτών ως προς την κυτταροτοξική δράση έναντι έξι καρκινικών σειρών με αξιολογα αποτελέσματα. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν βιοδοκιμές αντιμικροβιακής δράσης στους μεταβολίτες 10, 12 και 13, τα αιθέρια έλαια και τα φυτικά εκχυλίσματα των *Thymus teucrioides* *subsp. candilicus* και *Th. leucospermus* έναντι των βακτηριακών στελεχών *Streptococcus pneumoniae*, multi resistant *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*,

*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*, *Clostridium perfringens*, *Salmonella enteritidis*, *Micrococcus flavus*, και των μυκήτων *Candida albicans*, *Candida krusei* και *Aspergillus fumigatus*. Τέλος, ελέγχθηκε η προνυμφοκτόνος και απωθητική δράση των ανωτέρω αιθερίων ελαίων και φυτικών εκχυλισμάτων εκπροσώπων της sectio *Teucrioides* στο δίπτερο υγειονομικής σημασίας *Culex pipiens* biotype *molestus* (κοινό κουνούπι), φορέα του ιού του Δυτικού Νείλου, με ενδιαφέροντα αποτελέσματα.



## ABSTRACT

Various species of the genus *Thymus* L. were known since the ancient times and were used extensively in ancient Egypt, Hellas and Rome. The genus *Thymus* L. (tribe *Menthae*, subfamily *Nepetoideae*), one of the eight most important genera of the family *Labiatae*, is divided in eight sections. Section *Teucrioides* comprises of *Th. leucospermus*, *Th. hartvoigii* and the subspecies of the species of *Th. teucrioides*.

The subject of the present PhD thesis is the intra- and interpopulation study of the taxa of *Thymus* sect. *Teucrioides* Jalas, as well as the isolation, structure elucidation and biological evaluation of the secondary metabolites biosynthesized by *Thymus teucrioides* subsp. *candilicus*, a member of section *Teucrioides*.

Twenty-two populations of the species and subspecies of section *Teucrioides* were collected across their distribution range in Hellas. After hydrodistillation, the chemical composition of the essential oils was studied with GC (GC-FID, GC-MS) and the data were subjected to statistical analysis (CA, PCA, ANOVA, Post Hoc Tests - Bonferroni).

In addition, the crude extract of *Thymus teucrioides* subsp. *candilicus* was subjected to chromatographic separations to yield forty-one secondary metabolites that were identified on the basis of their spectroscopic data. Eight out of forty-three metabolites are new natural products. Seven of them are prenyl-sesquiterpenes (**10-16**) and feature novel bicyclic carbon skeletons. The eighth new natural product belongs to the class of monoterpenes (**6**).

The cytotoxic activity for a number of the isolated metabolites was evaluated against six cancer cell lines. Moreover, antimicrobial assays were conducted on metabolites **10**, **12** and **13**, the essential oils and the extracts of *Thymus teucrioides* subsp. *candilicus* and *Th. leucospermus* against the bacteria *Streptococcus pneumoniae*, multi resistant *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*, *Clostridium perfringens*, *Salmonella enteritidis*, *Micrococcus flavus* and the fungi *Candida albicans*, *Candida krusei*, *Aspergillus fumigatus*. Finally, the larvicidal and the repellent activity of the essential oils and the extracts of *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* and *Th. leucospermus* against the mosquito *Culex pipiens* biotype *molestus*, the vector of West Nile Virus, was tested.



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>1.1 <i>Thymus</i> L.</b> .....   | <b>1</b>  |
| 1.1.1 Γενικά .....  | 1         |
| 1.1.2 Βοτανικοί χαρακτήρες του γένους <i>Thymus</i> .....                             | 1         |
| 1.1.3 Είδη της Ελληνικής χλωρίδας .....   | 2         |
| 1.1.4 Ταξινομική της sectio <i>Teucroides</i> (Jalas) .....                           | 4         |
| <b>1.2 Δρογοϊστορία - Δρογοετυμολογία</b> .....                                       | <b>9</b>  |
| <b>1.3 Δρογοθεραπευτική</b> .....   | <b>12</b> |
| 1.3.1 Παραδοσιακή λαϊκή φυτοθεραπευτική .....   | 12        |
| 1.3.2 Φαρμακολογική δράση .....   | 13        |
| 1.3.3 Φαρμακοποιίες - Μονογραφίες .....   | 16        |
| 1.3.4 Άλλες χρήσεις .....   | 18        |
| 1.3.5 Παρενέργειες - τοξικότητα .....   | 19        |
| <b>1.4 Δρογοχημεία</b> .....  | <b>20</b> |
| 1.4.1 Συστατικά αιθερίων ελαίων .....   | 21        |
| 1.4.1.1 Μονοτερπένια και σεσκιτερπένια .....  | 21        |
| 1.4.1.1 Μη-τερπενικές αλειφατικές ενώσεις .....                                       | 22        |
| <b>1.5 Πολυμορφισμός αιθερίων ελαίων</b> .....  | <b>22</b> |
| <b>1.6 Βιοσύνθεση των φαινολικών τερπενίων</b> .....                                  | <b>25</b> |
| <b>1.7 Φλαβονοειδή</b> .....  | <b>26</b> |
| <b>1.8 Φαινολικά οξέα</b> .....   | <b>27</b> |
| <b>2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....   | <b>29</b> |
| <b>2.1 Οργανολογία</b> .....  | <b>29</b> |
| 2.1.1 Φασματογράφος πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) ....                       | 29        |
| 2.1.2 Φασματοσκοπία μάζας .....   | 29        |
| 2.1.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis) .....                                  | 29        |
| 2.1.4 Φασματογράφος Υπερύθρου (IR) .....  | 29        |
| 2.1.5 Πολωσίμετρο .....   | 30        |
| 2.1.6 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HPLC) .....                                   | 30        |
| 2.1.7 Αποστάξεις αιθερίων ελαίων .....  | 30        |
| 2.1.8 Αέριος Χρωματογράφος - Φασματογράφος Μάζας (GC/MS) ...                          | 30        |
| 2.1.9 Αέριος Χρωματογράφος (GC-FID) .....   | 31        |
| <b>2.2 Διαλύτες και χημικά αντιδραστήρια</b> .....                                    | <b>31</b> |
| 2.2.1 Χρωματογραφία επί λεπτής στιβάδας (TLC) .....                                   | 31        |
| 2.2.2 Χρωματογραφία στήλης βαρύτητας .....  | 31        |
| 2.2.3 Χρωματογραφικά αντιδραστήρια .....  | 32        |
| <b>2.3 Συλλογή φυτικού υλικού</b> .....   | <b>34</b> |
| 2.3.1 Συλλογή <i>Th. teucroides</i> subsp. <i>candilicus</i> .....                    | 34        |
| 2.3.2 Συλλογή των ειδών και υποειδών <i>Thymus</i> της ομάδας <i>Teucroides</i> ..... | 34        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>2.4 ρωματογραφικός διαχωρισμός και απομόνωση μεταβολιτών από το φυτό <i>Th. teucrioides</i> subsp. <i>candilicus</i> .....</b>         | <b>37</b>  |
| <b>2.5 Έλεγχος βιολογικής δράσης μεταβολιτών .....</b>  | <b>72</b>  |
| 2.5.1 Έλεγχος κυτταροτοξικής δράσης .....   | 72         |
| 2.5.1.1 Κυτταρικές σειρές .....   | 72         |
| 2.5.1.2 Συνθήκες Καλλιέργειας .....   | 72         |
| 2.5.1.3 Αξιολόγηση Κυτταροτοξικότητας .....   | 72         |
| 2.5.2 Έλεγχος αντιμικροβιακής δράσης .....  | 73         |
| 2.5.2.1 Συνθήκες Καλλιέργειας .....   | 73         |
| 2.5.3 Προνυμφοκτόνος δράση σε κουνούπια .....   | 74         |
| 2.5.4 Βιοδοκιμές Αποθητικότητας σε κουνούπια .....  | 75         |
| 2.5.4.1. Μεθοδολογία .....  | 75         |
| 2.5.4.2 Ανάλυση δεδομένων αποθητικότητας .....  | 76         |
| <b>2.6 Στατιστική ανάλυση .....</b>   | <b>77</b>  |
| 2.6.1 Στατιστικές μέθοδοι .....   | 77         |
| 2.6.2 Στατιστικά προγράμματα .....  | 78         |
| <b>3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>   | <b>79</b>  |
| <b>3.1 Ενδοπληθυσμιακή και διαπληθυσμιακή μελέτη των taxa του <i>Thymus sectio Teucrioides</i> στην Ελλάδα .....</b>                      | <b>79</b>  |
| 3.2.1 <i>Thymus leucospermus</i> .....  | 81         |
| 3.2.2 <i>Thymus hartvigii</i> subsp. <i>macrocalyx</i> και subsp. <i>hartvigii</i> .....  | 88         |
| 3.2.4 <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>candilicus</i> (Beauverd) Hartvig .....   | 95         |
| 3.2.4 <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>teucrioides</i> Hartvig .....   | 107        |
| 3.2.5 <i>Thymus teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>alpinus</i> .....  | 116        |
| 3.2.6 Υποείδη του <i>Th. teucrioides</i> - Στατιστική ανάλυση .....   | 126        |
| 3.2.7 <i>Thymus teucrioides</i> Boiss. & Spruner inter subsp. <i>alpinus</i> Hartvig et subsp. <i>candilicus</i> (Beauverd) Hartvig ..... | 130        |
| 3.2.7 <i>Thymus teucrioides</i> Boiss. & Spruner inter subsp. <i>teucrioides</i> et subsp. <i>candilicus</i> (Beauverd) Hartvig .....     | 135        |
| 3.2.8 <i>Sectio Teucrioides</i> .....   | 137        |
| <b>3.2 Ταυτοποίηση των δευτερογενών μεταβολιτών από το <i>Th. teucrioides</i> subsp. <i>candilicus</i> .....</b>                          | <b>144</b> |
| Μεταβολίτης 1: 4-Υδροξυ-βενζαλδεΐδη .....   | 145        |
| Μεταβολίτης 2: Βανιλίνη .....   | 147        |
| Μεταβολίτης 3: Θυμόλη .....   | 149        |
| Μεταβολίτης 4: Θυμοκινόνη .....   | 151        |
| Μεταβολίτης 5: 6-Υδροξυ-θυμοκινόνη .....  | 153        |
| Μεταβολίτης 6: Θυμοκαντυλικίνη .....  | 156        |
| Μεταβολίτης 7: 3,4,3',4'-Τετρα-υδροξυ-5,5'-δι-ισοπροπολο-2,2'διμεθυλοδιφαινύλιο .....   | 162        |
| Μεταβολίτης 8: β-Μπιζαμπολένιο .....  | 167        |
| Μεταβολίτης 9: Οξειδίο του καρβοφλλενίου .....  | 169        |
| Μεταβολίτης 10: Θυμοπρενόνη .....   | 171        |
| Μεταβολίτης 11: Ισοθυμοπρενόνη .....  | 178        |
| Μεταβολίτης 12: Καντυλικοπρενόνη .....  | 185        |
| Μεταβολίτης 13: Ισοκαντυλικοπρενόνη .....   | 192        |
| Μεταβολίτης 14: <i>epi</i> -Καντυλικοπρενόνη .....  | 199        |
| Μεταβολίτης 15 και Μεταβολίτης 16: 3-Υδροξυ-καντυλικοπρενόνη και 3-Υδροξυ-ισοκαντυλικοπρενόνη .....                                       | 205        |
| Μεταβολίτης 17: Ουρσολικό οξύ .....   | 212        |

|  |            |
|--|------------|
| Μεταβολίτης 18: Μικρομερικό οξύ .....  | 216        |
| Μεταβολίτης 19: Ολεανολικό οξύ .....   | 220        |
| Μεταβολίτης 20: 20(29)-Λουπεν-3-όνη.....   | 223        |
| Μεταβολίτης 21: Εξαϋδροφαρνεσυλοακετόνη.....   | 225        |
| Μεταβολίτης 22: Τριακονταπενταν-2-όνη.....   | 227        |
| Μεταβολίτης 23: Οξικός α-τοκοφερυλεστέρας .....  | 229        |
| Μεταβολίτης 24: Μεθυλεστέρας ελαϊκού οξέος .....   | 231        |
| Μεταβολίτης 25: Μεθυλεστέρας λινολεϊκού οξέος.....   | 233        |
| Μεταβολίτης 26: Μεθυλεστέρας λινολενικού οξέος.....  | 235        |
| Μεταβολίτης 27: Λιγνοκερικός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας.....   | 237        |
| Μεταβολίτης 28: Κηρωτικός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας.....  | 240        |
| Μεταβολίτης 29, 30: Εικοσιδυανοϊκός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας και 15-εικοσιτετρενοϊκός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας ..... | 243        |
| Μεταβολίτης 31: Εικοσιεξανοϊκός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας .....   | 247        |
| Μεταβολίτης 32: Φερουλικός εικοσανυλεστέρας .....  | 250        |
| Μεταβολίτης 33: Φερουλικός εικοσιεξυλεστέρας .....   | 253        |
| Μεταβολίτης 34: Ναριγγενίνη (5,7,4'-διυδροξυφλαβόνη).....  | 256        |
| Μεταβολίτης 35: Γενκβανίνη (7-μεθοξυ-5, 4'-διυδροξυφλαβόνη) .....  | 260        |
| Μεταβολίτης 36: Νεβαντενσίνη (5,7-διυδροξυ-6,8,4'-τριμεθοξυφλαβόνη) .....  | 263        |
| Μεταβολίτης 37: Γαρδενίνη Β ή 5-δεσμεθυλοτανγκερετίνη (5-υδροξυ-6,7,8,4'-τετραμεθοξυφλαβόνη) .....                   | 266        |
| Μεταβολίτης 38: Ξανθομικρόλη (5,4'-διυδροξυ-6,7,8-τριμεθοξυφλαβόνη).....   | 269        |
| Μεταβολίτης 39: 7-Μεθυλο-σουδαχιτίνη (5,4'-διυδροξυ-6,7,8,3'-τετραμεθοξυφλαβόνη) .....                               | 273        |
| Μεταβολίτης 40: 5-Ο-Δεσμεθυλο-νομπλετίνη (5-υδροξυ-6,7,8,3',4'-πενταμεθοξυφλαβόνη).....                              | 276        |
| Μεταβολίτης 41: Σακχαρόση .....  | 279        |
| <b>3.3 Αξιολόγηση της βιολογικής δράσης των δευτερογενών μεταβολιτών/αιθερίων ελαίων/εκχυλισμάτων.....</b>           | <b>282</b> |
| 3.3.1 Αξιολόγηση κυτταροτοξικής δράσης .....   | 283        |
| 3.3.2 Αξιολόγηση αντιμικροβιακής δράσης .....  | 285        |
| 3.3.3 Αξιολόγηση προνυμφοκτόνου δράσης σε κουνούπια .....  | 287        |
| 3.3.4 Αξιολόγηση απωθητικής δράσης σε κουνούπια .....  | 288        |
| <b>4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>   | <b>289</b> |
| <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>  | <b>299</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....</b>   | <b>317</b> |



## 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 *Thymus* L.

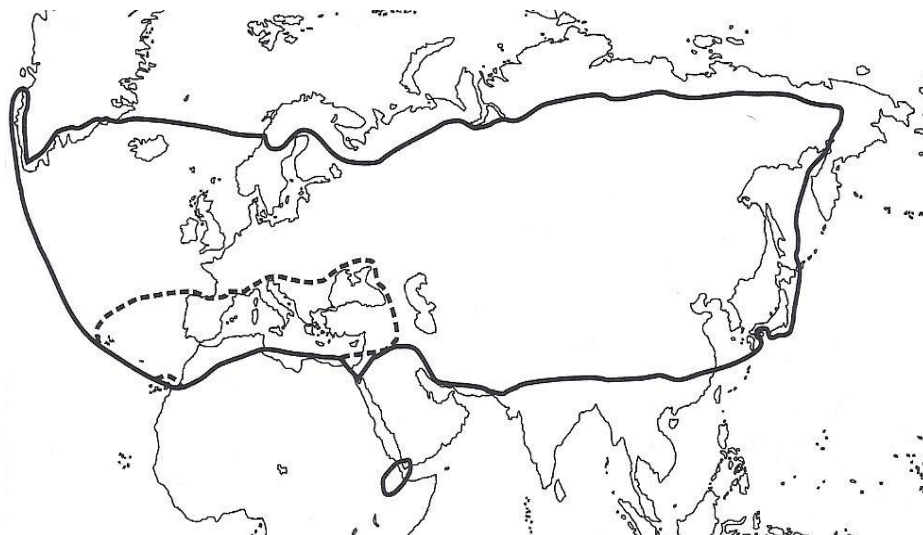
#### 1.1.1 Γενικά

Η οικογένεια των Χειλανθών (Lamiaceae) περιλαμβάνει περίπου 3000-3500 είδη (Cole 1992) από τα οποία το 40% έχουν αρωματικές ιδιότητες (Lawrence 1992). Ένα από τα οκτώ σημαντικότερα γένη της οικογένειας αυτής είναι το γένος *Thymus* L. (ομάδα *Menthae*, υποοικογένεια *Nepetoideae*). Ο Jalas χώρισε το γένος αυτό σε οκτώ sectiones: *Mastichina*, *Micantes*, *Piperella*, *Pseudothymbra*, *Thymus*, *Teucroides*, *Hypodromi* και *Serpyllum* (Morales 1997). Το γένος *Thymus* είναι ένα ταξινομικά δύσκολο γένος (Strid & Kit 1991), το οποίο περιλαμβάνει περί τα 350 είδη παγκοσμίως (Mabberley 1997).

#### 1.1.2 Βοτανικοί χαρακτήρες του γένους *Thymus*

Αρωματικοί, μικροί θάμνοι ή πολυετείς πόες ξυλώδεις τουλάχιστον στη βάση τους, συχνά έρποντες. Φύλλα άμισχα ή με μικρό μίσχο, οδοντωτά ή εν μέρει οδοντωτά, με επίπεδα ή αναδιπλωμένα κράσιπεδα και/ή με παχυνόμενη την περιφέρειά τους, συχνά βλεφαριδωτά προς τη βάση τους. Φύλλα, βράκτια και κάλυκες συχνά με αδενώδεις στίξεις. Σπονδυλώματα με 1-, 2- έως πολλά άνθη που φέρουν βράκτια ή συγκεντρωμένα σε ένα επάκριο κεφάλιο με σαφώς διαφοροποιημένα βράκτια. Κάλυκας κυλινδρικός έως κωδωνοειδής, συνήθως δίχειλο με το ανώτερο χείλος με 3 οδόντες διαφορετικούς από αυτούς του κατώτερου χείλους. Σωλήνας ευθύς, με χνοώδη φάρυγγα. Στεφάνη δίχειλη, μωβ, ροζ ή λευκή με ευθύ σωλήνα. Στήμονες 4, με τα κότταρα των ανθέρων συνήθως παράλληλα (Jalas 1972).

Η μεσογειακή περιοχή μπορεί να θεωρηθεί ως το κέντρο του γένους *Thymus* (Εικ. 1). Είδη από δύο μόνο sectiones βρίσκονται έξω από τη μεσογειακή ζώνη. Τουλάχιστον κάποια taxa του γένους μπορεί να υποθεθεί ότι έχουν την προέλευσή τους στη μεσογειακή ζώνη καθώς τα sect. *Micantes* και *Serpyllum* είναι ήδη παρόντα από το Παλαιόκαινο (Morales 2002).



**Εικ. 1.** Γεωγραφική κατανομή του γένους *Thymus*. Η διακεκομμένη γραμμή περιλαμβάνει όλα τα sectio εκτός από το sect. *Serpyllum* και *Hypodromi* subsect. *Serpyllastrum* (Morales 1997).

### 1.1.3 Είδη της Ελληνικής χλωρίδας

Η Ελληνική χλωρίδα, μία από τις πλουσιότερες στη Μεσόγειο και την Ευρώπη, περιλαμβάνει τα παρακάτω είδη *Thymus* (Jalas 1972, Strid & Kit 1991):

- Th. atticus* Čelak.
- Th. boissieri* Halácsy
- Th. capitatus* L.
- Th. cherlerioides* Vis.
- Th. comptus* Friv.
- Th. degenii* H. Braun
- Th. dolopicus* Form.
- Th. grisebachii* Ronn.
- Th. hartvigii* subsp. *hartvigii* (Hartvig) Morales
- Th. hartvigii* subsp. *macrocalyx* (Hartvig) Morales
- Th. heterotrichus* Griseb.
- Th. holosericeus* Čelak.
- Th. laonicus* Jalas
- Th. leucospermus* Hartvig
- Th. leucotrichus* Halácsy
- Th. longedentatus* Ronn.
- Th. longicaulis* C. Presl
- Th. longicaulis* subsp. *longicaulis*
- Th. longicaulis* subsp. *chaubardii* (Boiss & Heldr.) Jalas
- Th. longicaulis* subsp. *chaubardii* var. *alternatus* Jalas





*Th. longicaulis* subsp. *chaubardii* var. *boeoticus* (H. Braun) Ronniger  
*Th. longicaulis* subsp. *chaubardii* var. *chaubardii*  
*Th. longicaulis* subsp. *chaubardii* var. *ochreus* (Heldr. & Sart.) Baden  
*Th. parnassicus* Halácsy  
*Th. plasonii* Adamov.  
*Th. praecox* Opiz  
*Th. praecox* subsp. *jankae* (Čelak.) Jalas  
*Th. praecox* subsp. *polutrichum* (A. Kerner ex Borbás) Jalas  
*Th. praecox* subsp. *zygiformis* (H. Braun) Jalas  
*Th. pulegoides* L.  
*Th. samius* Ronniger & Rech.  
*Th. sibthorpii* Bentham  
*Th. sipyleus* Boiss. subsp. *sipyleus* var. *sipyleus*  
*Th. stojanovii* Degen  
*Th. striatus* Vahl  
*Th. teucrioides* subsp. *alpinus* Hartvig  
*Th. teucrioides* subsp. *candilicus* (Beauv.) Hartvig  
*Th. teucrioides* subsp. *teucrioides*  
*Th. thracicus* Velen.  
*Th. zygioides* Griseb.

Η ομάδα του *Th. teucrioides* Boiss & Spruner περιλαμβάνει τα πιο διακριτά είδη αλλά ταυτόχρονα και τα πλέον ποικιλόμορφα μεταξύ των ελληνικών θυμαριών. Για πολύ καιρό θεωρείτο μέλος του sect. *Piperella* Willk. μαζί με το ισπανικό *Th. piperella*. Ο Jalas (1971) το ταξινόμησε σε ανεξάρτητη sectio, τη sect. *Teucrioides*. Το σύνολο των ειδών της sect. *Teucrioides* απαντάται από την ανατολική-κεντρική Ελλάδα έως τη νότια Αλβανία, από την επιφάνεια της θάλασσας έως τις υψηλότερες κορυφές των ορέων, σε διάφορα υποστρώματα και πάντα σε ξηρές, με μεγάλη ηλιοφάνεια και καλά αποστραγγιζόμενες περιοχές.

1.1.4 Ταξινομική της *sectio Teucroides* (Jalas)

Ελαφρώς ξυλώδη, πολυετή φυτά. Φύλλα λιγότερο ή περισσότερο σαρκώδη με κράσπεδα συνήθως οδοντωτά και συστραμμένα προς τη βάση, με προεξέχουσες νευρώσεις στην κάτω πλευρά. Ταξιανθία επιμήκης με 5-10 σχετικά απομακρυσμένα σπονδυλώματα, σπάνια με μορφή κεφαλίου, ομάδες εμβόλιμων σπονδυλωμάτων μερικές φορές παρόντες σε έρποντες νεαρούς βλαστούς με βράκτια που ομοιάζουν με φύλλα. Κάλυκας μήκους 4-7,5 mm, καμπανοειδής, δίλοβος κατά το ήμισυ ή λίγο περισσότερο. Ανώτερο χείλος πολύ πλατύ με τριγωνικό οδόντα μήκους και πλάτους 1 mm. Κατώτερο χείλος χωριζόμενο στη βάση του σε βελονοειδείς, βλεφαριδωτούς οδόντες. Σωλήνας κυρτός με 10 νευρώσεις. Στεφάνη μήκους 9-15 mm, με σωλήνα μήκους 7-11 mm, στενό-σωληνοειδή, τριχωτό, χρώματος ιώδους-ρόζ. Κάρυα υποστρόγγυλα διαμέτρου 1-1,2 mm (Hartvig 1987).

Παρακάτω δίνεται η κλειδα αναγνώρισης των ειδών της ομάδας *Th. teucroides*.

1. Φύλλα με τον ίδιο αριθμό κυαθοειδών αδένων με το αιθέριο έλαιο τόσο στην άνω επιφάνεια όσο και στην κάτω. Βλαστός, φύλλα και βράκτια σταδιακά αυξανόμενα σε μέγεθος προς τα πάνω. Ελασμα κατώτερων βρακτίων (2-)2,5-5 φορές μακρύτερο από τους μίσχους. Εξωτερικά βρακτίδια μακρύτερα από τους ποδίσκους των ανθέων. Ωριμα κάρυα χρώματος ανοιχτού καστανού. *Th. leucospermus*

1. Φύλλα χωρίς κυαθοειδείς αδένες με αιθέριο έλαιο στην άνω επιφάνεια ή εάν υπάρχουν είναι λιγότεροι από την κάτω. Βράκτια μικρότερα από τα φύλλα του βλαστού. Έλασμα κατώτερων βρακτίων 1-2(-2.5) φορές το μήκος του μίσχου. Εξωτερικά βρακτίδια κοντύτερα ή μακρύτερα από τους ποδίσκους των ανθών. Ωριμα κάρυα χρώματος σκούρου καφέ έως καστανού-καστανόμαυρου. **2**

2. Συνήθως με μακριούς, κατακείμενους βλαστούς που φέρουν ομάδες σπονδυλωμάτων με λίγα άνθη κατά διαστήματα. Τελικές ταξιανθίες συνήθως σχηματίζουν κεφάλιο, μήκους 0,5-1,5 cm, σπάνια έως 7 cm. Σωλήνας του κάλυκα με τρίχες μήκους μεγαλύτερο των 0,2 mm. Γυρεόσακκοι με μήκος 0,65-0,85 mm.

*Th. hartvigii*

3. Κάλυκας μήκους 4-6 mm και κυαθοειδείς αδένες με αιθέριο έλαιο χρώματος κιτρινωπό έως ερυθρωπό **subsp. hartvigii**

3. Κάλυκας μήκους (6-)6,5-7,5 mm και κυαθοειδείς αδένες με αιθέριο έλαιο άχρωμους **subsp. macrocalyx**

2. Δεν εμφανίζουν ποτέ μακριούς, εξαπλωμένους-κατεκείμενους βλαστούς με ρίζες που φέρουν ομάδες σπονδυλωμάτων. Ταξιανθία επιμήκης μήκους (3-)6-10(-25) cm. Τρίχωση σωληνοειδή κάλυκα μεταβαλλόμενη. Γυρέοσακκοί μήκους 0,55-0,70 mm.

*Th. teucroides*

4. Το μεγαλύτερο μέρος του φυτού καλυμμένο με άφθονες μη αδενώδεις τρίχες μήκους 0,2-0,5 mm. Βρακτίδια συνήθως τόσο μακριά όσο και οι ποδίσκοι.

**subsp. *candilicus***

4. Φυτό με ελάχιστες αδενώδεις και μη αδενώδεις τρίχες μήκους μικρότερου του 0,1 mm, σπάνια δε με κάποιες μακρύτερες μη αδενώδεις τρίχες στην κάτω επιφάνεια των φύλλων και στον σωλήνα του κάλυκα. Βρακτίδια συνήθως με το μισό μήκος των ποδίσκων, σχεδόν οξεία έως σχεδόν αμβλέα

5

5. Ανθοφόροι βλαστοί ανορθούμενοι κάθετα έως καμπυλοειδώς ανορθούμενοι, με 8-10(-14) σπονδυλώματα. Ελάσματα φύλλων βλαστού μήκους 4,5-7 mm

**subsp. *teucroides***

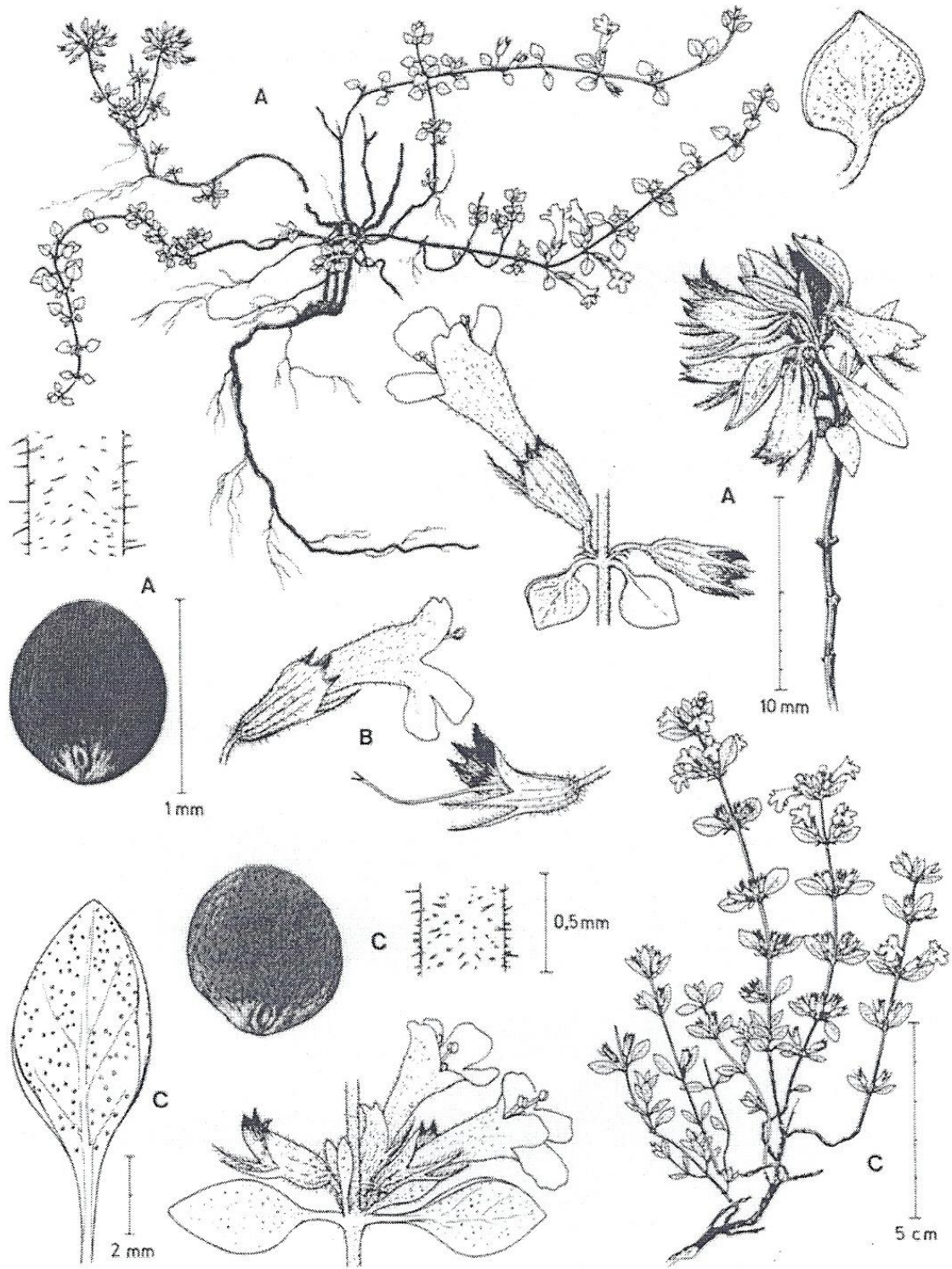
5. Ανθοφόροι βλαστοί κατακείμενοι στο έδαφος με ανορθούμενες άκρες, λιγότερο ή περισσότερο καμπύοι, με 4-7(-10) σπονδυλώματα. Ελάσματα φύλλων βλαστού μήκους 3-5 mm

**subsp. *alpinus***

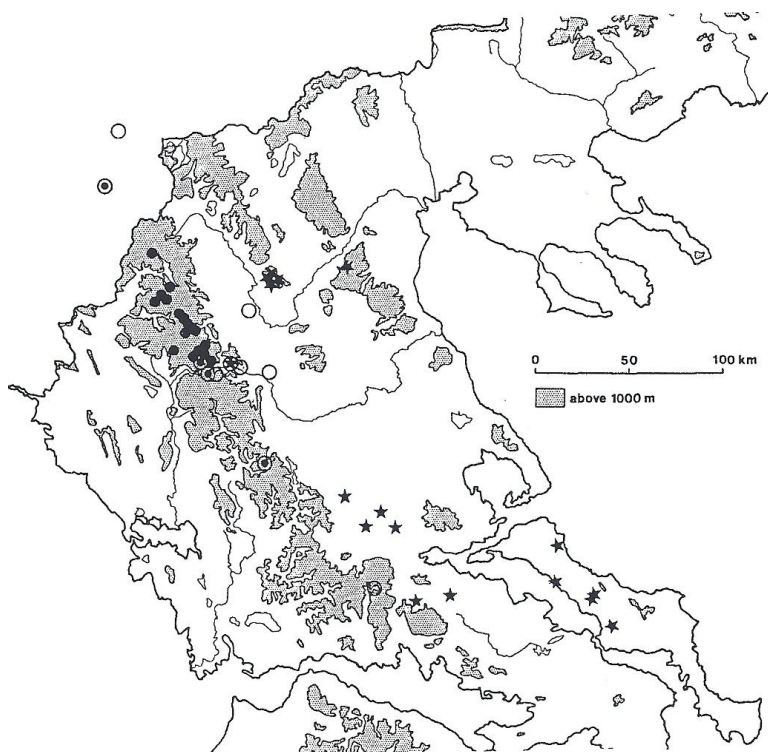
Στις εικόνες 2 και 3 δίνονται οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των ειδών και των υποειδών της sect. *Teucroides*. Στις εικόνες 4 και 5 παρατηρείται η γεωγραφική κατανομή των διαφόρων ειδών και υποειδών, τα οποία μελετήθηκαν ως προς τη χημική σύσταση των αιθερίων ελαίων, για να διαπιστωθεί η χημική τους συνάφεια, έτσι ώστε τα αιθέρια έλαια να αποτελέσουν χημειοταξινομικό δείκτη.



Εικ. 2. A. *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides*, B. *Th. teucrioides* subsp. *alpinus*,  
C. *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* (Hartvig 1987)

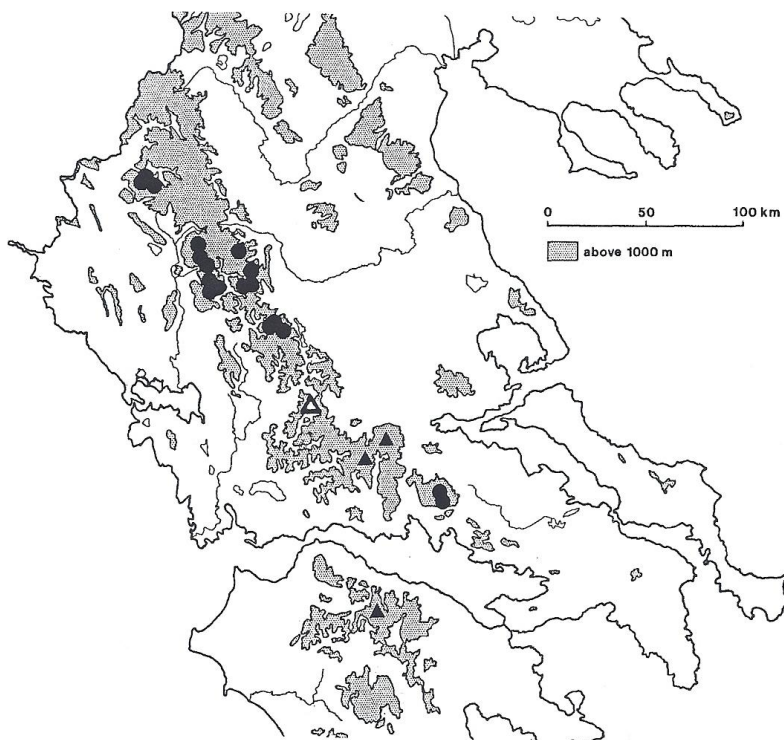


**Εικ. 3.** A. *Th. hartvigii* subsp. *hartvigii*, B. *Th. hartvigii* subsp. *macrocalyx*,  
 C. *Th. leucospermus* (Hartvig 1987)



**Εικ. 4.** Κατανομή των υποειδών του είδους *Th. teucroides* (Hartvig 1987)

○ subsp. *teucroides*, ● subsp. *alpinus*, ★ subsp. *candilicus*, ⊙ υβρίδια μεταξύ subsp. *teucroides* και subsp. *alpinus*, ⊛ υβρίδια μεταξύ subsp. *teucroides* και subsp. *candilicus*



**Εικ. 5.** Κατανομή των υποειδών του *Th. hartvigii* και του *Th. leucospermus* (Hartvig 1987)

▲ *Th. hartvigii* subsp. *hartvigii*, Δ *Th. hartvigii* subsp. *macrocalyx* και ● *Th. leucospermus*

## 1.2 Δρογοϊστορία - Δρογοετυμολογία

Οι χρήσεις του θυμαριού, του *Thymus vulgaris* και άλλων ειδών *Thymus*, είναι ευρέως γνωστές. Μέσα στους αιώνες το θυμάρι από ένα απλό παραδοσιακό βότανο έγινε ένα φάρμακο με αποδεδειγμένες ιδιότητες, που χρησιμοποιείται στη φυτοθεραπευτική.

Η ευρέως διαδεδομένη χρήση του θυμαριού μας γυρίζει πίσω στην αρχαία Αίγυπτο, όπου διάφορα είδη θυμαριού χρησιμοποιούντο για αρωματικές αλοιφές και για την ταρίχευση, καθώς και, όπως μπορεί να υποθέσει κανείς, για ιατρικούς σκοπούς. Οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι το χρησιμοποιούν με τον ίδιο τρόπο. Ήταν γνωστό ότι στην αρχαία Ρώμη το πρόσθεταν σε τυριά και σε αλκοολούχα ροφήματα. Η χρήση του θυμαριού αναφέρεται στα έργα του Πλίνιου (1<sup>ος</sup> αιώνας), του Διοσκουρίδη (1<sup>ος</sup> αιώνας) και του Θεόφραστου (από τον Παράκελσο 1493/94-1541). Ωστόσο, η χρήση του θυμαριού δεν επεκτείνεται πέρα από τις Άλπεις μέχρι τον ενδέκατο αιώνα. Τα πρώτα χρονικά, για τη χρήση του φυτού την περίοδο αυτή, μπορούν να βρεθούν στο «Physika» από την ηγουμένη Hildegard von Bingen (1098-1179) και στα έργα του Albertus Magnus (1193-1280). Μεταγενέστερα έργα σχετικά με βότανα, γράφτηκαν από τον βοτανολόγο Pietro Andrea Matthioli (1505-1577). Η γνώση της παραδοσιακής ιατρικής είναι βασισμένη στα έργα του, στα οποία πρωταναφέρθηκε η ισχύς και η αποτελεσματικότητα του θυμαριού. Από τότε πολλές θεραπευτικές ιδιότητες έχουν αποδοθεί στο θυμάρι (Zaruelo & Crespo 2002).

Η μελιτογόνος ιδιότητα του θυμαριού είναι γνωστή από την αρχαιότητα σύμφωνα με τον Θεόφραστο, ο οποίος αναφέρει: «Καὶ θύμον τὸ μὲν λευκὸν τὸ δὲ μέλαν εὐανθὲς δὲ σφόδρα· περὶ τροπὰς γὰρ ἀνθεῖ θερινάς. Ἀφ' οὗ καὶ ἡ μέλιττα λαμβάνει τὸ μέλι, καὶ τούτῳ φασὶν οἱ μελιττοργοὶ δῆλον εἶναι πότερον εὐμελιτοῦσι ἢ οὐ· καλῶς γὰρ ἀπανθήσαντας εὐμελιτεῖν· βλάπτει δὲ καὶ ἀπόλλυσι τὴν ἄνθησιν ἐὰν ὕδωρ ἐπιγένηται. Σπέρμα δὲ κάρπιμον... τοῦ θύμου οὐκ ἔστι λαβεῖν ἀλλ' ἐν τῷ ἄνθει πως ἀναμείκται· σπείρουσι γὰρ τοῦτο καὶ ἀναβλαστάνει. Ζητοῦσι δὲ καὶ λαμβάνουσιν οἱ ἐξάγειν Ἀθήνησι βουλόμενοι τὸ γένος» (Γεννάδιος 1997).

Κατὰ το Γεννάδιο Θύμος, το κυ. Θρούμπι, Θρούμπη, Θρούμπα, Θρώμπη, Θυμάρι, Μελιτζίνι: φρύγανον ἢ θαμνίσκος κοινότατος πολλαχοῦ τῆς Ἑλλάδος καὶ ἄλλων παραμ. χωρῶν, φρούμενος συνήθως εἰς τραχεῖς καὶ ἀγόνους τόπους, χρησιμοποιούμενος δὲ κατὰ μεγάλα ποσὰ ὡς ἔναυσμα καὶ καύσιμος ὕλη, ἐνιαχοῦ δὲ καὶ πρὸς ἄρτυσιν παντοίων φαγητῶν, ἐλαιῶν, καὶ ἄλλων ἐδωδῆμων· τὸ ἀπόβρεγμα τῶν ἀρωματικοτάτων ἀνθέων καὶ μικροτάτων φύλλων του χρησιμεύει ὡς φάρμακον πρὸς πλῆσιν τῶν τραυμάτων καὶ τῶν ἐξελκώσεων τοῦ δέρματος τῶν κτηνῶν καὶ

τῶν τοῦ στόματος τῶν ἵππων πληγῶν αἱ ὁποῖαι προξενοῦνται ὑπὸ τῶν ἀγάνων τοῦ σανοῦ. Τὸ ἰδιάζον ἔντονον ἄρωμα τοῦ ὑπὸ πολλῶν σήμερον ἐκτιμωμένου καὶ θεωρουμένου ἀρίστου μέλιτος τοῦ Ὑμηττοῦ ὀφείλεται εἰς τὸν Θ. τοῦτον τὸν αὐτόθι πυκνῶς φυόμενον. Ἰδιάζον ἄρωμα ἀποκτᾷ καὶ τὸ γάλα τῶν αἰγοπροβάτων τῶν βοσκόντων εἰς τόπους εἰς τοὺς ὁποίους ὁ Θ. οὗτος ἀπαντᾷ πυκνῶς φυόμενος. Κατὰ τὴν περίοδον τῆς ἀνθήσεώς του αἱ κορυφαὶ του ἀποσταζόμεναι παρέχουσι τὸ θυμέλαιον, χρήσιμον εἰς τὴν μυρεψίαν καὶ τὴν φαρμακοποιίαν (Γεννάδιος 1997).

Στον Διοσκουρίδη το θυμάρι αναφερόταν ὡς *θύμος ο λευκός, ο κεφαλωτός, ο ἐπιθυμῖς, ο θύριος*, ἐνῶ οἱ Ῥωμαῖοι το ονόμαζαν *θύμουμ*, οἱ Αἰγύπτιοι *στέφανον*, οἱ Δάκοι *μίζηλα* καὶ οἱ Θούσκοι *μούτουκα*. Περιγράφεται ὡς “*θαμνίσκιον φρυγανοειδές, φυλλαρίοις στενοῖς καὶ πολλοῖς περιελημμένον, ἔχον ἐπ’ ἄκρου κεφάλια ἄνθους <περίπλεα>, πορφυρίζοντα. Μάλιστα δὲ φύεται ἐν πετρώδεσι καὶ λεπτογείοις τόποις*”. Επιπλέον αναφέρεται ὅτι ἐάν το θυμάρι ληφθεῖ μαζί με αλάτι καὶ ξύδι εἶναι ἰδιαίτερα δραστικό σε φλεγμονές στην κοιλιακὴ χώρα. Το ἀφέψημα το θυμαριού με μέλι δρα ὡς ἀποχρεμπτικό στους ὀρθοπνοϊκούς καὶ ἀσθματικούς, ὡς ἐμμηναγωγό καὶ ὡς ἐκτριωτικό, αὐξάνει τὴν ἀπέκκριση τῶν οὐρῶν καὶ εἶναι ἀποιδηματικό σε πρόσφατα οἰδήματα, ἀντιπηκτικό καὶ θεραπεύει ἀκροχορδόνες. Επίθεμα θυμαριού μαζί με κρασί καὶ πληγοῦρι βοηθᾷ σε ἰσχιαλγία, ἐνῶ ὅταν προστίθεται στο φαγητό εἶναι ἀποτελεσματικό σε ἀνθρώπους με προβλήματα ὄρασης. Χρησιμοποιούμενο ὡς ἀρτυματικό συμβάλλει στην υγεία (Wellmann 1958).

Ὁ Γαληνός πρόσδιδε στο θυμάρι ιδιότητες ἐμμηναγωγές, διουρητικές, καθαρτικές καὶ ἀποχρεμπτικές, ἐνῶ ὁ Αἰτίος συμβούλευε τὴ χορήγηση ψιλοκομμένης σκόνης με ἄδειο στομάχι, στη δοσολογία τῶν 4 δραμιῶν, σε ἀσθενεῖς που υποφέρουν ἀπὸ πόνους στις ἀρθρώσεις. Επιπλέον, το θεωροῦσε χρήσιμο σε περιπτώσεις προσβολῆς ἀπὸ χολέρα, σε διαταραχές στην ουροδόχο κύστη, στην ὑδρωπικία, στην ἰσχυαλγία, στην ποδάγρα, σε πόνους στα πλευρά, στο στήθος καὶ στα μάτια καὶ σε πολλές ἄλλες ἀσθένειες (Benigni et al. 1971).

Το 17<sup>ο</sup> αἰῶνα ὁ βοτανολόγος Nicholas Culpepper ἀνέφερε ὅτι το τσάι καὶ τα ἐκχυλίσματα θυμαριού ἦταν χρήσιμα στη θεραπεία το κοκκύτη, σε περιπτώσεις δύσπνοιας, σε ἀρθρίτιδα καὶ σε ἡπια σταμαχικά ἀλγη. Ὁ Culpepper προτείνει ἡ αλοιφή θυμαριού νὰ χρησιμοποιεῖται γιὰ τὴν ἐξάλειψη ἀποστημάτων καὶ μυρμακροχορδόνων. Το αἰθέριο ἔλαιο το θυμαριού χρησιμοποιεῖτο γιὰ νὰ προκαλεῖ ἐρυθρότητα στο δέρμα καὶ ὡς ἀντερεθιστικός παράγοντας. Αποτελοῦσε μέρος τσιγάρου ἀπὸ βότανα, το ὁποῖο το κάπνιζαν γιὰ νὰ ἀνακουφίσουν τὶς στομαχικὲς ἐνοχλήσεις,



τον πονοκέφαλο και την κόπωση. Με το απόσταγμα του παρασκευάζαν αρώματα και έλαια για ταριχεύσεις πτωμάτων (Blumenthal et al. 2000).

Τόσο πολλές ευεργετικές δράσεις αποδόθηκαν στο θυμάρι που ο Bardeau (1973) αναφέρει για το θυμάρι ότι είναι «ένα απαραίτητο φυτό το οποίο θα πρέπει να καταναλώνεται για τη διατήρηση της υγείας. Επιπλέον, αν κάποιος μπορούσε να αντικαταστήσει ένα φλυτζάνι πρωινού καφέ με ένα έγχυμα θυμαριού, γρήγορα θα εκτιμούσε τα θετικά αποτελέσματα: αναζωογόνηση του πνεύματος, αίσθηση ελαφρότητας στο στομάχι, απουσία πρωινού βήχα, αίσθηση ευφορίας και τόνωσης».

Υπάρχουν διάφορες ερμηνείες όσον αφορά την προέλευση του ονόματος «Thymus». Ο Carnoy (1959) στο λήμμα αναφέρει την ονομασία *thymon* (θύμον) . Ο Θεόφραστος ΗΡ.6.2.3 αναφέρει ότι το «*thym*» (*thymus*) είναι ένα γένος το οποίο έχει πολυάριθμα είδη στην Ελλάδα. Τα φυτά αυτά, τα οποία είναι ιδιαίτερα αρωματικά αναφέρονται ως θύμπρα και θούια από τη ρίζα της λέξης «*dheu*», αποπνέω, αρωματίζω.

Στους Benigni et al. (1971) βρίσκουμε ότι το όνομα *Thymus* χρησιμοποιούσε και ο Βιργίλιος, από το αρχαίο ελληνικό *θύμος*, *θύω* = άρωμα, επομένως φυτό αρωματικό. Αναφέρεται ότι προέρχεται από το αιγυπτιακό *tham*, όνομα ενός φυτικού είδους που χρησιμοποιείτο στην ταρίχευση.

Ορισμένοι πιστεύουν ότι το όνομα του θυμαριού προέρχεται από κάποια ελληνική λέξη που σημαίνει καπνισμός, λόγω του ότι οι Έλληνες το έκαιγαν για να αρωματίσουν το χώρο. Άλλοι πάλι πιστεύουν ότι προέρχεται από την ελληνική λέξη «*θύμος*», η οποία σημαίνει θάρρος, δύναμη. Κατά τη διάρκεια του Μεσαίωνα, το θυμάρι θεωρούταν φυτό που πρόσδιδε θάρρος και δύναμη και για το λόγο αυτό, οι γυναίκες πρόσφεραν στον αγαπημένο τους ιππότη, υφάσματα κεντημένα με κλαδάκια θυμαριού (Blumenthal et al. 2000).

### 1.3 Δρογοθεραπευτική

Συνήθως οι καταγραφές που υπάρχουν για τη λαϊκή θεραπευτική χρήση ειδών *Thymus* αναφέρονται στο είδος *Thymus vulgaris*.

#### 1.3.1 Παραδοσιακή λαϊκή φυτοθεραπευτική

Στους Newall et al. (1996) αναφέρεται ότι το θυμάρι παραδοσιακά χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση των συμπτωμάτων δυσπεψίας, μετεωρισμού, χρόνιας γαστρίτιδας, γαστρικών ελκών, άσθματος, διάρροιας και ενούρησης στα παιδιά, λαρυγγίτιδας, αμυγδαλίτιδας (γαργάρες) και ειδικότερα για κοκκύτη και βρογχίτιδα. Θεωρείται ότι έχει άφυσες, αντισπασμωδικές, αντιβηχικές, αποχρεμπτικές, αντιβακτηριακές, ανθελμινθικές, στυπτικές, διεργετικές των εκκρίσεων.

Οι Leung & Foster (1996) αναφέρουν ότι τόσο αποξηραμένο όσο και νωπό το θυμάρι χρησιμοποιείται στη λαϊκή θεραπευτική ως ανθελμινθικό, αντισπασμωδικό, βρογχοσπασμολυτικό, άφυσο, ηρεμιστικό, εφιδρωτικό, και αποχρεμπτικό, συνήθως με τη μορφή εγχύματος ή βάμματος. Προτείνεται για την αντιμετώπιση οξείας βρογχίτιδας, φαρυγγίτιδας, κοκκύτη, χρόνιας γαστρίτιδας, διάρροιας και σε απώλεια όρεξης. Επίσης εξωτερικά χρησιμοποιείται σε λουτρά για ρευματικά και δερματικά προβλήματα.

Στους Wichtl & Bisset (1994) αναφέρεται στη λαϊκή θεραπευτική ότι λόγω της σπασμολυτικής δράσης του είναι ένα σημαντικό στομαχικό και άφυσο, καθώς και ότι έχει χρησιμοποιηθεί ως διουρητικό, ως απολυμαντικό φάρμακο του ουροποιητικού συστήματος και ως ανθελμινθικό.

Εξωτερικά, τα εγχύματα καθώς και το αιθέριο έλαιο του θυμαριού χρησιμοποιούνται παραδοσιακά για τη θεραπεία τραυμάτων, μωλώπων, μολυσμένων ελκών, αποστημάτων, δερματικών ελκών, διαφόρων ειδών δερματίτιδας και σε ορισμένες περιπτώσεις σε κνησμό. Τα γαλακτώματα είναι χρήσιμα όταν χρησιμοποιούνται με μασάζ σε ρευματικές μορφές πόνου (ισχιαλγία, αρθρίτιδα, οσφυαλγία), ουρική αρθρίτιδα και νευρτικούς πόνους. Όσον αφορά τα τριχοειδή αγγεία, το θυμάρι βελτιώνει τη ροή του αίματος και την οξυγόνωση του τριχωτού της κεφαλής, μειώνει τη σημηγατόρροια, αναπλάθει τριχοειδείς αδένες, βελτιώνει την κατάσταση των μαλλιών, εμποδίζει την τριχόπτωση, και συνεπώς είναι χρήσιμο σε περιπτώσεις αλωπεκίας. Λουτρά με θυμάρι δρουν τονωτικά, και επιπλέον είναι συνεπικουρικά σε θεραπείες αδυνατίσματος.

Η εσωτερική χρήση του θυμαριού είναι σημαντική στην αντιμετώπιση μιας ποικιλίας ασθενειών του αναπνευστικού συστήματος λόγω των αποχρεμπτικών, σπασμολυτικών και αντισηπτικών ιδιοτήτων του, όπως γρίπη, κρυολογήματα, ιγμορίτιδα, οξεία και χρόνια βρογχίτιδα, φυματίωση, στην αντιμετώπιση σπαστικού βήχα (κοκκύτη), και ερεθιστικού σπασμωδικού βήχα (άσθμα). Αποδίδονται στο θυμάρι γενικά διεγερτικές ιδιότητες. Ενεργεί ως τονωτικό του νευρικού συστήματος και χρησιμοποιείται σε ασθενικές καταστάσεις. Είναι επίσης χρήσιμο για την καταπολέμηση της αϋπνίας, άγχους και κατάθλιψης.

Επιπλέον χρησιμοποιείται σε ευρεία ποικιλία γαστρεντερικών προβλημάτων όπως σε δυσπεψία (αργή πέψη), κολικούς, μετεωρισμό, διάρροια, γαστρίτιδα και έλκος στομάχου. Είναι επίσης χρήσιμο στην αντιμετώπιση βακτηριακών και παρασιτικών λοιμωδών νοσημάτων. Στο ουροποιογεννητικό σύστημα εκτιμάται η χρήση του θυμαριού για τη διουρητική, αντισηπτική και εμμηναγωγό δράση του. Στο καρδιαγγειακό σύστημα το θυμάρι βοηθά την κυκλοφορία του αίματος ως υποχοληστεριναιμικός παράγοντας (Zarzuelo & Crespo 2002).

Το αιθέριο έλαιο του θυμαριού, όπως επίσης και τα εκχυλίσματα και τα εγχύματά του, είναι άφουσο, αποχρεμπτικό και έχει αντιμικροβιακές και ανθελμινθικές ιδιότητες, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε θυμόλη και καρβακρόλη, αλλά είναι ιδιαίτερα τοξικό (Blumenthal 2000).

### 1.3.2 Φαρμακολογική δράση

#### *Αντιμικροβιακή-Αντιμυκητιστακή δράση*

Από πολυπληθείς μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε διάφορα είδη *Thymus* έχουν διαπιστωθεί αντιμικροβιακές ιδιότητες σε ευρύ φάσμα βακτηρίων και μυκήτων. Συνήθως τα αιθέρια έλαια που χαρακτηρίζονται από την κυριαρχία φαινολών έχουν αυξημένες αντιμικροβιακές ιδιότητες και συγκεκριμένα πιο δραστικά εμφανίζονται αυτά που ανήκουν στο χημειότυπο της θυμόλης, ακολουθούμενα από αυτά που ανήκουν στο χημειότυπο της καρβακρόλης και της γερανιόλης. Επιπλέον, μη πτητικά συστατικά όπως οι σαπωνίνες και οι ρητίνες έχει βρεθεί ότι έχουν αντιμικροβιακές ιδιότητες (Zarzuelo & Crespo 2002).

Το αιθέριο έλαιο διαφόρων ειδών του γένους *Thymus* έχει αποδειχθεί ότι έχει αντιβακτηριακές (Patáková & Chládek 1974) και αντιμυκητιστακές ιδιότητες (Paster et al. 1995), ιδιαίτερα όταν είναι πλούσιο σε φαινόλες (θυμόλη και καρβακρόλη).

Επιπλέον, το έλαιο του θυμαριού παρεμποδίζει τη βιοσύνθεση της προσταγλανδίνης (Wagner et al. 1986).

Το αιθέριο έλαιο του *Th. vulgaris* έχει δείξει δράση σε μύκητες που προκαλούν αλλοιώσεις στα τρόφιμα, ιδιαίτερα σε είδη *Aspergillus*, σε διάφορους δερματομύκητες καθώς και σε κάποιους φυτοπαθογόνους μύκητες όπως *Rhizoctonia solani*, *Pythium ultimum*, *Fusarium solani*, *Colletotrichum lindemuthianum* (Zambonelli et al. 1996). Επιπλέον και άλλα είδη *Thymus* έχουν δείξει αντιμυκητιασική δράση: τα *Th. zygis*, *Th. hyemalis*, *Th. vulgaris*, *Th. serpylloides* και *Th. baeticus* (*Candida albicans*), το *Th. zygis* (*Botrytis cinerea*) και *Th. serpyllum* (είδη *Penicillium*, *Fusarium* και *Aspergillus*). Οι τερπενικές αλκοόλες όπως και οι αλδεύδες, οι κετόνες και κάποιοι εστέρες βρέθηκε να επιδεικνύουν αυξημένη δράση, ενώ οι υδρογονάνθρακες χαμηλή. Από τις τερπενικές αλκοόλες την υψηλότερη δράση εμφανίζουν αυτές που έχουν υδροξυλομάδα στο τελευταίο άτομο άνθρακα, όπως η γερανιόλη, η νερόλη και η κιτρονελλόλη. Οι μεταβολίτες που έχουν καρβονυλικές ομάδες παρεμποδίζουν τη μυκηλιακή ανάπτυξη, με τις αλδεύδες να είναι δραστικότερες των κετονών (Zarzuelo & Crespo 2002).

#### Σπασμολυτική δράση

Οι σπασμολυτικές ιδιότητες του γένους θεωρούνται ως η κύρια ιδιότητα των παρασκευασμάτων του θυμαριού με αντιπροσωπευτικό είδος το *Th. vulgaris*. Τα αιθέρια έλαια που δεν έχουν φαινολικά συστατικά και είναι φτωχά σε υδρογονάνθρακες είναι λιγότερο δραστικά. Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά δεδομένα οι φαινολικές ουσίες (θυμόλη και καρβακρόλη), καθώς επίσης και οι τερπενικοί υδρογονάνθρακες (μυρκένιο και καρυοφυλλένιο) παρουσιάζουν υψηλότερο σπασμολυτικό δυναμικό. Παράλληλα με τα αιθέρια έλαια παρεμφερείς σπασμολυτικές ιδιότητες εμφανίζουν και τα εκχυλίσματα, στα οποία η δράση οφείλεται στα флаβονοειδή. Αυξημένη δραστικότητα οφείλεται στη μεθυλίωση των υδροξυομάδων των флаβονών (Zarzuelo & Crespo 2002).

Οι σπασμολυτικές και αντιβηχικές ιδιότητες εκχυλισμάτων θυμαριού αποδίδονται στην παρουσία πολυμεθόξυ-φλαβονών (θυμονίνη, σιρσιλινεόλη και 8-μεθόξυ-σιρσιλινεόλη) από *in vitro* πειραματικά δεδομένα σε τραχείες ινδικών χοιριδίων. Οι μελέτες αυτές αποδεικνύουν ότι οι флаβόνες και τα εκχυλίσματα του θυμαριού παρεμποδίζουν αντιδράσεις σε ανταγωνιστές εξειδικευμένων υποδοχέων όπως η ακετυλοχολίνη η ισταμίνη και η L-νορεπινεφρίνη καθώς επίσης και μη εξειδικευμένων υποδοχέων όπως το BaCl<sub>2</sub> (Stahl-Biskup 2002a).

Πειραματικά αποτελέσματα των Gordonoff και Merz δείχνουν ότι το αιθέριο έλαιο του θυμαριού έχει διεργετική εκκριτική δράση. Η δράση αυτή έχει αναφερθεί και από εκχύλισμα *Th. vulgaris* που περιείχε σαπωνίνες (Stahl-Biskup 2002a).

#### Αντιοξειδωτική δράση

Τόσο τα αιθέρια έλαια όσο και τα φλαβονοειδή του γένους *Thymus* είναι ισχυροί αντιοξειδωτικοί παράγοντες. Έχει αναφερθεί ότι η καρβακρόλη, η θυμόλη και η π-κυμεν-2,3-διόλη, συστατικά του αιθερίου ελαίου του θυμαριού, έχουν δείξει αντιοξειδωτική δράση. Η π-κυμεν-2,3-διόλη βρέθηκε να είναι η πλέον δραστική των φαινολών του θυμαριού, δραστικότερη και της α-τοκοφερόλης (Zarzuelo & Crespo 2002).

Τα φλαβονοειδή απαντώνται σε αφθονία σε διάφορα είδη *Thymus* και είναι ισχυρά αντιοξειδωτικά υπεύθυνα για πολλές από τις ευεργετικές δράσεις τους. Η βάση της αντιοξειδωτικής δράσης έγκειται στην ιδιότητα των φλαβονοειδών να δρουν ως ηλεκτρονιοδότες. Φλαβονοειδή με αντιοξειδωτική δράση όπως η λουτεολίνη και η κερκετίνη έχουν απομονωθεί από διάφορα είδη *Thymus* και έχουν επιδείξει ισχυρή δράση τόσο *in vivo* όσο και *in vitro* (Zarzuelo & Crespo 2002). Από τα φύλλα του *Th. vulgaris* απομονώθηκαν δύο μεταβολίτες, το 3,4,3',4'-τετρα-υδροξύ-5,5'-δι-ισοπροπυλ-2,2'-διμεθυλδιφαινύλιο και το φλαβονοειδές εριοδικτυόλη, τα οποία εμφάνισαν αξιοσημείωτη αντιοξειδωτική δράση σε διάφορα βιολογικά συστήματα (Haraguchi et al. 1996).

#### Αντιπαρασιτική- Εντομοκτόνος δράση

Εκχύλισμα του *Th. vulgaris* εμφάνισε αντιπαρασιτικές ιδιότητες εναντίων του *Leishmania mexicana*, λόγω της παρεμπόδισης της πολυμεράσης του μιτοχονδριακού DNA, κυρίως λόγω της θυμόλης που περιείχε. Αιθέριο έλαιο του *Th. vulgaris* παρουσίασε δραστικότητα σε διάφορους νηματώδεις (Zarzuelo & Crespo 2002). Σε *in vitro* πειράματα η θυμόλη και η ευγενόλη θανάτωσαν σχεδόν το 100% του ακάρεως *Psoroptes cuniculi* υποδεικνύοντας ότι οι φαινόλες μπορεί να ενισχύσουν την ακαρεοκτόνο δράση των τερπενίων (Perrucci & Macchioni 1995).

Αιθέριο έλαιο του *Th. vulgaris* και του *Th. serpyllum* είναι δραστικά σε ένα κολεόπτερο, το *Acanthoscelides obtectus*, το οποίο προσβάλλει τα φασόλια τόσο στον αγρό όσο και κατά την αποθήκευση. Τα αιθέρια έλαια αυτά έχουν τοξική επίδραση στα ακμαία, αλλά παρεμποδίζουν και την αναπαραγωγή μέσω ωοκτόνων και

λαρβοκτόνων επιδράσεων (Regnaultroger & Hamraoui 1994). Η εντομοκτόνος δράση εμφανίζεται επίσης και σε άλλα συστατικά όπως σε μη πτητικές φαινόλες, μη πρωτεϊνικά αμινοξέα και φλαβονοειδή (Regnaultroger & Hamraoui 1995). Τέλος, έχει αναφερθεί δράση του ελαίου του *Th. vulgaris* έναντι του ακάρεως *Tetranychus urticae*, ένα πολύ σημαντικό εχθρό πολλών καλλιεργειών (Zarzuelo & Crespo 2002).

### 1.3.3 Φαρμακοποιίες - Μονογραφίες

Στη παραδοσιακή ιατρική το θυμάρι χρησιμοποιείται για πολλούς αιώνες. Στο παρελθόν τα φυτά συλλέγονταν από φυσικές θέσεις και δεν υπήρχε η έννοια του ποιοτικού ελέγχου. Σήμερα στη σύγχρονη φυτοθεραπευτική υπάρχουν αυξημένες απαιτήσεις σχετικά με την ασφάλεια των φαρμάκων. Από πολύ νωρίς το *Th. vulgaris* L. απαντάται σε διάφορες φαρμακοποιίες (Martindale, Newall et al. 1996, European Pharmacopoeia 6.0). Το θυμάρι συμπεριλαμβάνεται στις μονογραφίες του WHO (1999), της Commission E (2000), της ESCOP (2005), της EMEA (2009), καθώς επίσης και στην Ευρωπαϊκή Φαρμακοποιία αντανακλώντας τη σημαντική θέση του θυμαριού σε σχέση με άλλα φάρμακα φυτικής προέλευσης. Στην έκτη έκδοση της Ευρωπαϊκής Φαρμακοποιίας περιλαμβάνονται δύο μονογραφίες, το *Thymi herba (Thymus vulgaris - Thymus zygis)* και *Thymi aetheroleum (Thymus vulgaris - Thymus zygis)*. Μεταξύ των μονογραφιών της Commission E το θυμάρι εμφανίζεται σε δύο θετικές μονογραφίες: *Thymi herba (Thymus vulgaris)* και *Serpylli herba (T. serpyllum)*. Το θυμάρι χρησιμοποιείται στην αντιμετώπιση των συμπτωμάτων της βρογχίτιδας και του κοκκύτη, καθώς και σε κατάρρου του ανώτερου αναπνευστικού συστήματος (Blumenthal et al. 2000, ESCOP 2005). Στην μονογραφία της EMEA 2009 στις ενδείξεις αναφέρεται ως αποχρεμπτικό σε περίπτωση βήχα που σχετίζεται με κρυολόγημα και για την ανακούφιση συμπτωμάτων σε περιπτώσεις βήχα και κρυολογήματος. Επιπλέον χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της πέψης, καθώς και στην αντιμετώπιση της στοματίτιδας και της δυσσομίας του στόματος (ESCOP 2005, Blumenthal et al. 2000).

Το θυμάρι θεωρείται ότι έχει άφουσο, αντισπασμωδική, αντιβηχική, αποχρεμπτική, διεγερτική της έκκρισης, βακτηριοκτόνο, ανθελμινθική και στυπτική ιδιότητα. Παραδοσιακά έχει χρησιμοποιηθεί σε δυσπεψία, χρόνια γαστρίτιδα, άσθμα, διάρροια σε παιδιά, ενούρηση σε παιδιά, λαρυγγίτιδα, αμυγδαλίτιδα (σε γαργάρες) και ιδιαίτερα σε κοκκύτη και βρογχίτιδα (Newall et al. 1996).

Οι κύριες φαρμακολογικές δράσεις του θυμαριού, οι οποίες στηρίζονται σε κλινικές μελέτες με ζώα, είναι: αντιβηχικές, βλεννολυτικές και αντισπασμωδικές. Οι

ιδιότητες αυτές έχουν συσχετιστεί με τα αιθέρια έλαια και τα φλαβονοειδή. Το αιθέριο έλαιο του θυμαριού μετά από χορήγηση από του στόματος ή ενδομυϊκά σε κονίκλους και ενδοφλέβια σε γαλές, προκαλεί υπόταση και διέγερση του αναπνευστικού (Leung & Foster 1996, Newall et al. 1996). Επιπρόσθετα το εκχύλισμα του θυμαριού έχει αναφερθεί ότι παρουσιάζει αναλγητικές και αντιπυρετικές ιδιότητες (Newall et al. 1996). Το είδος *Th. vulgaris* έχει δειχθεί σε αρουραίους ότι αναστέλλει τη δράση της θυρεοειδοτρόπου ορμόνης (Newall et al. 1996). Η *in vitro* αντιοπασμωδική δράση του θυμαριού έχει συσχετισθεί με τα περιεχόμενα στο αιθέριο έλαιο φαινολικά παράγωγα, καθώς και με τα περιεχόμενα φλαβονοειδή.

### Δοσολογία - Χορήγηση *Thymi herba*

#### *EMEA monographs*

Από του στόματος: 4-5 σγ, 3-5 φορές ημερησίως. Η χρήση σε παιδιά και έφηβους κάτω των 18 χρονών δεν συνιστάται.

Τοπική χρήση (ενήλικες): σε μορφές ημιστερεές σε συγκέντρωση μέχρι 10%, εφαρμογή μέχρι 3 φορές την ημέρα.

Σε λουτρό: 0,007-0,025 g/L (ενήλικες, έφηβοι), 0,0035-0,017 g/L(παιδιά 6-12 χρονών).

Ένα λουτρό κάθε ημέρα ή κάθε δεύτερη ημέρα, διάρκειας 10-20 min.

#### *ESCOP monographs*

##### Εσωτερική χρήση

Δρόγη (ενήλικες και παιδιά μεγαλύτερα τους ενός έτους): 1-2 g ξηρής δρόγης ή ισοδύναμη ποσότητα νωπής, ως έγχυμα μερικές φορές την ημέρα. Για παιδιά μέχρι ενός έτους: 0,5-1 g. Ρωώδες εκχύλισμα. Βάμμα (1:10, 70% αιθανόλη): 40 σγ. μέχρι τρεις φορές την ημέρα.

Δόση για τοπική χρήση: 5% έγχυμα για γαργαρισμούς ή στοματικές πλύσεις.

#### *Commission E*

1-2 g δρόγης για ένα φλυτζάνι τείου, μερικές φορές την ημέρα, όποτε χρειάζεται.

1-2 g ρωώδες εκχύλισμα, 1-3 φορές την ημέρα.

5% έγχυμα σε κομπρέσες.

Τμήματα του φυτού, σκόνη, υγρό ή ξηρό εκχύλισμα για έγχυμα και άλλα γαληνικά παρασκευάσματα.

*WHO monographs*

Αποξηραμένη δρόγη για εγχύματα, εκχυλίσματα και βάμματα. Δοσολογία ομοίως όπως προηγουμένως.

*Herbal Medicines (Newall et al. 1996)*

Ξηρή δρόγη: 1-4 g ή σε έγχυμα 3 φορές ημερησίως.

Ρώδες εκχύλισμα: 0,6-4,0 ml

Ελιξήριο Thyme: 4-8 ml

Βάμμα (1:5 σε 45% αλκοόλης) 2-6 ml 3 φορές ημερησίως.

#### 1.3.4 Άλλες χρήσεις

Το θυμάρι, λόγω των αντιμικροβιακών και των αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων του, καθίσταται κατάλληλο ως συντηρητικό φαγητών. Επιπρόσθετα χρησιμοποιείται ως αρωματικό ιδιαίτερα στη μεσογειακή κουζίνα. Έχει δυνατό, ευχάριστο άρωμα και βρίσκει χρήση σε λιπαρά φαγητά όπως τα λουκάνικα, το μπέικον και άλλα λιπαρά κρέατα, ακόμη και σε τυριά. Συνιστάται ως καρύκευμα μαζί με το δενδρολίβανο σε πίτσες και παρόμοια προϊόντα. Μπορεί να προστεθεί σε σάλτσες, σούπες, κρέατα και ψάρια. Τα φρέσκα φύλλα του δίνουν γεύση στις σαλάτες (Zarzuelo & Crespo 2002). Στην παρασκευή λικέρ χρησιμοποιείται για να προσδώσει γεύση και άρωμα (Wichtl & Bisset 1994). Επιπλέον το αιθέριο έλαιό του χρησιμοποιείται ως αρωματικό σε τρόφιμα (Leung & Foster 1996, Newall et al. 1996)

Το αιθέριο έλαιο του θυμαριού ενέχεται σε πολλά κοσμητικά σκευάσματα, όπως τα αποσμητικά, λόγω της ιδιότητάς του να καλύπτει οσμές και λόγω της αντιμικροβιακής του δράσης. Βρίσκεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε κρέμες, γαλακτώματα και κολόνιες (συνήθως συνοδευόμενο από λεμόνι και περγαμόντο), καθώς και σε διαλύματα για απολύμανση χεριών. Τα προϊόντα που περιέχουν θυμάρι είναι χρήσιμα για την καταπολέμηση της ακμής και δερματικών προβλημάτων. Τέλος τόσο το έλαιο του θυμαριού όσο και η θυμόλη βρίσκουν χρήση στην παρασκευή οδοντόπαστων και στοματικών διαλυμάτων (Zarzuelo & Crespo 2002).

Διάφορα είδη θυμαριού χρησιμοποιούνται σε διακοσμητικές, αρωματικές μπορντούρες σε κήπους, σε μονοπάτια και σε βραχόκηπους.



### 1.3.5 Παρενέργειες - τοξικότητα

Τα αιθέρια έλαια παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των φυτών του ίδιου είδους. Για το λόγο αυτό αναφερόμαστε στο χημειότυπο κάθε φυτού. Στα φυτά του γένους *Thymus* υπάρχουν περισσότεροι του ενός χημειότυποι, που χαρακτηρίζουν κάθε είδος. Η πλειονότητα των αιθερίων ελαίων των θυμαριών που βρίσκονται στην αγορά είναι πλούσια σε θυμόλη, ένα συστατικό με ερεθιστικές ιδιότητες (Tisserand & Balacs 1995). Το αιθέριο έλαιο του θυμαριού προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα και στη βλεννογόνο μεμβράνη. Έχουν αναφερθεί τοξικά συμπτώματα για τη θυμόλη συμπεριλαμβανομένων της ναυτίας, της πρόκλησης έμετου, του γαστρικού πόνου, του πονοκεφάλου, της ζαλάδας, των σπασμών, του κώματος, της καρδιακής ανακοπής και αναπνευστικής συμφόρησης (Leung & Foster 1996, Newall et al. 1996). Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις φλεγμονών στα χείλη και τη γλώσσα λόγω της θυμόλης που υπάρχει σε οδοντόκρεμες. Σε περιπτώσεις ύπαρξης αιθερίου ελαίου θυμαριού σε παρασκευάσματα για σωματική υγιεινή έχει διαπιστωθεί υπεραιμία και σοβαρές φλεγμονές (Newall et al. 1996). Επιπλέον, όταν η θυμόλη χρησιμοποιείται εσωτερικά όπως ως ανθελμινθικό στην λαϊκή φυτοθεραπευτική σε δόσεις 0,3-0,6 g (1,0 g μέγιστο) μπορεί να προκληθεί κοιλιακός πόνος και παροδικών καταρρεύσεων. Η εσωτερική χορήγηση θυμόλης εντενδύκνεται σε περιπτώσεις εντεροκολίτιδας, καρδιακής ανεπάρκειας και κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης (Wichtl & Bisset 1994).

Από πειραματικά δεδομένα σε αρουραίους έχει βρεθεί ότι η τοξικότητα του αιθερίου ελαίου δια στόματος (LD<sub>50</sub>) του αιθερίου ελαίου είναι 4,7 g/kg βάρος σώματος και ότι η τοξικότητα δια δέρματος είναι μεγαλύτερη από 5 g/kg (Newall et al. 1996).

**Πιν. 1:** Ασφαλή χρήση αιθερίων ελαίων *Thymus* (Tisserand & Balacs, 1995)

| Αιθέριο έλαιο         | Τοξικότητα δια στόματος      | Ερεθιστικότητα δια δέρματος | Ευαισθητοποίηση | Φωτοτοξικότητα | Παρατηρήσεις           |
|-----------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------|----------------|------------------------|
| <i>Th. vulgaris</i>   | Μη τοξικό                    | Μέτρια                      | Όχι             | Όχι            | Ερεθιστικό βλενογόννων |
| <i>Th. zygis</i>      | (LD <sub>50</sub> =2-5 g/kg) | ερεθιστικό                  | Όχι             | Όχι            |                        |
| <i>Th. capitatus</i>  | Ήπια τοξικό                  | Ισχυρά                      | Όχι             | Όχι            |                        |
|                       | (LD <sub>50</sub> =1-2 g/kg) | ερεθιστικό                  | Όχι             | Όχι            |                        |
| <i>Th. mastichina</i> | Μη τοξικό                    | Ήπια                        | Όχι             | Όχι            |                        |
|                       | (LD <sub>50</sub> >2-5 g/kg) | ερεθιστικό                  | Όχι             | Όχι            |                        |

## 1.4 Δρογοχημεία

Το γένος *Thymus* χαρακτηρίζεται από την παρουσία φαινολικών παραγώγων όπως είναι τα φλαβονοειδή, τα φαινολικά οξέα και τα γλυκοσιδικά παράγωγά τους, και από την ύπαρξη τερπενίων, κυρίως μονοτερπενίων και σεοκιτερπενίων (στο αιθέριο έλαιο - με κυρίαρχα συστατικά τις φαινόλες, κυρίως θυμόλη και καρβακρόλη). Υπάρχουν αναφορές για την παρουσία τριτερπενίων (ολεανολικό οξύ και ουρσολικό οξύ), σαπωνινών και ταννινών (Newall et al. 1996).

Η χημεία του γένους *Thymus* έχει μελετηθεί εις βάθος όσον αφορά δύο βασικές ομάδες δευτερογενών μεταβολιτών, των αιθερίων ελαίων και των πολυφαινολών και ιδιαίτερα των φλαβονοειδών (Adzet & Martinez 1981, Adzet et al. 1988, Corticchiato et al. 1995, Fecka & Turek 2008, Hernandez et al. 1987, Marin et al. 2003, Marin et al. 2005, Merghem et al. 1995, Van Den Broucke et al. 1982, Tomás-Barberán et al. 1988, Wojdylo et al. 2007).

Παλαιότερα τα αιθέρια έλαια θεωρούνταν ως σχετικώς τοξικά προϊόντα της μεταβολικής διαδικασίας χωρίς πρακτική αξία για τα φυτά. Σήμερα θεωρείται ότι έχουν ιδιότητες, οι οποίες βοηθούν το φυτό στην απώθηση φυλλοφάγων εντόμων, καθώς και στην πρόληψη μυκητολογικών ασθενειών. Επιπλέον έχει αποδειχθεί ότι τα τερπένια, τα οποία εκπλένονται από τα φύλλα, συνεισφέρουν σε φαινόμενα αλληλοπάθειας στο έδαφος, παρεμποδίζοντας το φύτερωμα και την ανάπτυξη των φυτών-ανταγωνιστών. Έχει προταθεί από ερευνητές χωρίς να είναι πλήρως αποδεδειγμένο ότι οι ατμοί των αιθερίων ελαίων κοντά στη φυλλική επιφάνεια μπορούν να μειώσουν την απώλεια νερού, και τα αιθέρια έλαια στα άνθη είναι πιθανό να εκλύουν οσμές οι οποίες είναι ελκυστικές στους επικονιαστές (Stahl-Biskup 2002b).

Η οικογένεια των Labiatae χαρακτηρίζεται από την παρουσία αιθερίων ελαίων χάρις στα οποία πολλά από τα είδη της βρίσκουν χρήση ως αρτυματικά σε τρόφιμα. Επιπλέον τα αιθέρια έλαια χρησιμοποιούνται στην παρασκευή αρωμάτων, στην κοσμητολογία καθώς και στη φαρμακευτική.

Μέχρι σήμερα περισσότερα από 162 taxa από το γένος *Thymus* έχουν μελετηθεί ως προς τη χημική σύσταση των αιθερίων ελαίων τους και έχουν καταγραφεί περί τα 360 διαφορετικά πτητικά συστατικά (Akgul et al. 1999, Arras & Grella, 1992, Bhaskara Reddy et al. 1998, Bounatirou et al. 2007, Cañigueral et al. 1994, Goodner et al. 2006, Guillen & Manzano 1998, Hazzit et al. 2009, Horwath et al 2008, Jordan et al. 2006, Kandil et al. 1994, Katsiotis & Ikononou 1986, Karaman et al 2001, Lattaouni et al. 1993,

Lee et al. 2005, Mártonfi et al. 1994, Miguel et al. 2005, Nejad Ebrahimi et al. 2008, Nickavar et al. 2005, Odeh et al. 2007, Pereira et al 2000, Sáez 1995, Sáez 2001, Salgueiro et al. 1995, Salgueiro et al. 1997, Salgueiro et al. 1999, Santos et al. 2005, Schmidt et al. 2004, Sefidkon et al. 2001, Shin & Kim 2004, Tepe et al. 2005, Trindade et al. 2009, Tumen et al. 1997, Tumen et al. 1998, Tzakou & Constantinidis 2005). Μεταξύ αυτών τα τερπένια αποτελούν το 75%, με κυρίαρχη ομάδα αυτή των μονοτερπενίων (43%). Τα σεσκιτερπένια συνιστούν το 32% των πτητικών συστατικών. Μία μικρή ομάδα αλειφατικών συστατικών μη τερπενικής φύσης (17%) εμφανίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις σε μια πληθώρα αιθερίων ελαίων *Thymus*. Απλά παράγωγα βενζολίου (6%) και φαινυλοπροπάνια (2%) έχουν αναφερθεί πολύ σποραδικά (Stahl-Biskup 2002b).

#### 1.4.1 Συστατικά αιθερίων ελαίων

##### 1.4.1.1 Μονοτερπένια και σεσκιτερπένια

Τα περισσότερα από τα τερπενικά πτητικά συστατικά (συνολικά 270), που έχουν ανιχνευθεί στο γένος *Thymus*, ανήκουν στην ομάδα των μονοτερπενίων.

Σε εργασία επισκόπησης της Stahl-Biskup (2002b) εξετάζονται 162 είδη *Thymus* και γίνεται αναφορά σε 52 συστατικά, τα οποία εμφανίζονται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10% σε ένα τουλάχιστον είδος. Το παρακάτω διάγραμμα (Εικ. 6) παρουσιάζει τα 34 πιο σημαντικά πτητικά συστατικά του γένους. Στον άξονα των x διακρίνεται ο αριθμός των ειδών που εμφανίζουν το συστατικό σε ποσοστό άνω του 10%. Το διάγραμμα αυτό αναδεικνύει με σαφήνεια το χημικό προφίλ του γένους καθώς και την υπεροχή των μονοτερπενίων.

Τα φαινολικά τερπένια θυμόλη και καρβακρόλη είναι τα σημαντικότερα καθώς απαντώνται σε 77 και 73 αντίστοιχα διαφορετικά είδη σε ποσοστά >10%. Η έντονη χαρακτηριστική τους οσμή συνδέεται στενά με το γένος, το οποίο καθίσταται η πιο κοινή πηγή αυτών των φαινολών. Τα εξεταζόμενα είδη κατηγοριοποιούνται σε φαινολικά και μη-φαινολικά είδη. Περισσότερα από τα μισά (89 είδη - 55%) ανήκουν στην φαινολική ομάδα, ενώ 73 είδη (45%) στη μη-φαινολική ομάδα. Μεταξύ των φαινολικών ειδών έχουν βρεθεί είδη που περιέχουν και θυμόλη και καρβακρόλη (46), είδη που περιέχουν θυμόλη (27) και είδη με καρβακρόλη (16).

Το υψηλό ποσοστό των μονοτερπενικών υδρογοναναθράκων π-κυμενίου (56 είδη) και γ-τερπινενίου (38 είδη) δε μπορεί να θεωρηθεί ανεξάρτητο από την παρουσία της θυμόλης και της καρβακρόλης, καθώς τα τέσσερα αυτά τερπένια συνδέονται βιοσυνθετικά μεταξύ τους. Η μονοτερπενική αλκόολη λιναλοόλη, εμφανίζεται τρίτη, απαντώμενη σε 56 είδη. Η λεπτή, γλυκιά οσμή της έρχεται σε αντίθεση με αυτή των φαινολών και προσδίδει στο φυτό ένα αρκετά διαφορετικό χαρακτήρα. Το ίδιο συμβαίνει με τη γερανιόλη, η οποία χαρακτηρίζει 33 είδη.

Στο διάγραμμα (Εικ. 6) δεν περιλαμβάνονται δεκαοκτώ από τα τερπένια, τα οποία εμφανίζονται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10% μόνο σε ένα είδος. Η παρουσία των τερπενίων αυτών χαρακτηρίζεται ως σποραδική λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο αριθμό ειδών που εξετάστηκαν (162 είδη): α-καδινόλη, καρβεόλη, καρβόνη, κιτρονελλόλη, ελεμόλη, φενχόνη, βουτυρικός εστέρας γερανυλίου, γερμακρένιο Β, ιντερμεδιόλη, ισοβορνεόλη, ισοευγενόλη, οξικός εστέρας *cis*-μυρκέν-8-υλίου, οξικός εστέρας νερυλίου, οπαθουλενόλη, α-τερπινένιο, μεθυλεστέρας θυμόλης και οξικός εστέρας θυμόλης.

Τα σεσκιτερπένια δεν αποτελούν σημαντική ομάδα του γένους *Thymus*. Το συχνότερα απαντώμενο σεσκιτερπένιο είναι το β-καρυοφυλλένιο, το οποίο ανιχνεύθηκε σε ποσοστό >10% σε 20 είδη, αλλά δεν συνιστούσε ποτέ το κυρίαρχο συστατικό και επομένως δε δύναται να χαρακτηρίσει το έλαιο. Παρόμοια περίπτωση συνιστά και το γερμακρένιο D (παρόν σε 7 είδη).

#### 1.4.1.1 Μη-τερπενικές αλειφατικές ενώσεις

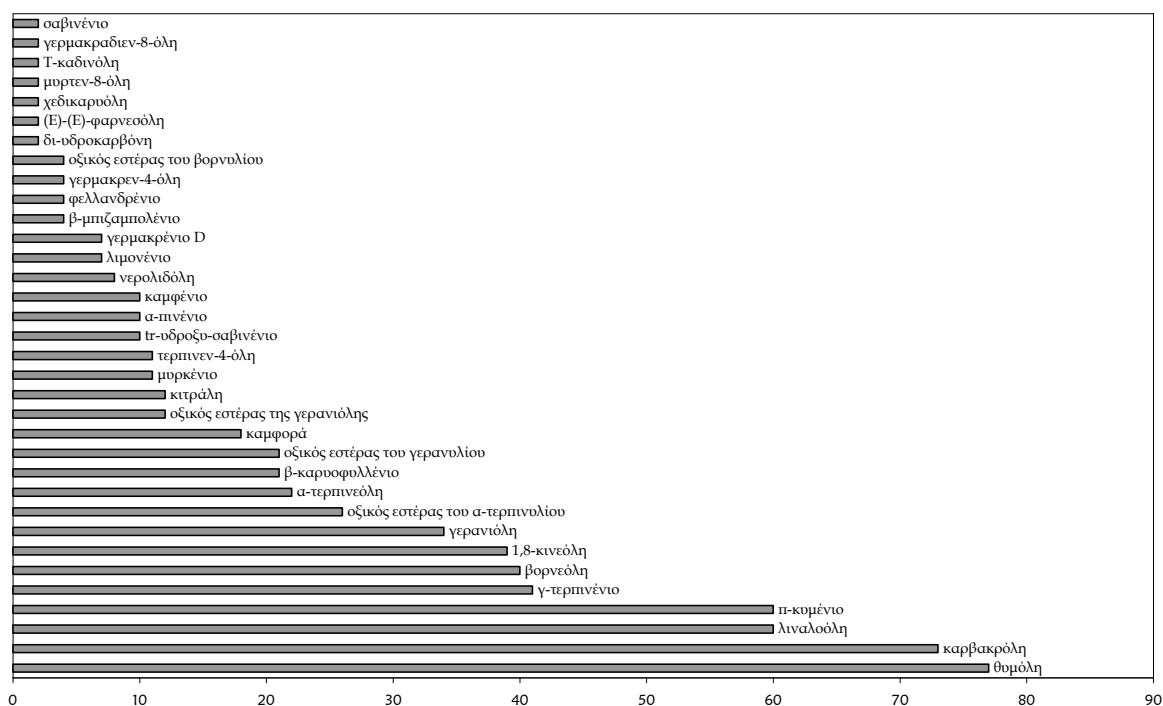
Μη-τερπενικές αλειφατικές ενώσεις εμφανίζονται σε πολλά αιθέρια έλαια σε μικρά ποσοστά. Τα συνηθέστερα είναι συστατικά με μια αλυσίδα 8 ατόμων άνθρακα όπως π.χ. τα 3-οκτανόλη, οκτ-1-εν-3-όλη, 3-οκτανόνη, οξικός εστέρας 3-οκτυλίου, οξικός εστέρας 3-οκτεν-1-υλίου. Ακολουθώς απαντώνται τα αντίστοιχα παράγωγα επανίου και τα παράγωγα νονανίου. Συνολικά έχουν αναφερθεί 62 διαφορετικές αλειφατικές ενώσεις, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το 17,2% των συστατικών των αιθερίων ελαίων.

### 1.5 Πολυμορφισμός αιθερίων ελαίων

Το γένος *Thymus* είναι ευρέως γνωστό για το χημικό πολυμορφισμό των αιθερίων ελαίων του και αυτό αντανακλάται στην ποικιλομορφία του χημικού προφίλ

τόσο σε επίπεδο πληθυσμών όσο και ατόμων. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές αναφορές για τον πολυμορφισμό των αιθερίων ελαίων του γένους *Thymus* με πρώτη αυτή των Granger και Passet (1973), οι οποίοι αναφέρουν 6 χημειότυπους για το *Th. vulgaris* μετά από μελέτη διαφόρων πληθυσμών και ατόμων από την Ν. Γαλλία.

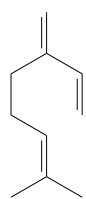
Τελικά αναφέρονται δύο μορφές πολυμορφισμού για το γένος *Thymus*. Κάποια είδη απαντώνται με λίγους μόνο χημειότυπους (*Th. pulegioides*, *Th. vulgaris*, *Th. mastichina*), ενώ άλλα είδη έχουν περισσότερους από 7 χημειότυπους (*Th. praecox* subsp. *arcticus*, *Th. baeticus*, *Th. camphorates*, *Th. herba-barona*, *Th. tosevi* spp. *tosevi* και *Th. zygis* subsp. *sylvestris*). Η μεγαλύτερη χημική ποικιλομορφία φαίνεται να εντοπίζεται στα είδη από τις sectiones *Serpyllum* και *Thymus* (Saez & Stahl-Biskup 2002).



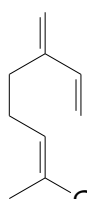
**Εικ. 6.** Συστατικά των αιθερίων ελαίων του γένους *Thymus* σύμφωνα με τη σειρά σημαντικότητάς τους.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

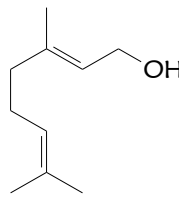
Ακυκλικά μονοτερπένια



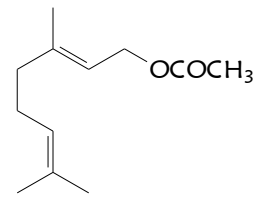
μυρκένιο



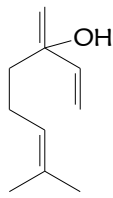
μυρκεν-8-όλη



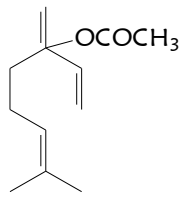
γερανιόλη



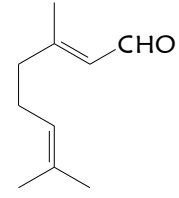
οξικός εστέρας γερανιολίου



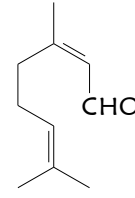
λιναλοόλη



οξικός εστέρας λιναλοόλης

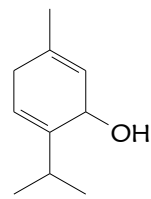


γερανιάλη

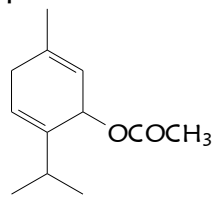


νεράλη

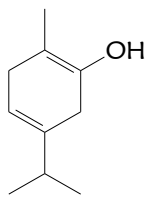
Μονοκυκλικά μονοτερπένια



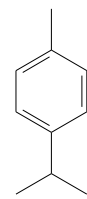
θυμόλη



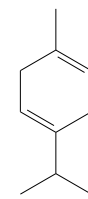
οξικός εστέρας θυμόλης



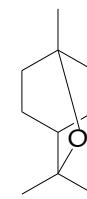
καρβακρόλη



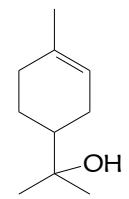
π-κυμένιο



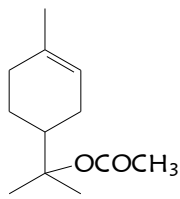
γ-τερπινένιο



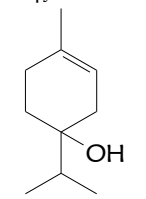
1,8-κινεόλη



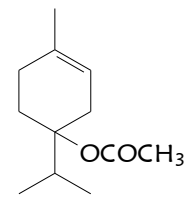
α-τερπινεόλη



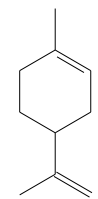
οξικός εστέρας τερπινυλίου



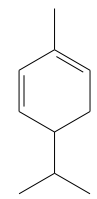
τερπινεν-4-όλη



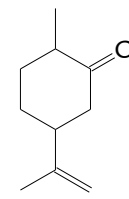
οξικός εστέρας τερπινεν-4-υλίου



λιμονένιο

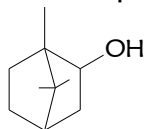


α-φελανδρένιο

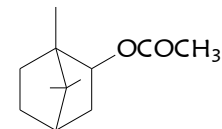


διυδροκαρβόνη

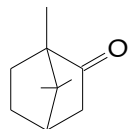
Δικυκλικά μονοτερπένια



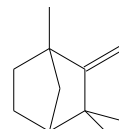
βορνεόλη



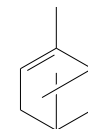
οξικός εστέρας βορνυλίου



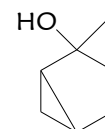
καμφορά



καμφένιο

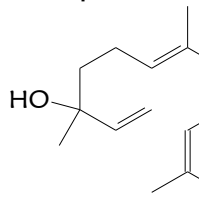


α-πινένιο

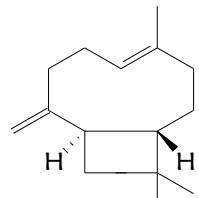


trans-υδροξείδιο σαβινενίου

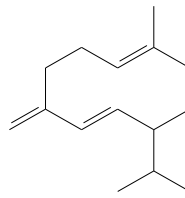
Σεσκιτερπένια



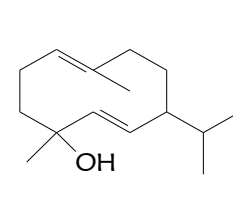
trans-νερολιδόλη



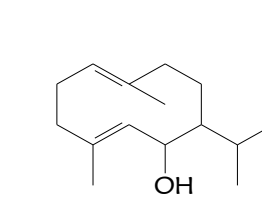
β-καροφυλλένιο



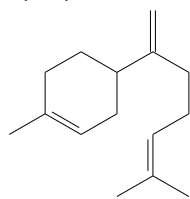
γερμακρένιο Δ



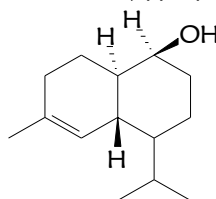
γερμακρα-1(10),5-διεν-4-όλη



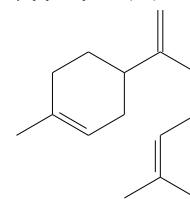
γερμακρα-1(10),5-διεν-6-όλη



χεδικαρύλη



T-καδινόλη



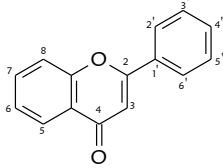
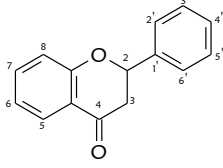
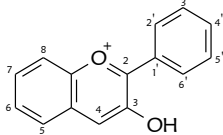
β-μπιζαμπολένιο



## 1.7 Φλαβονοειδή

Πολλά φλαβονοειδή και ειδικότερα γενίνες έχουν αναφερθεί από το γένος *Thymus*. Μεταξύ των γενινών έχουν βρεθεί 32 φλαβόνες, 4 φλαβανόνες, 2 φλαβονόλες και 2 δι-υδροφλαβονόλες μεταξύ των οποίων η λουτεολίνη (αναφορά από 100 είδη) και η απιγενίνη (αναφορά από 99 είδη) συνιστούν τις πιο ευρέως απαντώμενες, ακολουθούμενες από τη σκουτελλαρεΐνη (αναφορά από 55 είδη) (Πιν. 2) (Vila 2002).

Πιν. 2. Υποκατάσταση και συχνότητα φλαβονοειδών στο γένος *Thymus*

|   | -OH             | -OMe             | Όνομα                 | Αρ. ειδών |
|---|-----------------|------------------|-----------------------|-----------|
| <b>(Α) Φλαβόνες και φλαβονόλες</b>  |                 |                  |                       |           |
|    | 5, 7, 3', 4'    | -                | λουτεολίνη            | 100       |
|   | 5, 7, 4'        | -                | απιγενίνη             | 99        |
|   | 5, 6, 7, 4'     | -                | σκουτελλαρεΐνη        | 55        |
|   | 5, 4'           | 6, 7, 8          | ξανθομικρόλη          | 34        |
|   | 5, 4'           | 6, 7             | σιρσιμαρτιίνη         | 33        |
|   | 5, 4'           | 6, 7, 3'         | σιρσιλινεόλη          | 32        |
|   | 5, 4'           | 6, 7, 8, 3'      | 8-OMe-σιρσιλινεόλη    | 31        |
|   | 5, 3', 4'       | 6, 7, 8          | σιδηριτοφλαβόνη       | 30        |
|   | 5, 6, 4'        | 7, 8             | θυμουσίνη             | 29        |
|   | 5               | 6, 7, 8, 3', 4'  | 5-διμεθυλονομπλετινή  | 28        |
|   | 5               | 6, 7, 3', 4'     | 5-διμεθυλοσιενεσέτινη | 28        |
|   | 5, 6, 4'        | 7, 8, 3'         | θυμονίνη              | 24        |
|   | 5, 6, 7, 3', 4' | -                | 6-OH-λουτεολίνη       | 16        |
|   | 5, 4'           | 7                | γενκβανίνη            | 13        |
|   | 5, 7, 3'        | 4'               | διοσμετινή            | 10        |
|   | 5, 7            | 4'               | ακασετινή             | 9         |
|   | 5               | 6, 7, 4'         | σαλβιγενίνη           | 6         |
|   | 5               | 6, 7, 8, 4'      | γκαρντενίνη Β         | 5         |
|   | 5               | 7, 4'            | 4'-OMe-γενκβανίνη     | 4         |
|   | 5, 6, 4'        | 7, 3'            |                       | 4         |
|   | 5, 6            | 7, 3', 4'        |                       | 3         |
|   | 5, 3', 4'       | 7                | 7-OH-λουτεολίνη       | 2         |
|   | 5, 6, 4'        | 7                | σορβιφολίνη           | 2         |
|   | 5, 7, 4'        | 3'               | χρυσσεριόλη           | 1         |
|   | 5, 3', 4'       | 6, 7             | σιρσιλιόλη            | 1         |
|   | 3, 5, 7, 4'     | -                | καμπερόλη             | 1         |
|   | 5, 6            | 7, 4'            | λαδανείνη             | 1         |
| 5, 3'   | 7, 4'           | πλλοΐνη          | 1                     |           |
| 5, 6  | 7, 8, 4'        | πεβρελλίνη       | 1                     |           |
| 3, 5, 7, 3', 4'   | -               | κερκετινή        | 1                     |           |
| 5, 4'   | 7, 8            | 8-OMe-γενκβανίνη | 1                     |           |
| 5, 6  | 7, 8, 3', 4'    | -                | 1                     |           |
| <b>(Β) Φλαβανόνες και διυδροφλαβονόλες</b>  |                 |                  |                       |           |
|  | 5, 7, 3', 4'    | -                | εριοδικτυόλη          | 25        |
|   | 5, 7, 4'        | -                | ναριγενίνη            | 23        |
|   | 3, 5, 7, 3', 4' | -                | ταξιφολίνη            | 13        |
|   | 5, 4'           | 7                | σακουρανετινή         | 11        |
|   | 5, 4'           | 6, 7, 8          | διυδροξανθομικρόλη    | 8         |
|   | 3, 5, 7, 4'     | -                | διυδροκεμπερόλη       | 7         |
| <b>(Γ) Ανθοκυανιδίνες</b>   |                 |                  |                       |           |
|  | 3, 5, 7, 3', 4' | -                | κυανιδίνη             | 2         |



Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί (Πιν. 3) δεκαέξι διαφορετικοί γλυκοσίδες (Vila 2002). Ευρύτερη διάδοση εμφανίζουν οι μεταβολίτες βικενίνη-2 και ο 7-Ο-γλυκοσίδης της λουτεολίνης.

**Πιν. 3.** Υποκατάσταση και συχνότητα γλυκοσιδικών φλαβονοειδών στο γένος *Thymus*

| Δομή                             | Γενίνη          | Αρ. ειδών |
|----------------------------------|-----------------|-----------|
| 6,8-δι-C-γλυκοσίδης (Βικενίνη-2) | απιγενίνη       | 20        |
| 7-Ο-γλυκοσίδης                   | λουτεολίνη      | 10        |
| 7-Ο-γλυκοσίδης                   | απιγενίνη       | 8         |
| 7-Ο-διγλυκοσίδης                 | λουτεολίνη      | 2         |
| 7-Ο- γλυκουρονίδης               | λουτεολίνη      | 2         |
| 7-Ο-ρουτινοσίδης                 | λουτεολίνη      | 2         |
| 7-Ο-ξυλοσίδης                    | λουτεολίνη      | 2         |
| 7-Ο-γλυκοσίδης                   | 6-ΟΗ-λουτεολίνη | 2         |
| 4'-Ο-p-κουμαροϋλ- γλυκοσίδης     | απιγενίνη       | 1         |
| 7-Ο-γλυκουρονίδης                | διοσμετίνη      | 1         |
| 3'-Ο-αλλοσίδης                   | λουτεολίνη      | 1         |
| γαλακτοαραβινοσίδης              | λουτεολίνη      | 1         |
| 7-Ο-νεοεπεριδοσίδης              | λουτεολίνη      | 1         |
| 7-Ο-σαμπουμποσίδης               | λουτεολίνη      | 1         |
| γλυκοσυλγλυκουρονίδης            | σκουτελλαρεΐνη  | 1         |
| 7-Ο-γλυκοσυλ(1-4)ραμνοσίδης      | σκουτελλαρεΐνη  | 1         |

### 1.8 Φαινολικά οξέα

Από τα 9 διαφορετικά φαινολικά οξέα (Πιν. 4) που έχουν ταυτοποιηθεί σε είδη του γένους το καφεϊκό (29 είδη) και το ροσμαρινικό (20 είδη) αναφέρονται συχνότερα, ενώ τα υπόλοιπα έχουν ανιχνευθεί σε ένα με δύο είδη (Vila 2002).

**Πιν. 4.** Συχνότητα φαινολικών οξέων στο γένος *Thymus*

| Όνομα                    | Αρ. ειδών |
|--------------------------|-----------|
| καφεϊκό οξύ              | 29        |
| ροσμαρινικό οξύ          | 20        |
| π-κουμαρικό οξύ          | 2         |
| συρινγικό οξύ            | 2         |
| χλωρογενικό οξύ          | 1         |
| 3,5-δικαφεοϋλοκινικό οξύ | 1         |
| π-υδροξυβενζοϊκό οξύ     | 1         |
| πρωτοκατεχικό οξύ        | 1         |
| βανιλλικό οξύ            | 1         |



## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Οργανολογία

#### 2.1.1 Φασματογράφος πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Τα πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού μίας διάστασης (1D-NMR) ελήφθησαν σε φασματογράφους Bruker AC 200 MHz και Bruker DRX 400 MHz. Τα διδιάστατα πειράματα (2D-NMR) ομοπυρηνικού και ετεροπυρηνικού συσχετισμού πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας φασματογράφο Bruker DRX 400 MHz. Τα φάσματα ελήφθησαν με διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ , εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά, λαμβάνοντας την κορυφή του διαλύτη ως αναφορά. Οι χημικές μετατοπίσεις εκφράζονται σε  $\delta$  (ppm) και οι σταθερές σύζευξης ( $J$ ) σε Hertz (Hz).

#### 2.1.2 Φασματοσκοπία μάζας

Τα φάσματα μάζας χαμηλής ευκρίνειας καταγράφηκαν σε φασματογράφο μάζας Hewlett-Packard 5973 με μέθοδο ιονισμού τον βομβαρδισμό με δέση ηλεκτρονίων (EIMS).

Τα φάσματα μάζας υψηλής ευκρίνειας καταγράφηκαν σε φασματογράφο μάζας JEOL JMS-AX505HA με μέθοδο ιονισμού τον βομβαρδισμό με ταχέως κινούμενα άτομα (FABMS) στο τμήμα Χημείας και Βιοχημείας του Πανεπιστημίου του Notre Dame (Ιντιάνα, ΗΠΑ).

#### 2.1.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-160 A, με κυψελίδα πάχους 2 cm.

#### 2.1.4 Φασματογράφος Υπερύθρου (IR)

Τα φάσματα υπερύθρου ελήφθησαν από φασματόμετρο Perkin-Elmer Paragon 500, με τεχνική επίστρωσης σε παράθυρα KBr.

### 2.1.5 Πολωσίμετρο

Για τη μέτρηση της ειδικής γωνίας στροφής χρησιμοποιήθηκε πολωσίμετρο Perkin-Elmer Polarimeter 341, με κυψελίδα μήκους  $\lambda=10$  cm και όγκου  $V=1$  ml. Η θερμοκρασία του οργάνου κατά τη λήψη της γωνίας στροφής ήταν  $20$  °C.

### 2.1.6 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HPLC)

- Χρωματογράφος Agilent 1100 Series, με τετραπλή αντλία εισαγωγής του συστήματος διαλυτών και ανιχνευτή RI Agilent, 1100 Series.
- Χρωματογράφος Waters 600 με διπλή αντλία εισαγωγής του συστήματος διαλυτών και ανιχνευτή UV Waters 410.

Οι στήλες που χρησιμοποιήθηκαν στους χρωματογραφικούς διαχωρισμούς ήταν οι ακόλουθες:

- στήλη κανονικής φάσης Econosphere silica 10 $\mu$  (25 cm x 10 mm)
- στήλη κανονικής φάσης Kromasil 100 sil 5  $\mu$ m (25 cm x 8 mm)
- στήλη αντιστρόφου φάσης Econosphere C18 10 $\mu$  (25 cm x 10 mm)
- στήλη αντιστρόφου φάσης Kromasil 100 C18 5  $\mu$ m (25 cm x 8 mm)
- χειρόμορφη στήλη Chiralcel OD 10  $\mu$ m (25 cm x 10 mm)

### 2.1.7 Αποστάξεις αιθερίων ελαίων

Οι αποστάξεις των αιθερίων ελαίων πραγματοποιήθηκαν σε αποστακτική συσκευή τύπου Clevenger με τροποποιημένο ψυχόμενο υποδοχέα αιθερίων ελαίων.

### 2.1.8 Αέριος Χρωματογράφος - Φασματογράφος Μάζας (GC/MS)

Τα φάσματα μάζας ιονισμού ηλεκτρονίων (EIMS) ελήφθησαν σε φασματογράφο μάζας Hewlett Packard 6890, εξοπλισμένο με τριχοειδή στήλη hp-5 MS (30 m x 0,25 mm, film thickness 0,25  $\mu$ m), συνδεδεμένο σε σειρά με φασματογράφο μάζας Hewlett Packard 5973. Η μέθοδος ιονισμού ήταν ο βομβαρδισμός με δέσμη ηλεκτρονίων στα 70 eV. Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε το αδρανές αέριο He (2 ml/min). Η ταυτοποίηση των χημικών συστατικών έγινε με σύγκριση του χρόνου ανάλυσης κάθε συστατικού ( $R_t$ ) σε σχέση με τους χρόνους ανάλυσης πρότυπων ουσιών και τη μελέτη των φασμάτων μάζας με τη βοήθεια βιβλιοθηκών (Willey library spectra, NIST/NBS) και βιβλιογραφικών δεδομένων (Adams 2001) καθώς και με

υπολογισμό των συντελεστών RI σύμφωνα με την εργασία των Van den Dool & Kratz (1963) σε σχέση με τους χρόνους ανάσχεσης προτύπων υδρογονανθράκων (C<sub>9</sub>-C<sub>23</sub>) στην HP-5 MS στήλη. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών βασίστηκε στον ολικό αριθμό των θραυσμάτων των συστατικών, όπως αυτά ανιχνεύθηκαν από τον φασματογράφο μάζας.

#### 2.1.9 Αέριος Χρωματογράφος (GC-FID)

Για την χρωματογραφική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε σύστημα SRI 8610C GC-FID, εξοπλισμένο με στήλη DB-5 (30 m x 0.32 mm; film thickness 0.25 μm) και συνδεδεμένο με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Η θερμοκρασία εισόδου και ανίχνευσης ήταν 280 °C. Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε το αδρανές αέριο ήλιο, με ροή 1,2 mL/min. Το θερμικό πρόγραμμα ήταν από 60 έως 280 °C με ρυθμό αύξησης 3°C/min.

### 2.2 Διαλύτες και χημικά αντιδραστήρια

#### 2.2.1 Χρωματογραφία επί λεπτής στιβάδας (TLC)

- Γέλη οξειδίου του πυριτίου με δείκτη φθορισμού σε φύλλα αλουμινίου 20 x 20 cm. Πάχος στιβάδας 0,1 mm (Kieselgel F<sub>254</sub>, Merck, Art. 5554) (αναλυτική χρωματογραφία).
- Κυτταρίνη χωρίς δείκτη φθορισμού σε φύλλα αλουμινίου 20 x 20 cm. Πάχος στιβάδος 0,1 mm (Merck, Art. 5552) (αναλυτική χρωματογραφία).
- Γέλη οξειδίου του πυριτίου με δείκτη φθορισμού σε φύλλα αλουμινίου 20 x 20 cm. Πάχος στιβάδας 0,1 mm (Kieselgel F<sub>254</sub>, Merck, Art. 5554) (παρασκευαστική χρωματογραφία).
- Γέλη οξειδίου του πυριτίου με δείκτη φθορισμού σε φύλλα αλουμινίου 20 x 20 cm. Πάχος στιβάδας 0,25 mm (Kieselgel, Merck, Art. 5721) (παρασκευαστική χρωματογραφία).

#### 2.2.2 Χρωματογραφία στήλης βαρύτητας

- Γέλη οξειδίου του πυριτίου 60H για χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (Kieselgel 60H, Merck, Art. 7736). Λόγω του εξαιρετικά μικρού μεγέθους των κόκκων, ο ρυθμός έκλουσης είναι βραδύς και αντιμετωπίστηκε με εφαρμογή κενού.

- Γέλη οξειδίου του πυριτίου 60, 230-400 mesh ASTM, για χρωματογραφία στήλης (Kieselgel 60, Merck, Art. 9385).
- Γέλη οξειδίου του πυριτίου Kieselgel 60H flash, 35-70  $\mu\text{M}$ , Merck.

### 2.2.3 Χρωματογραφικά αντιδραστήρια

Τα χρωματογραφήματα παρατηρήθηκαν αρχικά στο υπεριώδες φως (254 nm, 365 nm). Για την εμφάνισή τους χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

#### 1. για τα φλαβονοειδή (Τζάκου, 1988):

- $\beta$ -αμινοαιθυλεστέρας του διφαινυλοβορικού οξέος, διάλυμα 1% σε μεθανόλη (αντιδραστήριο Neu). Τα παράγωγα της απιγενίνης εμφανίζουν κιτρινοπράσινο φθορισμό και μετά 24 ώρες χρωματίζονται κόκκινα στο φως της ημέρας, τα παράγωγα της λουτεολίνης εμφανίζουν κίτρινο φθορισμό, τα παράγωγα της καιμπερόλης εμφανίζουν κιτρινοπράσινο φθορισμό και της κερκετίνης έντονο πορτοκαλοκίτρινο .
- Αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ). Αν τα φλαβονοειδή έχουν σκοτεινή χροιά στο υπεριώδες (365 nm) και μετά την έκθεση σε ατμούς  $\text{NH}_3$ :
  - a. έχουν κίτρινη ή κιτρινοπράσινη ή καφέ χροιά τότε πρόκειται για:
    - 5-OH και 4'-OH φλαβόνες ή 3-OH υποκατεστημένες φλαβονόλες με -OH στις θέσεις 5 και 4' ή
    - κάποιες 5-OH φλαβανόνες και 4'-OH χαλκόνες που δεν έχουν -OH στο Β δακτύλιο
  - b. παραμένουν ίδια ή έχουν μικρή αλλαγή χρώματος τότε πρόκειται για:
    - φλαβόνες ή φλαβονόλες με -OH στην θέση 5 αλλά με υποκατάσταση ή χωρίς OH στη θέση 4',
    - Ισοφλαβόνες, διϋδροφλαβονόλες ή μερικές φλαβανόνες με 5-OH
    - Χαλκόνες με 2'- ή 6'- OH χωρίς ελεύθερη ομάδα -OH στις θέσεις 2 ή 4

#### 2. για τα τερπένια:

- 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  σε MeOH και θέρμανση της πλάκας στους 100  $^\circ\text{C}$  για 2 min.

Οι διαλύτες cHex, EtOAc,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  που χρησιμοποιήθηκαν στα στάδια της κατεργασίας και του διαχωρισμού ήταν καθαρότητας A.R. (Analytical Reagent) της εταιρείας LAB-SCAN Analytical Sciences, οι οποίοι και αποστάχθηκαν πριν από τη

χρήση τους. Οι διαλύτες MeOH, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, EtOH ήταν καθαρότητας A.R. (Analytical Reagent) της εταιρείας LAB-SCAN Analytical Sciences. Οι διαλύτες nHex και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ήταν καθαρότητας HPLC της εταιρείας LAB-SCAN Analytical Sciences. Όλοι οι διαλύτες διηθήθηκαν υπό κενό και απαερώθηκαν πριν από τη χρήση τους σε χρωματογραφικούς διαχωρισμούς HPLC. Το H<sub>2</sub>O που χρησιμοποιήθηκε για τους διαχωρισμούς μέσω χρωματογραφίας HPLC ήταν απεσταγμένο και διηθημένο μέσω συστήματος ρητινών.

Για τη λήψη των φασμάτων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) χρησιμοποιήθηκαν δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl<sub>3</sub>) και δευτεριωμένη μεθανόλη (CD<sub>3</sub>OD) της εταιρείας Aldrich-Sigma Chemical Company.

## 2.3 Συλλογή φυτικού υλικού

### 2.3.1 Συλλογή *Th. teucrioides* subsp. *candilicus*

Το φυτό *Thymus teucrioides* subsp. *candilicus* συλλέχθηκε κατά την περίοδο ανθοφορίας του από το Δομοκό του νομού Φθιώτιδας το Μάιο του 2007. Αφέθηκε για ξήρανση σε ξηρό, σκιερό και αεριζόμενο χώρο. Στη συνέχεια κόπηκε αδρομερώς όλο το υπέργειο τμήμα του φυτού και κονιορτοποιήθηκε. Η κονιορτοποιημένη δρόγη επέστη εξαντλητική εκχύλιση και υποβλήθηκε σε χρωματογραφικούς διαχωρισμούς με σκοπό την απομόνωση των δευτερογενών μεταβολιτών του φυτού.

### 2.3.2 Συλλογή των ειδών και υποειδών *Thymus* της ομάδας *Teucrioides*

Για τη χημική μελέτη των αιθερίων ελαίων των ειδών/υποειδών της sectio *Teucrioides* συνολικά συλλέχθηκαν 22 πληθυσμοί από τον Ελλαδικό χώρο, οι οποίοι αποτελούνταν από 3 έως 6 άτομα.

- 4 πληθυσμοί του είδους *Th. teucrioides* Boiss. & Spruner subsp. *alpinus* Hartvig
- 4 πληθυσμοί του είδους *Th. teucrioides* Boiss. & Spruner subsp. *teucrioides*
- 6 πληθυσμοί του είδους *Th. teucrioides* Boiss. & Spruner subsp. *candilicus* (Beauverd) Hartvig
- 1 πληθυσμός του ενδιάμεσου *Th. teucrioides* Boiss. & Spruner inter subsp. *alpinus* Hartvig et subsp. *candilicus* (Beauverd) Hartvig
- 1 πληθυσμός του ενδιάμεσου *Thymus teucrioides* Boiss. & Spruner inter subsp. *teucrioides* et subsp. *candilicus* (Beauverd) Hartvig
- 3 πληθυσμοί του είδους *Th. leucospermus* Hartvig
- 1 πληθυσμός του *Th. hartvigii* R. Morales subsp. *macrocalyx* (Hartvig) R. Morales
- 2 πληθυσμοί του *Th. hartvigii* R. Morales subsp. *hartvigii*

Οι θέσεις συλλογής των ατόμων των πληθυσμών που αποστάχθηκαν και αναλύθηκαν μέσω αερίου χρωματογράφου συνδεδεμένου με φασματογράφο μάζας και με αέριο χρωματογράφο - FID παρουσιάζονται παρακάτω:



Πιν. 5. Θέσεις συλλογής των πληθυσμών των ειδών, υποειδών και ενδιάμεσων του *Thymus* sect. *Teucrioides*

|     | Είδος (ονομασία πληθυσμού)  | Τοποθεσία  | Υψόμετρο (m) | Έδαφος                  | Ημερομηνία |
|-----|---|--|--------------|-------------------------|------------|
| 1.  | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>alpinus</i> Hartvig (3)                   | N. Ιωαννίνων, όρος Μαυροβούνι<br>ΓΜ: 39° 50', ΓΠ: 29° 10'  | 1650         | Ασβεστολιθικό – Φλύσχης | 08.07.1999 |
| 2.  | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>alpinus</i> Hartvig (4)                   | N. Ιωαννίνων, όρος Σμόλικας<br>ΓΜ: 40° 03', ΓΠ: 20° 54', Constantinidis 8672                                     | 1490         | Σερπεντινικό            | 08.07.1999 |
| 3.  | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>alpinus</i> Hartvig (5)                   | N. Ιωαννίνων, τεχνητή λίμνη πηγών Αώου<br>ΓΜ: 39° 50', ΓΠ: 21° 04', Constantinidis 8652                          | 1400         | Σερπεντινικό            | 08.07.1999 |
| 4.  | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>alpinus</i> Hartvig (7)                   | N. Τρικάλων/Ιωαννίνων, κατά το μήκος του δρόμου προς το Μέτσοβο<br>ΓΜ: 39° 48', ΓΠ: 21° 15', Constantinidis 8632 | 1380         | Σερπεντινικό            | 07.07.1999 |
| 5.  | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>candilicus</i> (Beauverd) Hartvig (2)     | N. Κοζάνης, όρος Βούρινος<br>ΓΜ: 40° 10', ΓΠ: 21° 36', Constantinidis 8615                                       | 750          | Σερπεντινικό            | 07.07.1999 |
| 6.  | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>candilicus</i> (Beauverd) Hartvig (9)     | N. Φθιώτιδας, νότια του Δομοκού<br>ΓΜ: 39° 06', ΓΠ: 22° 19'  | 550          | Σερπεντινικό            | 06.07.1999 |
| 7.  | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>candilicus</i> (Beauverd) Hartvig (12)    | Εύβοια, πάνω από το λιμάνι Μαντουδίου<br>ΓΜ: 38° 48', ΓΠ: 23° 30'  | 80           | Σερπεντινικό            | 03.08.2007 |
| 8.  | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>candilicus</i> (Beauverd) Hartvig (13)    | N. Εύβοιας, κοντά στο χωριό Παγώντας<br>ΓΜ: 38° 40', ΓΠ: 23° 34'   | 610          | Σερπεντινικό            | 03.08.2007 |
| 9.  | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>candilicus</i> (Beauverd) Hartvig (Ttc)   | N. Φθιώτιδας, Δομοκός – Οβριακή<br>ΓΜ: 39° 06', ΓΠ: 22° 18'  | 620          | Σερπεντινικό            | 30.05.2007 |
| 10. | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>candilicus</i> (Beauverd) Hartvig (tteuc) | N. Βοιωτίας Παύλος<br>ΓΜ: 38° 31', ΓΠ: 23° 05'   | 180          | Σερπεντινικό            | 20.05.2006 |
| 11. | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner subsp. <i>teucrioides</i> (1)                       | N. Καστοριάς, δυτικά του χωριού Επταχώρι<br>ΓΜ: 40° 13', ΓΠ: 20° 58', Constantinidis 8684                        | 840          | Σερπεντινικό            | 09.07.1999 |

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

|     |   |   |      |                            |            |
|-----|---|---|------|----------------------------|------------|
| 12. | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner<br>subsp. <i>teucrioides</i> (8)  | N. Τρικάλων, ανατολικά του χωριού Τριγώνα<br>ΓΜ: 39° 46', ΓΠ: 21° 26', Constantinidis 8631                | 830  | Σερπεντινικό               | 07.07.1999 |
| 13. | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner<br>subsp. <i>teucrioides</i> (10)   | N. Φθιώτιδας, 0.5 km από το χωριό Στρώμη<br>ΓΜ: 38° 42', ΓΠ: 22° 15', Constantinidis 8688                 | 860  | Σερπεντινικό               | 06.07.1999 |
| 14. | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner<br>subsp. <i>teucrioides</i> (11)   | N. Φθιώτιδας, 2.6 km από το χωριό Στρώμη<br>ΓΜ: 38° 43', ΓΠ: 22° 16', Constantinidis 8607                 | 940  | Σερπεντινικό               | 06.07.1999 |
| 15. | <i>Th. teucrioides</i> Boiss. & Spruner<br>inter subsp. <i>alpinus</i> Hartvig et<br>subsp. <i>candilicus</i> (Beauverd)<br>Hartvig (6) | N. Ιωαννίνων, από αυχένα Κατάρας προς Ανθούσα<br>ΓΜ: 39° 46', ΓΠ: 21° 13', Constantinidis 8638            | 1780 | Σερπεντινικό               | 07.07.1999 |
| 16. | <i>Thymus teucrioides</i> Boiss. &<br>Spruner inter subsp. <i>teucrioides</i><br>et subsp. <i>candilicus</i> (Beauverd)<br>Hartvig      | N. Τρικάλων, όρος Κράτσοβο<br>ΓΜ: 39° 49', ΓΠ: 21° 24', Constantinidis 8067                               | 1100 | Σερπεντινικό               | 27.06.1998 |
| 17. | <i>Th. hartvigii</i> subsp. <i>macrocalyx</i><br>(Hartvig) Morales (Thmac)  | N. Ευρυτανίας, όρος Τυμφρηστός<br>ΓΜ: 38° 57', ΓΠ: 21° 47',<br>Constantinidis & Karamplianis              | 1860 | Ασβεστολιθικό              | 16.07.2008 |
| 18. | <i>Th. hartvigii</i> subsp. <i>hartvigii</i><br>(Hartvig) Morales (Thhart)  | N. Φωκίδας, όρος Βαρδούσια<br>ΓΜ: 38° 41', ΓΠ: 22° 08',<br>Constantinidis & Karamplianis                  | 2100 | Ασβεστολιθικό              | 24.07.2008 |
| 19. | <i>Th. hartvigii</i> subsp. <i>hartvigi</i><br>(Hartvig) Morales  | N. Φθιώτιδας, όρος Οίτη, κορυφή Βλιτοτσούμαρο<br>ΓΜ: 38° 48', ΓΠ: 22° 14', Constantinidis & Mavrakis 9666 | 1850 | Ασβεστολιθικό              | 25.07.1999 |
| 20. | <i>Th. leucospermus</i> Hartvig (Tlts)  | N. Τρικάλων, όρος Περιστέρι<br>ΓΜ: 39° 37', ΓΠ: 21° 09', Constantinidis & Vasiliou 11183                  | 1850 | Ασβεστολιθικό –<br>Φλύσχης | 22.06.2004 |
| 21. | <i>Th. leucospermus</i> Hartvig (Ttle)  | N. Βοιωτίας, όρος Παρνασσός, θέση Φτερόλακκα<br>ΓΜ: 38° 34', ΓΠ: 22° 34'                                  | 1580 | Ασβεστολιθικό              | 18.08.2001 |
| 22. | <i>Th. leucospermus</i> Hartvig<br>(Thper)  | N. Τρικάλων, όρος Περιστέρι<br>ΓΜ: 39° 40', ΓΠ: 21° 08', Constantinidis & Vasiliou 11181                  | 1700 | Ασβεστολιθικό              | 21.06.2004 |

## 2.4 Χρωματογραφικός διαχωρισμός και απομόνωση μεταβολιτών από το φυτό *Th. teucrioides subsp. candilicus*

Η κονιορτοποιημένη δρόγη, μάζας 2,5 kg εκχυλίστηκε εξαντλητικά με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH σε αναλογία 1:1, πέντε φορές, για 24 ώρες την κάθε φορά. Μετά τη συμπύκνωση του λαμβανόμενου εκχυλίσματος υπό κενό σε θερμοκρασία μικρότερη των 40 °C, προέκυψε υπόλειμμα σκούρου πράσινου χρώματος, μάζας 209,246 g.

Το υπόλειμμα μάζας 209,246 g υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία σε στήλη γέλης πυριτίου, διαμέτρου 10 cm και ύψους πλήρωσης 65 cm. Ως διαλύτες έκλουσης χρησιμοποιήθηκε σύστημα διαλυτών βαθμιαίας αυξανόμενης πολικότητας (Πιν. 6). Συλλέχθηκαν 137 κλάσματα, τα οποία αφού χρωματογραφήθηκαν με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) με κατάλληλης πολικότητας σύστημα διαλυτών, συνενώθηκαν σε 50 κλάσματα (Πιν. 7), τα οποία συμπυκνώθηκαν (σε θερμοκρασίες μικρότερες των 40°C) και ελέχθησαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι το Tt20 και τα ιζήματα των Tt131, Tt132 και Tt133 ήταν καθαρές ουσίες (β-μπιζαμπολένιο και σακχαρόζη).

Πιν. 6. Διαλύτες έκλουσης

| Κλάσμα    | Διαλύτες έκλουσης |           |          |
|-----------|-------------------|-----------|----------|
|           | cHex (%)          | EtOAc (%) | MeOH (%) |
| Tt1-10    | 100               | -         | -        |
| Tt11-26   | 90                | 10        | -        |
| Tt28-37   | 80                | 20        | -        |
| Tt38-52   | 70                | 30        | -        |
| Tt53-60   | 60                | 40        | -        |
| Tt60-68   | 50                | 50        | -        |
| Tt69-75   | 40                | 60        | -        |
| Tt76-83   | 30                | 70        | -        |
| Tt84-95   | 20                | 80        | -        |
| Tt96-103  | 10                | 90        | -        |
| Tt104-111 | -                 | 100       | -        |
| Tt112-118 | -                 | 70        | 30       |
| Tt119-126 | -                 | 50        | 50       |
| Tt127-137 | -                 | -         | 100      |

Το κλάσμα Tt16-18, μάζας 21,4 mg, υποβλήθηκε σε εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) χρησιμοποιώντας στήλη γέλης πυριτίου κανονικής φάσης. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε nHex (100%) για την παραλαβή του πρώτου κλάσματος, nHex-EtOAc (95:5) για την παραλαβή του δεύτερου κλάσματος και EtOAc (100%) για την παραλαβή του τρίτου κλάσματος. Τα κλάσματα Tt16-18c1 (13,5 mg), Tt16-18c2 (6,0 mg) και Tt16-18c3 (1,5 mg), αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, χρωματογραφήθηκαν με χρωματογραφία

λεπτής στοιβάδας (TLC) σε σύστημα ανάπτυξης κατάλληλης πολικότητας και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

**Πιν. 7.** Συνενώσεις και μάζες κλασμάτων

| <b>Συνενώσεις</b> | <b>Μάζα (mg)</b> |
|-------------------|------------------|
| Tt1-2             | 5,0              |
| Tt3-4             | 3,4              |
| Tt5-9             | 1.131,7          |
| Tt10-11           | 324,6            |
| Tt12              | 19,5             |
| Tt13-14           | 2,2              |
| Tt15              | 8,0              |
| Tt16-18           | 21,4             |
| Tt19              | 1,6              |
| Tt20              | 4,2              |
| Tt21              | 4,0              |
| Tt22              | 17,8             |
| Tt23              | 3,0              |
| Tt24              | 2,5              |
| Tt25-27           | 9,4              |
| Tt28              | 3,0              |
| Tt29              | 437,4            |
| Tt30-36           | 11,2             |
| Tt31 (ιζημα)      | 408,3            |
| Tt37-38           | 1.092,2          |
| Tt39-40           | 1.081,1          |
| Tt41              | 95,4             |
| Tt42-43           | 1.968,0          |
| Tt44-45           | 1.259,5          |
| Tt46-47           | 897,1            |
| Tt48-52           | 3.157,9          |
| Tt53-54           | 1.387,7          |
| Tt55-58           | 3,144,9          |
| Tt59-60           | 1.473,5          |
| Tt61-64           | 2.536,6          |
| Tt65-67           | 2.355,2          |
| Tt68-82           | 10,4             |
| Tt68-82           | 10.397,5         |
| Tt74 (ιζημα)      | 307,9            |
| Tt83-84           | 795,3            |
| Tt85-87           | 1.773,1          |
| Tt88-89           | 572,5            |
| Tt90-92           | 766,2            |
| Tt93-100          | 1.974,1          |
| Tt101-106         | 1.199,4          |
| Tt107-111         | 1.061,3          |
| Tt112-118         | 1.382,5          |
| Tt119-123         | 1.069,5          |
| Tt124-126         | 10.911,9         |
| Tt127-128         | 11.748,3         |
| Tt129             | 8.278,8          |
| Tt130-134         | 13.350,8         |
| Tt131 (ιζημα)     | 713,3            |
| Tt132 (ιζημα)     | 937,3            |
| Tt133 (ιζημα)     | 527,3            |
| Tt135-137         | 8.549,4          |

Το κλάσμα Tt16-18c2, μάζας 6,0 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Econosphere silica 10u, 25 cm x 10 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (95:5), με ροή κινούμενης φάσης 1,5 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν τέσσερα κλάσματα (Πιν. 8), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι το Tt16-18 c2hp3 ήταν καθαρή ουσία (οξειδίο του καρβοφυλλενίου).

**Πιν. 8.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| <b>Κλάσμα</b> | <b>Χρόνος έκλουσης (min)</b> | <b>Μάζα (mg)</b> |
|---------------|------------------------------|------------------|
| Tt16-18c2hp1  | 10,4                         | 0,4              |
| Tt16-18c2hp2  | 11,5                         | 0,3              |
| Tt16-18c2hp3  | 14,2                         | 1,5              |
| Tt16-18c2hp4  | 42,0                         | 0,4              |

Το κλάσμα Tt25-27, μάζας 9,4 mg, υποβλήθηκε σε εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) χρησιμοποιώντας στήλη γέλης πυριτίου κανονικής φάσης. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε nHex (100%) για την παραλαβή του πρώτου κλάσματος, nHex-EtOAc (95:5) για την παραλαβή του δεύτερου κλάσματος και EtOAc (100%) για την παραλαβή του τρίτου κλάσματος. Τα κλάσματα Tt25-27c1 (4,7 mg), Tt25-27c2 (2,2 mg) και Tt25-27c3 (2,2 mg), αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, χρωματογραφήθηκαν με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) σε σύστημα ανάπτυξης κατάλληλης πολικότητας και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

Το κλάσμα Tt30-36, μάζας 11,2 g υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία με την υποβοήθηση κενού (VLC) σε στήλη γέλης πυριτίου (silica 60H), διαμέτρου 7 cm και ύψους πλήρωσης 7 cm. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε σύστημα διαλυτών βαθμιαία αυξανόμενης πολικότητας (Πιν. 9). Συνολικά παρελήφθησαν 20 κλάσματα, όγκου 200 ml το καθένα. Τα κλάσματα TA1 έως TA20 αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, χρωματογραφήθηκαν με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) σε σύστημα ανάπτυξης κατάλληλης πολικότητας, συνενώθηκαν σε 9 κλάσματα (Πιν. 10), τα οποία ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

**Πιν. 9.** Διαλύτες έκλυσης

| Κλάσμα | Διαλύτης έκλυσης |                                     |           |
|--------|------------------|-------------------------------------|-----------|
|        | cHex (%)         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (%) | EtOAc (%) |
| TA 1   | 100              | -                                   | -         |
| TA2    | 95               | 5                                   | -         |
| TA3    | 90               | 10                                  | -         |
| TA4    | 85               | 15                                  | -         |
| TA5    | 80               | 20                                  | -         |
| TA6    | 75               | 25                                  | -         |
| TA7    | 70               | 30                                  | -         |
| TA8    | 65               | 35                                  | -         |
| TA9    | 60               | 40                                  | -         |
| TA10   | 55               | 45                                  | -         |
| TA11   | 50               | 50                                  | -         |
| TA12   | 45               | 55                                  | -         |
| TA13   | 40               | 60                                  | -         |
| TA14   | 30               | 70                                  | -         |
| TA15   | 20               | 80                                  | -         |
| TA 16  | 10               | 90                                  | -         |
| TA17   | -                | 100                                 | -         |
| TA18   | -                | 50                                  | 50        |
| TA19   | -                | -                                   | 100       |
| TA20   | -                | -                                   | 100       |

**Πιν. 10.** Συνενώσεις και μάζες των κλασμάτων

| Συνενώσεις | Μάζα (mg) |
|------------|-----------|
| TA 1-2     | 12,1      |
| TA3-5      | 174,2     |
| TA6-7      | 1.546,3   |
| TA8-9      | 620,9     |
| TA10-11    | 618,7     |
| TA12-13    | 776,9     |
| TA14-16    | 2.031,0   |
| TA17-19    | 2.363,3   |
| TA20       | 1.111,5   |

Το κλάσμα TA10-11, μάζας 617,7 mg, υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία σε στήλη γέλης πυριτίου (silica flash), διαμέτρου 2,0 cm και ύψους πλήρωσης 32,5 cm. Για την έκλυση χρησιμοποιήθηκε το σύστημα cHex-EtOAc (95:5) (Πιν. 11). Συλλέχθηκαν 48 κλάσματα σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 25 ml, και με βάση τη χρωματογραφική εικόνα (TLC), αποφασίστηκε η συνένωσή τους σε 27 κλάσματα (Πιν. 12) τα οποία και ελέχθησαν φασματοσκοπικά (<sup>1</sup>H-NMR). Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι τα CCB27 και CCB35-37 αντιστοιχούσαν σε καθαρές ουσίες (θυμοκινόνη και θυμόλη, αντίστοιχα).

**Πιν. 11.** Διαλύτες έκλυσης

| Κλάσμα   | Διαλύτης έκλυσης |           |
|----------|------------------|-----------|
|          | cHex (%)         | EtOAc (%) |
| CCB1-40  | 95               | 5         |
| CCB41-42 | 90               | 10        |
| CCB43-46 | 50               | 50        |
| CCB47-48 | -                | 100       |

**Πιν. 12 . Συνενώσεις και μάζες κλασμάτων**

| <b>Συνενώσεις</b> | <b>Μάζα (mg)</b> |
|-------------------|------------------|
| CCB1-3            | 71,5             |
| CCB4              | 7,0              |
| CCB5              | 2,5              |
| CCB6              | 45,2             |
| CCB7              | 17,7             |
| CCB8              | 34,1             |
| CCB9              | 34,8             |
| CCB10             | 45,2             |
| CCB11-13          | 41,1             |
| CCB14-15          | 13,0             |
| CCB16-18          | 30,1             |
| CCB19             | 16,8             |
| CCB20             | 5,3              |
| CCB21             | 5,6              |
| CCB22             | 8,4              |
| CCB20-25          | 79,3             |
| CCB26             | 27,4             |
| CCB27             | 0,7              |
| CCB30-31          | 11,9             |
| CCB32             | 14,1             |
| CCB33             | 0,1              |
| CCB34             | 11,9             |
| CCB35-37          | 13,1             |
| CCB39-40          | 13,1             |
| CCB41-45          | 3,9              |
| CCB46             | 20,8             |
| CCB47-48          | 1,8              |

Το κλάσμα CCB11-13, μάζας 41,1 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5 μm, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (99:1), με ροή διαλύτη έκλουσης 1,75 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν δεκατέσσερα κλάσματα (Πιν. 13), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι τα CCB11-13hp2, CCB11-13hp3, CCB11-13hp8, CCB11-13hp12 και CCB11-13hp13 αντιστοιχούσαν σε καθαρές ουσίες (μεθυλεστέρας του ολεϊκού, μεθυλεστέρας του λινολεϊκού, 3-πεντατριακοντανόνη, 20(29)-λουπεν-3-όνη και οξικός α-τοκοφερυλεστέρας, αντίστοιχα).

**Πιν. 13.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα       | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|--------------|-----------------------|-----------|
| CCB11-13hp1  | 16,2                  | 1,3       |
| CCB11-13hp2  | 17,2                  | 0,7       |
| CCB11-13hp3  | 19,1                  | 0,9       |
| CCB11-13hp4  | 20,2                  | 1,0       |
| CCB11-13hp5  | 21,4                  | 1,6       |
| CCB11-13hp6  | 22,9                  | 0,8       |
| CCB11-13hp7  | 26,1                  | 2,6       |
| CCB11-13hp8  | 28,4                  | 1,2       |
| CCB11-13hp9  | 29,0                  | 18,2      |
| CCB11-13hp10 | 34,1                  | 0,5       |
| CCB11-13hp11 | 37,6                  | 3,3       |
| CCB11-13hp12 | 39,9                  | 1,7       |
| CCB11-13hp13 | 43,0                  | 0,9       |
| CCB11-13hp14 | 46,7                  | 1,1       |

Το κλάσμα CCB14-15, μάζας 13,0 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu$ m, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (99:1), με ροή διαλύτη έκλουσης 1,75 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν έξι κλάσματα (Πιν. 14), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1$ H NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι τα CCB14-15hp1 και CCB14-15hp3 ήταν καθαρές ουσίες (μεθυλεστέρας του λινολενικού και *epi*-καντυλικοπρενόνη, αντίστοιχα).

**Πιν. 14.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα      | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-------------|-----------------------|-----------|
| CCB14-15hp1 | 21,3                  | 0,9       |
| CCB14-15hp2 | 23,5                  | 1,0       |
| CCB14-15hp3 | 38,3                  | 1,9       |
| CCB14-15hp4 | 40,7                  | 1,2       |
| CCB14-15hp5 | 42,4                  | 2,1       |
| CCB14-15hp6 | 47,3                  | 1,6       |

Το κλάσμα CCB14-15hp4, μάζας 1,2 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu$ m, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (98:2), με ροή διαλύτη 1,5 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν δύο κλάσματα (Πιν. 15), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1$ H NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι το CCB14-15hp4hp1 ήταν καθαρή ουσία (μεταβολίτης ύπο ταυτοποίηση).

**Πιν. 15.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα         | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------------|-----------------------|-----------|
| CCB14-15hp4hp1 | 22,0                  | 0,8       |
| CCB14-15hp4hp2 | 24,2                  | 0,4       |

Το κλάσμα CCB16-18, μάζας 30,1 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu$ m, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc



(99:1), με ροή διαλύτη 1,75 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν οκτώ κλάσματα (Πιν. 16), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι τα CCB16-18hp1, CCB16-18hp3, CCB16-18hp6 και CCB16-18hp7 ήταν καθαρές ουσίες (μεθυλεστέρας του λινολενικού, μίγμα 3-υδρόξυ-καντιλικοπρενόνη και 3-υδρόξυ-ισοκαντιλικοπρενόνη, καντιλικοπρενόνη και ισοκαντιλικοπρενόνη, αντίστοιχα).

**Πιν. 16.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα      | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-------------|-----------------------|-----------|
| CCB16-18hp1 | 20,8                  | 0,3       |
| CCB16-18hp2 | 22,7                  | 0,3       |
| CCB16-18hp3 | 34,9                  | 2,5       |
| CCB16-18hp4 | 37,3                  | 0,6       |
| CCB16-18hp5 | 39,4                  | 1,0       |
| CCB16-18hp6 | 40,8                  | 7,0       |
| CCB16-18hp7 | 43,2                  | 3,0       |
| CCB16-18hp8 | 53,1                  | 0,9       |

Το κλάσμα CCB16-18hp3, μάζας 2,5 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Chiralcel OD, 25 cm x 10 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-iPrOp (99:1), με ροή διαλύτη 1,5 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν δύο κλάσματα (Πιν. 17), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι τα CCB16-18hp3hp1 και CCB16-18hp3hp2 ήταν καθαρές ουσίες (3-υδρόξυ-ισοκαντιλικοπρενόνη και 3-υδρόξυ-καντιλικοπρενόνη, αντίστοιχα).

**Πιν. 17.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα         | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------------|-----------------------|-----------|
| CCB16-18hp3hp1 | 27,5                  | 0,6       |
| CCB16-18hp3hp2 | 29,0                  | 0,5       |

Το κλάσμα CCB19, μάζας 16,8 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (99:1), με ροή διαλύτη 1,75 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν έξι κλάσματα (Πιν. 18), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι τα CCB19hp1, CCB19hp5 και CCB19hp6 ήταν καθαρές ουσίες (εξαυδροξυφαρνεσυλοακετόνη, καντιλικοπρενόνη και ισοκαντιλικοπρενόνη, αντίστοιχα).

**Πιν. 18.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα   | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------|-----------------------|-----------|
| CCB19hp1 | 27,6                  | 1,8       |
| CCB19hp2 | 34,5                  | 2,0       |
| CCB19hp3 | 37,7                  | 0,6       |
| CCB19hp4 | 39,9                  | 0,5       |
| CCB19hp5 | 41,1                  | 1,6       |
| CCB19hp6 | 43,4                  | 2,0       |

Το κλάσμα CCB20-25, μάζας 79,8 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (99:1), με ροή διαλύτη έκλουσης 1,75 ml/min. Όμως, λόγω εμφάνισης ιζήματος κατά τη διάρκεια διάλυσης του υπολείμματος στο σύστημα των διαλυτών έκλουσης, κρίθηκε απαραίτητη η διήθηση του CCB20-25. Το διαυγές διήθημα και το ίζημα ελέγχθηκαν εκ νέου με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR και αποφασίστηκε η υποβολή του διηθήματος μάζας 38,9 mg, σε χρωματογραφία HPLC. Συνολικά συλλέχθηκαν πέντε κλάσματα (Πιν. 19), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι το CCB20-25hp2 ήταν καθαρή ουσία (εξαϋδροφαρνεουλοακετόνη).

**Πιν. 19.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα      | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-------------|-----------------------|-----------|
| CCB20-25hp1 | 27,3                  | 1,3       |
| CCB20-25hp2 | 32,5                  | 1,2       |
| CCB20-25hp3 | 34,3                  | 2,1       |
| CCB20-25hp4 | 40,8                  | 2,6       |
| CCB20-25hp5 | 43,2                  | 2,6       |

Το κλάσμα CCB20-25hp3, μάζας 2,1 mg, υποβλήθηκε περαιτέρω σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (98:2), με ροή διαλύτη 1,5 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν δύο κλάσματα (Πιν. 20), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

**Πιν. 20.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα          | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-----------------|-----------------------|-----------|
| CCB20-25hp3hp1  | 22,8                  | 0,7       |
| CCB20-25hp3 hp2 | 23,7                  | 1,0       |

Το κλάσμα CCB20-25hp4, μάζας 2,6 mg, υποβλήθηκε στη συνέχεια σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (98:2), με ροή διαλύτη 1,5 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν τέσσερα κλάσματα (Πιν. 21), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

**Πιν. 21.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα          | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-----------------|-----------------------|-----------|
| CCB20-25hp4hp1  | 24,8                  | 1,1       |
| CCB20-25hp4 hp2 | 25,5                  | 0,4       |
| CCB20-25hp4 hp3 | 36,5                  | 0,5       |
| CCB20-25hp4hp4  | 40,7                  | 0,5       |

Το κλάσμα CCB20-25hr5, μάζας 2,6 mg, υποβλήθηκε στη συνέχεια σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (98:2), με ροή διαλύτη 1,5 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν τέσσερα κλάσματα (Πιν. 22), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

Πιν. 22. Χρόνοι έκλυσης και μάζες

| Κλάσμα         | Χρόνος έκλυσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------------|----------------------|-----------|
| CCB20-25hr5hr1 | 24,8                 | 0,9       |
| CCB20-25hr5hr2 | 25,5                 | 0,2       |
| CCB20-25hr5hr3 | 36,5                 | 0,8       |
| CCB20-25hr5hr4 | 40,7                 | 0,7       |

Το κλάσμα CCB41-45, μάζας 3,9 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (96:4), με ροή διαλύτη 1,5 ml/min. Προέκυψε ένα κλάσμα (Πιν. 23), το οποίο αφού συμπυκνώθηκε υπό κενό, ελέγχθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι ήταν καθαρή ουσία (θυμοπρενόνη).

Πιν. 23. Χρόνοι έκλυσης και μάζες

| Κλάσμα      | Χρόνος έκλυσης (min) | Μάζα (mg) |
|-------------|----------------------|-----------|
| CCB41-45hr1 | 21,9                 | 1,1       |

Το κλάσμα TA 14-16, μάζας 2.031,0 g, υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία σε στήλη γέλης πυριτίου (silica flash), διαμέτρου 2,5 cm και ύψους πλήρωσης 31 cm. Για την έκλυση χρησιμοποιήθηκε ισοκρατικό μίγμα διαλυτών cHex-EtOAc (90:10). Συλλέχθηκαν 35 κλάσματα (Πιν. 24) σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 25 ml, και με βάση τη χρωματογραφική τους εικόνα (TLC), συνενώθηκαν σε 19 κλάσματα (Πιν. 25) τα οποία και ελέγχθηκαν φασματοσκοπικά ( $^1\text{H}$  NMR). Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το ίζημα του κλάσματος CC16-17 επρόκειτο για καθαρή ουσία (6- υδροξυ -θυμοκινόνη).

Πιν. 24. Διαλύτες έκλυσης

| Κλάσμα  | Διαλύτης έκλυσης |           |
|---------|------------------|-----------|
|         | cHex (%)         | EtOAc (%) |
| CC1-25  | 90               | 10        |
| CC26-28 | 85               | 15        |
| CC29-30 | 80               | 20        |
| CC31-32 | 70               | 30        |
| CC33    | 50               | 50        |
| CC34-35 | -                | 100       |

**Πιν. 25.** Συνενώσεις και μάζες κλασμάτων

| Κλάσμα           | Μάζα (mg) |
|------------------|-----------|
| CC1              | 0,8       |
| CC2              | 2,0       |
| CC3              | 40,7      |
| CC4              | 122,0     |
| CC5-6            | 650,0     |
| CC7              | 213,8     |
| CC8-11           | 489,8     |
| CC12-13          | 31,6      |
| CC14-15          | 72,3      |
| CC16-17          | 96,9      |
| CC 16-17 (ίζημα) | 21,4      |
| CC18-21          | 63,5      |
| CC22-27          | 31,2      |
| CC28-29          | 7,4       |
| CC30             | 2,2       |
| CC31-32          | 3,2       |
| CC33             | 4,1       |
| CC34             | 5,5       |
| CC35             | 5,1       |

Το κλάσμα CC12-13, μάζας 31,6 mg, προτετοιμάστηκε για να υποβληθεί σε HPLC αντίστροφης φάσης (Econosphere C18, 10 $\mu$ , 25 cm x 10 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση MeOH-H<sub>2</sub>O (80:20), με ροή διαλύτη έκλουσης 2,0 ml/min. Λόγω δυσδιαλυτότητας του κλάσματος στην κινητή φάση πραγματοποιήθηκε διήθηση, δίνοντας διαυγές διήθημα μάζας 20,1 mg, το οποίο και υποβλήθηκε τελικά σε HPLC. Συνολικά συλλέχθηκαν τέσσερα κλάσματα (Πιν. 26), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

**Πιν. 26.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα    | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-----------|-----------------------|-----------|
| CC1213hp1 | 8,0                   | 3,9       |
| CC1213hp2 | 8,9                   | 3,6       |
| CC1213hp3 | 9,5                   | 1,5       |
| CC1213hp4 | 12,2                  | 4,7       |

Το κλάσμα CC1213hp2, μάζας 3,6 mg, υποβλήθηκε περαιτέρω σε HPLC αντίστροφης φάσης (Kromasil 100 C18 5  $\mu$ m, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση MeOH-H<sub>2</sub>O (80:20), με ροή διαλύτη 1,5 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν έξι κλάσματα (Πιν. 27), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι το CC1213hp2hp6 ήταν καθαρή ουσία (θυμοπρενόνη).

**Πιν. 27.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα       | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|--------------|-----------------------|-----------|
| CC1213hr2hr1 | 5,8                   | 0,6       |
| CC1213hr2hr2 | 6,4                   | 0,2       |
| CC1213hr2hr3 | 11,9                  | 0,4       |
| CC1213hr2hr4 | 13,2                  | 0,5       |
| CC1213hr2hr5 | 21,2                  | 0,5       |
| CC1213hr2hr6 | 24,1                  | 1,1       |

Το κλάσμα TA 17-19, μάζας 2.363,3 g, υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία σε στήλη γέλης πυριτίου (silica flash), διαμέτρου 3,5 cm και ύψους πλήρωσης 31 cm. Για τον διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε το σύστημα cHex-EtOAc 95:5. Συλλέχθηκαν 90 κλάσματα (Πιν. 28) σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 25 ml, και με βάση τη χρωματογραφική του εικόνα (TLC), συνενώθηκαν σε 19 κλάσματα (Πιν. 29) τα οποία και ελέχθησαν φασματοσκοπικά (<sup>1</sup>H-NMR).

**Πιν. 28.** Διαλύτες έκλουσης

| Κλάσμα   | Διαλύτης έκλουσης |           |
|----------|-------------------|-----------|
|          | cHex (%)          | EtOAc (%) |
| CCC1-20  | 95                | 5         |
| CCC21-38 | 85                | 15        |
| CCC39-64 | 80                | 20        |
| CCC65-87 | 70                | 30        |
| CCC85-88 | 50                | 50        |
| CCC88-90 | -                 | 100       |

**Πιν. 29 .** Συνενώσεις και μάζες κλασμάτων

| Κλάσμα   | Μάζα (mg) |
|----------|-----------|
| CCC1-2   | 307,2     |
| CCC3-5   | 35,3      |
| CCC6-7   | 33,2      |
| CCC8     | 25,9      |
| CCC9-15  | 85,6      |
| CCC16    | 223,5     |
| CCC17    | 248,4     |
| CCC18    | 235,5     |
| CCC19    | 192,4     |
| CCC20    | 197,5     |
| CCC21-29 | 162,0     |
| CCC30-35 | 68,9      |
| CCC36-38 | 33,1      |
| CCC39-40 | 27,1      |
| CCC41    | 7,0       |
| CCC42    | 6,7       |
| CCC48-59 | 75,3      |
| CCC60-79 | 71,5      |
| CCC80-90 | 37,5      |

Το κλάσμα CCC30-35, μάζας 68,9 mg, αποφασίστηκε να υποβληθεί σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5 μm, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (96:4), με ροή διαλύτη έκλουσης 1,5 ml/min. Λόγω δυσδιαλυτότητας

του κλάσματος στην κινητή φάση διηθήθηκε δίνοντας διαυγές διήθημα μάζας 60,1 mg. Ποσότητα 9,2 mg αυτού υποβλήθηκε σε HPLC. Συνολικά συλλέχθηκαν δύο κλάσματα (Πιν. 30), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι το CCC30-35hp1 ήταν καθαρή ουσία (θυμοπρενόνη).

**Πιν. 30.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα      | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-------------|-----------------------|-----------|
| CCC30-35hp1 | 18,2                  | 3,9       |
| CCC30-35hp2 | 19,3                  | 2,7       |

Το κλάσμα CCC36-38, μάζας 33,1 mg, υποβλήθηκε σε εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) χρησιμοποιώντας στήλη γέλης πυριτίου κανονικής φάσης. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε  $\text{CH}_3\text{CN}$  (100%) για την παραλαβή του πρώτου κλάσματος, και  $\text{CHCl}_3$  (100%) για την παραλαβή του δεύτερου κλάσματος. Τα κλάσματα CCC36-38c1 (14,8 mg) και CCC36-38c2 (9,9 mg), αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, χρωματογραφήθηκαν σε χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) σε σύστημα ανάπτυξης κατάλληλης πολικότητας και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

Το κλάσμα CCC36-38c1, μάζας 14,8 mg, υποβλήθηκε σε HPLC αντίστροφης φάσης (Kromasil 100 C18 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση  $\text{MeOH-H}_2\text{O}$  (80:20), με ροή διαλύτη 2,0 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν τέσσερα κλάσματα (Πιν. 31), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι το CCC3638c1hp4 ήταν καθαρή ουσία (ισοθυμοπρενόνη).

**Πιν. 31.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα       | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|--------------|-----------------------|-----------|
| CCC3638c1hp1 | 10,7                  | 0,6       |
| CCC3638c1hp2 | 11,9                  | 1,0       |
| CCC3638c1hp3 | 14,5                  | 1,0       |
| CCC3638c1hp4 | 16,7                  | 3,1       |

Το κλάσμα CCC39-40, μάζας 27,1 mg, υποβλήθηκε σε εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) χρησιμοποιώντας στήλη γέλης πυριτίου κανονικής φάσης. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε  $\text{CH}_3\text{CN}$  (100%) για την παραλαβή του πρώτου κλάσματος, και  $\text{CHCl}_3$  (100%) για την παραλαβή του δεύτερου κλάσματος. Τα κλάσματα CCC39-40c1 (13,0 mg) και CCC36-38c2 (7,7 mg), αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, χρωματογραφήθηκαν σε χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) σε σύστημα ανάπτυξης κατάλληλης πολικότητας και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

Το κλάσμα CCC39-40c1, μάζας 13,0 mg, υποβλήθηκε σε HPLC αντιστροφής φάσης (Kromasil 100 C18 5 μm, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση MeOH-H<sub>2</sub>O (80:20), με ροή διαλύτη έκλουσης 2,0 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν επτά κλάσματα (Πιν. 32), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

**Πιν. 32.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα       | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|--------------|-----------------------|-----------|
| CCC3940c1hp1 | 8,9                   | 1,5       |
| CCC3940c1hp2 | 9,5                   | 0,9       |
| CCC3940c1hp3 | 10,6                  | 0,9       |
| CCC3940c1hp4 | 11,8                  | 0,8       |
| CCC3940c1hp5 | 12,4                  | 1,3       |
| CCC3940c1hp6 | 13,7                  | 0,8       |
| CCC3940c1hp7 | 15,8                  | 0,9       |

Το κλάσμα CCC48-59, μάζας 75,3 g, υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία σε στήλη γέλης πυριτίου (silica flash), διαμέτρου 2,0 cm και ύψους πλήρωσης 30,5 cm. Για το διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε το σύστημα cHex-EtOAc (95:5). Συλλέχθηκαν 28 κλάσματα (Πιν. 33) σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 20 ml, και με βάση τη χρωματογραφική τους εικόνα (TLC), αποφασίστηκε η συνένωσή τους σε 18 κλάσματα (Πιν. 34) τα οποία και ελέγχθηκαν φασματοσκοπικά (<sup>1</sup>H-NMR).

**Πιν. 33:** Διαλύτες έκλουσης

| Κλάσμα   | Διαλύτης έκλουσης |           |
|----------|-------------------|-----------|
|          | cHex (%)          | EtOAc (%) |
| CCD1-21  | 95                | 5         |
| CCD22-24 | 85                | 15        |
| CCD25    | 80                | 20        |
| CCD26    | 70                | 30        |
| CCD27    | 50                | 50        |
| CCD28    | -                 | 100       |

Το κλάσμα Tt39-40, μάζας 1.081,1 mg υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία σε στήλη γέλης πυριτίου (silica flash), διαμέτρου 3,5 cm και ύψους πλήρωσης 23 cm. Για το διαχωρισμό θεωρήθηκε το σύστημα cHex-EtOAc (97:3) ισοκρατικά. Συνολικά παρελήφθησαν 87 κλάσματα (Πιν. 35), όγκου 20 ml το καθένα. Τα κλάσματα CCI1 έως CCI87 αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, χρωματογραφήθηκαν με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) σε σύστημα ανάπτυξης κατάλληλης πολικότητας και συνενώθηκαν δίνοντας 24 κλάσματα (Πιν. 36), τα οποία ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

**Πιν. 34 .** Συνενώσεις και μάζες κλασμάτων

| Κλάσμα   | Μάζα (mg) |
|----------|-----------|
| CCD1-4   | 0,1       |
| CCD5     | 0,3       |
| CCD6     | 0,2       |
| CCD7     | 8,5       |
| CCD8     | 2,1       |
| CCD9-10  | 0,2       |
| CCD11    | 0,4       |
| CCD12    | 7,1       |
| CCD13    | 7,3       |
| CCD14    | 7,4       |
| CCD15    | 7,0       |
| CCD16    | 5,7       |
| CCD17    | 7,5       |
| CCD18    | 3,2       |
| CCD19    | 2,4       |
| CCD20    | 2,5       |
| CCD21-24 | 7,4       |
| CCD25-28 | 1,5       |

**Πιν. 35.** Διαλύτες έκλουσης

| Κλάσμα    | Διαλύτης έκλουσης |           |
|-----------|-------------------|-----------|
|           | cHex (%)          | EtOAc (%) |
| CCI1-24   | 97                | 3         |
| CCI25 -36 | 95                | 5         |
| CCI37-52  | 93                | 7         |
| CCI53-71  | 90                | 10        |
| CCI72-79  | 85                | 15        |
| CCI80-81  | 80                | 20        |
| CCI82-87  | -                 | 100       |

Το κλάσμα CCI43-49, μάζας 183,9 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5 μm, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (93:7), με ροή 1,5 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν οκτώ κλάσματα (Πιν. 37), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

Το κλάσμα CCI43-49hp2, μάζας 23,2 mg, υποβλήθηκε στη συνέχεια σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5 μm, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση το σύστημα nHex-EtOAc (95:5), με ροή 1,5 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν τέσσερα κλάσματα (Πιν. 38), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.



**Πιν. 36.** Συνενώσεις και μάζες κλασμάτων

| Κλάσμα   | Μάζα (mg) |
|----------|-----------|
| CCI1-2   | 6,0       |
| CCI3-6   | 9,2       |
| CCI7     | 2,8       |
| CCI8     | 3,7       |
| CCI9     | 3,3       |
| CCI10-12 | 2,5       |
| CCI13    | 1,4       |
| CCI14    | 9,0       |
| CCI15-16 | 4,1       |
| CCI17-20 | 8,8       |
| CCI21-31 | 62,1      |
| CCI32-34 | 22,0      |
| CCI35    | 9,2       |
| CCI36-39 | 103,8     |
| CCI40-42 | 96,0      |
| CCI43-49 | 183,9     |
| CCI50-52 | 87,1      |
| CCI53-60 | 91,4      |
| CCI61-67 | 55,7      |
| CCI68-74 | 47,2      |
| CCI75-77 | 19,0      |
| CCI78-81 | 21,1      |
| CCI82-83 | 31,4      |
| CCI85-88 | 66,8      |

**Πιν. 37.** Χρόνοι έκλυσης και μάζες

| Κλάσμα      | Χρόνος έκλυσης (min) | Μάζα (mg) |
|-------------|----------------------|-----------|
| CCI43-49hp1 | 24,9                 | 57,6      |
| CCI43-49hp2 | 27,3                 | 23,3      |
| CCI43-49hp3 | 28,1                 | 30,4      |
| CCI43-49hp4 | 29,1                 | 21,4      |
| CCI43-49hp5 | 31,2                 | 4,1       |
| CCI43-49hp6 | 32,1                 | 6,8       |
| CCI43-49hp7 | 34,3                 | 11,5      |
| CCI43-49hp8 | 35,3                 | 17,7      |

**Πιν. 38.** Χρόνοι έκλυσης και μάζες

| Κλάσμα         | Χρόνος έκλυσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------------|----------------------|-----------|
| CCI43-49hp2hp1 | 32,8                 | 1,1       |
| CCI43-49hp2hp2 | 34,8                 | 0,2       |
| CCI43-49hp2hp3 | 37,9                 | 1,9       |
| CCI43-49hp2hp4 | 39,1                 | 11,0      |

Το κλάσμα CCI43-49hp2hp3 αφού υδρολύθηκε χρησιμοποιώντας διάλυμα 1M HCl σε MeOH και θέρμανση, διαπιστώθηκε ότι αντιστοιχούσε σε μίγμα δύο μεταβολιτών (εικοσιεξανοϊκός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας και κηρωτικός 4-υδροξυκινναμυλεστέρας σε αναλογία 76,8:23,2).

Το κλάσμα CCI43-49hp2hp4 μετά από υδρόλυση με διάλυμα 1M HCl σε MeOH και θέρμανση, διαπιστώθηκε ότι αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (κηρωτικός 4-υδροξυκινναμυλεστέρας).

Το κλάσμα CCI43-49hr3, μάζας 30,4 mg, υποβλήθηκε περαιτέρω σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5 μm, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (95:5), με ροή διαλύτη έκλουσης 1,5 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν πέντε κλάσματα (Πιν. 39), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

**Πιν. 39.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα         | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------------|-----------------------|-----------|
| CCI43-49hr3hp1 | 33,7                  | 3,4       |
| CCI43-49hr3hp2 | 40                    | 3,2       |
| CCI43-49hr3hp3 | 40,9                  | 14,1      |
| CCI43-49hr3hp4 | 41,3                  | 3,6       |
| CCI43-49hr3hp5 | 33,7                  | 0,5       |

Τα κλάσματα CCI43-49hr3hp2 και CCI43-49hr3hp3-4 αφού υδρολύθηκαν με τη χρήση διαλύματος 1M HCl σε MeOH και θέρμανση διαπιστώθηκε ότι αντιστοιχούσαν σε καθαρές ουσίες (κηρωτικός 4-υδροξυκιναμυλεστέρας και λιγνοκερικός 4-υδροξυκιναμυλεστέρας).

Το κλάσμα CCI43-49hr4, μάζας 21,4 mg, υποβλήθηκε στη συνέχεια σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5 μm, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (95:5), με ροή 1,5 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν πέντε κλάσματα (Πιν. 40), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

**Πιν. 40.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα          | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-----------------|-----------------------|-----------|
| CCI43-49hr4hp 1 | 35,5                  | 1,1       |
| CCI43-49hr4hp 2 | 36,2                  | 1,0       |
| CCI43-49hr4hp 3 | 39,3                  | 0,2       |
| CCI43-49hr4hp 4 | 41,5                  | 2,0       |
| CCI43-49hr4hp 5 | 42,8                  | 6,5       |

Το κλάσμα CCI43-49hr4hp4 αφού υδρολύθηκε με την προσθήκη διαλύματος 1M HCl σε MeOH και θέρμανση, διαπιστώθηκε ότι αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (λιγνοκερικός 4-υδροξυκιναμυλεστέρας).

Το κλάσμα CCI43-49hr4hp5 αφού υδρολύθηκε με τη βοήθεια διαλύματος 1M HCl σε MeOH και θέρμανση, διαπιστώθηκε ότι αποτελούσε μίγμα δύο μεταβολιτών (εικοσιδυανοϊκός 4-υδροξυ-κιναμυλεστέρας και εικοσιτετρ-15-ενοϊκός 4-υδροξυ-κιναμυλεστέρας σε αναλογία 79:21).

Το κλάσμα CCI43-49hr5 και hr6, μάζας 10,9 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5 μm, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-

EtOAc (93:7), με ροή 1,5 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν τέσσερα κλάσματα (Πιν. 41), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

**Πιν. 41.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα         | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------------|-----------------------|-----------|
| CCI43-49hp5hp1 | 8,9                   | 0,3       |
| CCI43-49hp5hp2 | 15,5                  | 0,5       |
| CCI43-49hp5hp3 | 27,5                  | 1,3       |
| CCI43-49hp5hp4 | 28,6                  | 7,5       |

Το κλάσμα CCI43-49hp5hp4 αφού υδρολύθηκε με τη χρήση διαλύματος 1M HCl σε MeOH και θέρμανση, αποδείχθηκε ότι αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (φερουλικός εικοσανυλεστέρας).

Το κλάσμα CCI43-49hp 8, μάζας 17,7 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (93:7), με ροή 1,5 ml/min. Λόγω δυσδιαλυτότητας του κλάσματος στην κινητή φάση διηθήθηκε δίνοντας διαυγές διήθημα μάζας 7,1 mg, το οποίο στη συνέχεια υποβλήθηκε σε HPLC. Συνολικά συλλέχθηκαν δύο κλάσματα (Πιν. 42), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

**Πιν. 42.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα          | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-----------------|-----------------------|-----------|
| CCI43-49hp8hp 1 | 16                    | 1,0       |
| CCI43-49hp8hp 2 | 30                    | 2,7       |

Το κλάσμα CCI43-49hp8hp2 αφού υδρολύθηκε με την προσθήκη διαλύματος 1M HCl σε MeOH και θέρμανση, διαπιστώθηκε ότι επρόκειτο για καθαρή ουσία (φερουλικός εικοσιεξυλεστέρας).

Το κλάσμα Tt59-60, μάζας 1.473,5 mg υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία σε στήλη γέλης πυριτίου (silica flash), διαμέτρου 3,5 cm και ύψους πλήρωσης 21 cm. Για το διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε το σύστημα cHex-EtOAc (80:20). Συνολικά παρελήφθησαν 81 κλάσματα (Πιν. 43), όγκου 20 ml το καθένα. Τα κλάσματα CCH1 έως CCH81 αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, χρωματογραφήθηκαν με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) σε σύστημα ανάπτυξης κατάλληλης πολικότητας και συνενώθηκαν δίνοντας 18 κλάσματα (Πιν. 44), τα οποία ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα CCH80 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (γκαρντενίνη B).

**Πιν. 43.** Διαλύτες έκλουσης

| Κλάσμα   | Διαλύτης έκλουσης |           |
|----------|-------------------|-----------|
|          | cHex (%)          | EtOAc (%) |
| CCH1-28  | 80                | 20        |
| CCH29-48 | 70                | 30        |
| CCH49-61 | 60                | 40        |
| CCH62-65 | 50                | 50        |
| CCH66-70 | 40                | 60        |
| CCH71-81 | -                 | 100       |

**Πιν. 44.** Συνενώσεις και μάζες κλασμάτων

| Κλάσμα   | Μάζα (mg) |
|----------|-----------|
| CCH1-2   | 6,3       |
| CCH 3-7  | 20,0      |
| CCH9     | 5,8       |
| CCH10    | 6,6       |
| CCH11-12 | 32,2      |
| CCH13-18 | 207,5     |
| CCH19-22 | 148,0     |
| CCH23-28 | 197,0     |
| CCH29-33 | 114,6     |
| CCH34-39 | 241,3     |
| CCH40-49 | 109,3     |
| CCH50-62 | 59,4      |
| CCH63-67 | 6,8       |
| CCH68-72 | 10,4      |
| CCH73-77 | 17,6      |
| CCH78-79 | 50,5      |
| CCH80    | 2,5       |
| CCH81    | 8,7       |

Το κλάσμα CCH13-18, μάζας 207,5 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5 μm, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (80:20), με ροή διαλύτη έκλουσης 1,5 ml/min. Λόγω δυσδιαλυτότητας του στους διαλύτες έκλουσης διηθήθηκε και προέκυψε διαυγές διήθημα μάζας 131,1 mg, το οποίο και υποβλήθηκε σε HPLC. Συνολικά συλλέχθηκαν έξι κλάσματα (Πιν. 45), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα CCH13-18hp3 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (3,4,3',4'-τετρα-υδρόξυ-5,5'-δι-ισοπροπυλο-2,2'διμεθυλο-διφαινύλιο).

**Πιν. 45.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα      | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-------------|-----------------------|-----------|
| CCH13-18hp1 | 17,9                  | 35,0      |
| CCH13-18hp2 | 19,5                  | 15,6      |
| CCH13-18hp3 | 21,7                  | 52,4      |
| CCH13-18hp4 | 23,9                  | 1,5       |
| CCH13-18hp5 | 27,9                  | 2,3       |

Το κλάσμα CCH13-18hp4, μάζας 1,5 mg, υποβλήθηκε εκ νέου σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5 μm, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή

φάση nHex-EtOAc (85:15), με ροή 2,0 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν τέσσερα κλάσματα (Πιν. 46), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

**Πιν. 46.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα         | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------------|-----------------------|-----------|
| CCH13-18hp4hp1 | 20,1                  | 0,2       |
| CCH13-18hp4hp2 | 21,6                  | 0,4       |
| CCH13-18hp4hp3 | 22,4                  | 0,3       |
| CCH13-18hp4hp4 | 30,1                  | 0,6       |

Το κλάσμα CCH13-18hp5, μάζας 2,3 mg, υποβλήθηκε στη συνέχεια σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (85:15), με ροή 2,0 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν τέσσερα κλάσματα (Πιν. 47), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

**Πιν. 47.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα         | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------------|-----------------------|-----------|
| CCH13-18hp5hp1 | 20,5                  | 0,4       |
| CCH13-18hp5hp2 | 22,1                  | 0,6       |
| CCH13-18hp5hp3 | 23,2                  | 0,3       |
| CCH13-18hp5hp4 | 32,1                  | 1,0       |

Το κλάσμα CCH19-22, μάζας 148,0 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (80:20), με ροή διαλύτη 1,5 ml/min. Λόγω δυσδιαλυτότητας του στους διαλύτες έκλουσης διηθήθηκε και προέκυψε διαυγές διήθημα μάζας 101,1 mg, το οποίο και υποβλήθηκε σε HPLC. Συνολικά συλλέχθηκαν έξι κλάσματα (Πιν. 48), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι τα κλάσματα CCH19-22hp1, CCH19-22hp3 και CCH19-22hp4 αντιστοιχούσαν σε καθαρές ουσίες (ολεανολικό οξύ, 3,4,3',4'-τετρα-υδρόξυ-5,5'-δι-ισοπροπυλ-2,2'διμεθυλ-διφαινόλιο και θυμοκαντιλικίνη, αντίστοιχα).

**Πιν. 48.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα      | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-------------|-----------------------|-----------|
| CCH19-22hp1 | 16,6                  | 12,0      |
| CCH19-22hp2 | 17,7                  | 20,5      |
| CCH19-22hp3 | 20,6                  | 32,0      |
| CCH19-22hp4 | 21,0                  | 9,3       |
| CCH19-22hp5 | 21,9                  | 8,6       |
| CCH19-22hp6 | 24,7                  | 6,7       |

Το κλάσμα CCH19-22hp2, μάζας 17,7 mg, υποβλήθηκε περαιτέρω σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5 μm, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (80:20), με ροή 1,5 ml/min. Λόγω της δυσδιαλυτότητας του στους διαλύτες έκλουσης διηθήθηκε στη συνέχεια δίνοντας διαυγές διήθημα μάζας 7,5 mg, το οποίο και υποβλήθηκε σε HPLC. Συνολικά συλλέχθηκαν τέσσερα κλάσματα (Πιν. 49), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

**Πιν. 49.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα         | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------------|-----------------------|-----------|
| CCH19-22hp2hp1 | 26,4                  | 2,3       |
| CCH19-22hp2hp2 | 29,1                  | 1,9       |
| CCH19-22hp2hp3 | 30,2                  | 1,1       |
| CCH19-22hp2hp4 | 32,8                  | 1,7       |

Το κλάσμα CCH19-22hp5, μάζας 8,6 mg, υποβλήθηκε στη συνέχεια σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5 μm, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (85:15), με ροή 1,5 ml/min. Λόγω δυσδιαλυτότητας του στους διαλύτες έκλουσης διηθήθηκε και το διαυγές διήθημα που προέκυψε μάζας 11,9 mg υποβλήθηκε σε HPLC. Συνολικά συλλέχθηκαν επτά κλάσματα (Πιν. 50), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

**Πιν. 50.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα         | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------------|-----------------------|-----------|
| CCH19-22hp5hp1 | 24,8                  | 1,9       |
| CCH19-22hp5hp2 | 26,5                  | 0,8       |
| CCH19-22hp5hp3 | 27,6                  | 0,8       |
| CCH19-22hp5hp4 | 33,1                  | 1,2       |
| CCH19-22hp5hp5 | 34,6                  | 1,3       |
| CCH19-22hp6hp6 | 36,0                  | 0,8       |
| CCH19-22hp6hp7 | 39,1                  | 0,8       |

Στη συνέχεια το κλάσμα CCH19-22hp6hp6, μάζας 0,8 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5 μm, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (85:15), με ροή 2,0 ml/min. Ελήφθη ένα κλάσμα (Πιν. 51), το οποίο αφού συμπυκνώθηκε υπό κενό, ελέγχθηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

**Πιν. 51.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα         | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------------|-----------------------|-----------|
| CCH19-22hp6hp6 | 27,6                  | 0,5       |

Το κλάσμα CCH23-28, μάζας 197,0 mg, υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5 μm, 25 cm x 8 mm) με κινητή φάση nHex-EtOAc (80:20), με ροή 1,5 ml/min. Λόγω δυσδιαλυτότητας του στους διαλύτες έκλουσης διηθήθηκε και στο διαυγές διήθημα μάζας 146,1 mg που προέκυψε, έγινε HPLC. Συνολικά συλλέχθηκαν δέκα

κλάσματα (Πιν. 52), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι τα κλάσματα CCH23-28hr4 και CCH23-28hr9 αντιστοιχούσαν σε καθαρές ουσίες (3,4,3',4'-τετρα-υδροξυ-5,5'-δι-ισοπροπυλο-2,2'διμεθυλοδιφαινύλιο και θυμοκαντιλικίνη, αντίστοιχα).

**Πιν. 52.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα       | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|--------------|-----------------------|-----------|
| CCH23-28hr1  | 16,5                  | 13,9      |
| CCH23-28hr2  | 17,2                  | 22,9      |
| CCH23-28hr3  | 18,7                  | 19,2      |
| CCH23-28hr4  | 20,1                  | 17,0      |
| CCH23-28hr5  | 20,9                  | 6,1       |
| CCH23-28hr6  | 22,2                  | 4,7       |
| CCH23-28hr7  | 23,1                  | 12,8      |
| CCH23-28 hr8 | 24,2                  | 1,9       |
| CCH23-28hr9  | 24,8                  | 12,3      |
| CCH23-28hr10 | 25,6                  | 9,2       |

Το κλάσμα CCH23-28hr7, μάζας 12,8 mg, στη συνέχεια υποβλήθηκε σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (85:15), με ροή 1,5 ml/min. Λόγω δυσδιαλυτότητας του στους διαλύτες έκλουσης διηθήθηκε και το διαυγές διήθημα μάζας 8,9 mg που προέκυψε υποβλήθηκε σε HPLC. Συνολικά συλλέχθηκαν πέντε κλάσματα (Πιν. 53), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα CCH23-28hr7hr4 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (4-υδροξυ-βενζαλδεύδη).

**Πιν. 53.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα         | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------------|-----------------------|-----------|
| CCH23-28hr7hr1 | 25,3                  | 1,5       |
| CCH23-28hr7hr2 | 27,2                  | 2,7       |
| CCH23-28hr7hr3 | 31,6                  | 0,4       |
| CCH23-28hr7hr4 | 33,3                  | 0,7       |
| CCH23-28hr7hr5 | 34,7                  | 0,6       |

Το κλάσμα CCH23-28hr10, μάζας 9,2 mg, υποβλήθηκε περαιτέρω σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (85:15), με ροή 1,5 ml/min. Λόγω δυσδιαλυτότητας του στους διαλύτες έκλουσης διηθήθηκε και το διαυγές διήθημα που ελήφθη, μάζας 7,4 mg, υποβλήθηκε σε HPLC. Συνολικά συλλέχθηκαν πέντε κλάσματα ( Πιν. 54), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα CCH23-28hr10hr4 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (βανιλίνη).

**Πιν. 54.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα          | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-----------------|-----------------------|-----------|
| CCH23-28hp10hp1 | 24,9                  | 1,2       |
| CCH23-28hp10hp2 | 26,6                  | 0,8       |
| CCH23-28hp10hp3 | 27,2                  | 1,5       |
| CCH23-28hp10hp4 | 36,5                  | 0,7       |
| CCH23-28hp10hp5 | 38,3                  | 0,8       |

Το κλάσμα Tt68-82, μάζας 10,4 g υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία με την υποβοήθηση κενού (VLC) σε στήλη γέλης πυριτίου, διαμέτρου 7 cm και ύψους πλήρωσης 7 cm. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε σύστημα διαλυτών αυξανόμενης πολικότητας (Πιν. 55). Συνολικά παρελήφθησαν 20 κλάσματα, όγκου 200 ml το καθένα. Τα κλάσματα TB1 έως TB20 αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, χρωματογραφήθηκαν με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) σε σύστημα ανάπτυξης κατάλληλης πολικότητας και στη συνέχεια συνενώθηκαν σε 17 κλάσματα (Πιν. 56), τα οποία ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

**Πιν. 55:** Διαλύτες έκλουσης

| Κλάσμα  | Διαλύτης έκλουσης |           |         |
|---------|-------------------|-----------|---------|
|         | cHex (%)          | EtOAc (%) | MeOH(%) |
| TB1     | 90                | 10        | -       |
| TB2-8   | 80                | 20        | -       |
| TB9     | 75                | 25        | -       |
| TB10    | 70                | 30        | -       |
| TB11    | 60                | 40        | -       |
| TB12    | 50                | 50        | -       |
| TB13    | 40                | 60        | -       |
| TB14    | 30                | 70        | -       |
| TB15    | 20                | 80        | -       |
| TB16    | 10                | 90        | -       |
| TB17    | -                 | 100       | -       |
| TB18    | -                 | 50        | 50      |
| TB19-20 | -                 | -         | 100     |

Το κλάσμα TB14, μάζας 1,5438 g υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία σε στήλη γέλης πυριτίου, διαμέτρου 3,5 cm και ύψους πλήρωσης 31,5 cm. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκε το σύστημα cHex-EtOAc (80:20). Συνολικά παρελήφθησαν 115 κλάσματα (Πιν. 57), όγκου 20 ml το καθένα. Τα κλάσματα C1F1 έως C1F115 αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, χρωματογραφήθηκαν με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) σε σύστημα ανάπτυξης κατάλληλης πολικότητας και στη συνέχεια συνενώθηκαν σε 42 κλάσματα (Πιν. 58), τα οποία ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα C1F15 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (ολεανολικό οξύ).



**Πιν. 56 .** Συνενώσεις και μάζες κλασμάτων

| <b>Κλάσμα</b> | <b>Μάζα (mg)</b> |
|---------------|------------------|
| TB 1          | 13,4             |
| TB2           | 6,2              |
| TB3           | 0,2              |
| TB4-5         | 8,1              |
| TB6           | 4,4              |
| TB7           | 3,6              |
| TB8           | 4,2              |
| TB9-10        | 36,5             |
| TB11-12       | 181,6            |
| TB13          | 886,9            |
| TB14          | 1.543,8          |
| TB15          | 1.666,6          |
| TB16          | 911,5            |
| TB17          | 615,5            |
| TB18          | 68,0             |
| TB19          | 40,6             |
| TB20          | 861,8            |

**Πιν. 57.** Διαλύτες έκλουσης

| <b>Κλάσμα</b> | <b>Διαλύτης έκλουσης</b> |                  |
|---------------|--------------------------|------------------|
|               | <b>cHex (%)</b>          | <b>EtOAc (%)</b> |
| C1F1-14       | 80                       | 20               |
| C1F15-107     | 70                       | 30               |
| C1F108-115    | -                        | 100              |

Το κλάσμα C1F16, μάζας 9,0 mg, υποβλήθηκε σε HPLC αντίστροφης φάσης (Econosphere C18, 10 $\mu$ , 25 cm x 10 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση MeOH-H<sub>2</sub>O (85:15), με ροή 2,0 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν δύο κλάσματα (Πιν. 59), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

Το κλάσμα C1F16hp1, μάζας 5,2 mg, υποβλήθηκε στη συνέχεια σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu$ m, 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex-EtOAc (98:2), με ροή 2,0 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν έξι κλάσματα (Πιν. 60), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα C1F16hp1hp1 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (ολεανολικό οξύ).

Μέρος του ιζήματος του κλάσματος C1F17, μάζας 11,6 mg, υποβλήθηκε σε HPLC αντίστροφης φάσης (Econosphere C18, 10 $\mu$ , 25 cm x 10 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση MeOH-H<sub>2</sub>O (85:15), με ροή 2,0 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν δύο κλάσματα (Πιν. 61), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

**Πιν. 58 .** Συνενώσεις και μάζες κλασμάτων

| <b>Κλάσμα</b>  | <b>Μάζα (mg)</b> |
|----------------|------------------|
| C1F1           | 0,5              |
| C1F2-4         | 1,5              |
| C1F5           | 0,3              |
| C1F6           | 0,4              |
| C1F7           | 0,3              |
| C1F8           | 0,4              |
| C1F9           | 0,2              |
| C1F10          | 0,3              |
| C1F13          | 0,1              |
| C1F14          | 0,9              |
| C1F15          | 0,8              |
| C1F16          | 9,0              |
| C1F17          | 28,6             |
| C1F17 ίζημα    | 32,8             |
| C1F18          | 13,3             |
| C1F18 ίζημα    | 22,6             |
| C1F19-21       | 68,9             |
| C1F22-23       | 32,3             |
| C1F24-25       | 23,1             |
| C1F26-28       | 28,0             |
| C1F29-33       | 62,2             |
| C1F34-36       | 56,2             |
| C1F37-41       | 43,3             |
| C1F37-41 ίζημα | 30,3             |
| C1F42-44       | 46,5             |
| C1F42-44 ίζημα | 1,4              |
| C1F45-48       | 111,8            |
| C1F49-57       | 198,7            |
| C1F58-61       | 89,6             |
| C1F62-67       | 130,7            |
| C1F68          | 16,3             |
| C1F69-79       | 82,4             |
| C1F75-79       | 35,2             |
| C1F80-87       | 35,7             |
| C1F88-92       | 14,2             |
| C1F94-100      | 13,7             |
| C1F101-104     | 10,2             |
| C1F105-106     | 9,2              |
| C1F107-109     | 16,9             |
| C1F110-113     | 125,5            |
| C1F114         | 6,8              |
| C1F115         | 1,5              |

**Πιν. 59.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| <b>Κλάσμα</b> | <b>Χρόνος έκλουσης (min)</b> | <b>Μάζα (mg)</b> |
|---------------|------------------------------|------------------|
| C1F16hp1      | 7,7                          | 5,3              |
| C1F16hp2      | 8,4                          | 2,0              |

**Πιν. 60.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα      | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-------------|-----------------------|-----------|
| C1F16hp1hp1 | 3,3                   | 0,4       |
| C1F16hp1hp2 | 4,1                   | 0,7       |
| C1F16hp1hp3 | 6,8                   | 0,6       |
| C1F16hp1hp4 | 7,6                   | 1,9       |
| C1F16hp1hp5 | 8,4                   | 0,8       |
| C1F16hp1hp6 | 12,3                  | 0,6       |

**Πιν. 61.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα   | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------|-----------------------|-----------|
| C1F17hp1 | 7,8                   | 6,8       |
| C1F17hp2 | 8,5                   | 2,0       |

Το κλάσμα C1F17hp1, μάζας 6,8 mg, υποβλήθηκε περαιτέρω σε HPLC κανονικής φάσης (Kromasil 100 sil 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση nHex:EtOAc (98:2), με ροή 2,0 ml/min. Συλλέχθηκαν τρία κλάσματα (Πιν. 62), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα C1F17hp1hp2 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (ουρσολικό οξύ).

**Πιν. 62.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα      | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-------------|-----------------------|-----------|
| C1F17hp1hp1 | 6,8                   | 1,1       |
| C1F17hp1hp2 | 7,9                   | 2,1       |
| C1F17hp1hp3 | 8,6                   | 1,5       |

Το υπόλοιπο του ιζήματος C1F17i, μάζας 21,2 mg, υποβλήθηκε σε HPLC αντίστροφης φάσης (Kromasil C18, 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση MeOH-CHCl<sub>3</sub> (98:2), με ροή 2,0 ml/min. Συλλέχθηκαν τέσσερα κλάσματα (Πιν. 63), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα C1F17ihp4 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (ουρσολικό οξύ).

**Πιν. 63.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα    | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-----------|-----------------------|-----------|
| C1F17ihp1 | 4,5                   | 4,6       |
| C1F17ihp2 | 6,5                   | 1,2       |
| C1F17ihp3 | 7,2                   | 1,5       |
| C1F17ihp4 | 7,8                   | 12,4      |

Το κλάσμα C1F24-25, μάζας 23,1 mg, υποβλήθηκε σε HPLC αντίστροφης φάσης (Kromasil C18, 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση MeOH-CHCl<sub>3</sub> (98:2), με ροή 2,0 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν τέσσερα κλάσματα (Πιν. 64), τα οποία

αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι τα κλάσματα C1F24-25hr3 και C1F24-25hr4 αντιστοιχούσαν σε καθαρές ουσίες (μικρομερικό οξύ και ουρσολικό οξύ, αντίστοιχα).

**Πιν. 64.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα      | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-------------|-----------------------|-----------|
| C1F24-25hr1 | 4,6                   | 0,6       |
| C1F24-25hr2 | 5,0                   | 1,3       |
| C1F24-25hr3 | 6,8                   | 1,8       |
| C1F24-25hr4 | 7,9                   | 9,9       |

Το κλάσμα C1F26-28, μάζας 28,0 mg, υποβλήθηκε σε HPLC αντίστροφης φάσης (Kromasil C18, 5  $\mu\text{m}$ , 25 cm x 8 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση MeOH-H<sub>2</sub>O (85:15), με ροή 2,0 ml/min. Συλλέχθηκαν τρία κλάσματα (Πιν. 65), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα C1F26-28hr1 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (μικρομερικό οξύ).

**Πιν. 65.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα      | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-------------|-----------------------|-----------|
| C1F26-28hr1 | 4,9                   | 1,6       |
| C1F26-28hr2 | 5,9                   | 6,3       |
| C1F26-28hr3 | 7,5                   | 1,8       |

Μέρος του κλάσματος C1F34-36, μάζας 17,1 mg, υποβλήθηκε σε παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου χωρίς δείκτη φθορισμού σε γυάλινες πλάκες 20 x 20 cm (Kieselgel 60, Merck, Art. 5721), με υγρό ανάπτυξης τους διαλύτες CHCl<sub>3</sub>-MeOH (90:10). Συνολικά παραλήφθηκαν επτά ζώνες (Πιν. 61), οι οποίες αφού εκχυλίστηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, διηθήθηκαν, συμπυκνώθηκαν υπό κενό και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

**Πιν. 66.** R<sub>f</sub> και μάζες

| Ζώνη       | R <sub>f</sub> | Βάρος |
|------------|----------------|-------|
| C1F34-36Z1 | 0,44           | 0,9   |
| C1F34-36Z2 | 0,50           | 2,4   |
| C1F34-36Z3 | 0,54           | 1,5   |
| C1F34-36Z4 | 0,56           | 4,7   |
| C1F34-36Z5 | 0,61           | 3,0   |
| C1F34-36Z6 | 0,64           | 0,7   |
| C1F34-36Z7 | 0,88           | 1,4   |

Μέρος του κλάσματος C1F37-41, μάζας 14,1 mg, υποβλήθηκε σε παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου χωρίς δείκτη φθορισμού σε γυάλινες πλάκες 20 x 20 cm (Kieselgel 60, Merck, Art. 5721), με υγρό ανάπτυξης CHCl<sub>3</sub>-

MeOH (90:10). Συνολικά παραλήφθησαν εννέα ζώνες (Πιν. 67), οι οποίες αφού εκχυλίστηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, διηθήθηκαν, συμπυκνώθηκαν υπό κενό, και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι η ζώνη C1F37-41Z6 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (γκενκβανίνη).

Πιν. 67. R<sub>f</sub> και μάζες

| Ζώνη       | R <sub>f</sub> | Βάρος |
|------------|----------------|-------|
| C1F37-41Z1 | 0,42           | 0,7   |
| C1F37-41Z2 | 0,49           | 0,4   |
| C1F37-41Z3 | 0,53           | 1,0   |
| C1F37-41Z4 | 0,58           | 4,5   |
| C1F37-41Z5 | 0,62           | 0,6   |
| C1F37-41Z6 | 0,65           | 1,2   |
| C1F37-41Z7 | 0,68           | 0,6   |
| C1F37-41Z8 | 0,76           | 0,6   |
| C1F37-41Z9 | 0,83           | 0,7   |

Το C1F42-44 και το ίζημα του κλάσματος C1F37-41 και, συνολικής μάζας 76,8 mg υποβλήθηκαν σε υγρή χρωματογραφία σε στήλη γέλης πυριτίου (silica flash), διαμέτρου 2,0 cm και ύψους πλήρωσης 27 cm. Χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών ισοκρατικά cHex-EtOAc (75:25). Συνολικά παρελήφθησαν 30 κλάσματα (Πιν. 68), όγκου 20 ml το καθένα. Τα κλάσματα CCG1 έως CCG 50 μετά από συμπύκνωση και χρωματογραφικό έλεγχο (TLC) σε σύστημα ανάπτυξης κατάλληλης πολικότητας συνενώθηκαν σε 11 κλάσματα (Πιν. 69), τα οποία ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα CCG30-36 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (γκενκβανίνη).

Πιν. 68. Διαλύτες έκλουσης

| Κλάσμα   | Διαλύτης έκλουσης |           |
|----------|-------------------|-----------|
|          | cHex (%)          | EtOAc (%) |
| CCG1-20  | 75                | 25        |
| CCG21-42 | 70                | 30        |
| CCG43-50 | -                 | 100       |

Πιν. 69. Συνενώσεις και μάζες των κλασμάτων

| Κλάσμα   | Μάζα (mg) |
|----------|-----------|
| CCG1-9   | 1,9       |
| CCG10    | 0,1       |
| CCG11-12 | 5,0       |
| CCG13-20 | 5,8       |
| CCG21-24 | 8,6       |
| CCG25-29 | 25,9      |
| CCG30-36 | 10,9      |
| CCG37-43 | 6,8       |
| CCG44-45 | 1,8       |
| CCG45-46 | 3,0       |
| CCG47-50 | 2,7       |

Μέρος του κλάσματος CCG25-29, μάζας 12,2 mg, υποβλήθηκε σε παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου χωρίς δείκτη φθορισμού σε γυάλινες πλάκες 20 x 20 cm (Kieselgel 60, Merck, Art. 5721), με υγρό ανάπτυξης CHCl<sub>3</sub>-MeOH (90:10). Συνολικά παραλήφθησαν πέντε ζώνες (Πιν. 70), οι οποίες αφού εκχυλίστηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> διηθήθηκαν, συμπυκνώθηκαν υπό κενό και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

Πιν. 70. R<sub>f</sub> και μάζες

| Ζώνη       | R <sub>f</sub> | Βάρος |
|------------|----------------|-------|
| CCG25-29Z1 | 0,56           | 0,8   |
| CCG25-29Z2 | 0,63           | 1,1   |
| CCG25-29Z3 | 0,66           | 3,5   |
| CCG25-29Z4 | 0,79           | 2,4   |
| CCG25-29Z5 | 0,94           | 2,7   |

Μέρος του κλάσματος C1F45-48, μάζας 50,2 mg, υποβλήθηκε σε παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου χωρίς δείκτη φθορισμού σε γυάλινες πλάκες 20 x 20 cm (Kieselgel 60, Merck, Art. 5721), με υγρό ανάπτυξης CHCl<sub>3</sub>-MeOH (90:10). Συνολικά παραλήφθησαν δέκα ζώνες (Πιν. 71), οι οποίες αφού εκχυλίστηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, διηθήθηκαν, συμπυκνώθηκαν υπό κενό και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι οι ζώνες C1F45-48Z5 και C1F45-48Z10 αντιστοιχούσαν σε καθαρές ουσίες (νεβαντενσίνη και 5-O-δεμεθυλονομπλετίνη, αντίστοιχα).

Πιν. 71. R<sub>f</sub> και μάζες

| Ζώνη        | R <sub>f</sub> | Βάρος |
|-------------|----------------|-------|
| C1F45-48Z1  | 0,47           | 3,3   |
| C1F45-48Z2  | 0,51           | 5,9   |
| C1F45-48Z3  | 0,57           | 0,6   |
| C1F45-48Z4  | 0,63           | 11,4  |
| C1F45-48Z5  | 0,66           | 2,3   |
| C1F45-48Z6  | 0,68           | 5,1   |
| C1F45-48Z7  | 0,72           | 5,8   |
| C1F45-48Z8  | 0,78           | 0,8   |
| C1F45-48Z9  | 0,87           | 2,4   |
| C1F45-48Z10 | 0,90           | 5,2   |

Το κλάσμα C1F49-57, μάζας 198,7 mg υποβλήθηκε σε υγρή χρωματογραφία σε στήλη γέλης πυριτίου (silica flash), διαμέτρου 2,0 cm και ύψους πλήρωσης 32 cm. Για το διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε το σύστημα cHex-EtOAc (60:40). Συνολικά παρελήφθησαν 30 κλάσματα (Πιν. 72), όγκου 20 ml το καθένα. Τα κλάσματα CCE1 έως CCE30 μετά από συμπύκνωση και χρωματογραφικό έλεγχο (TLC) συνενώθηκαν σε 15 κλάσματα (Πιν. 73), τα οποία ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

**Πιν. 72.** Διαλύτες έκλουσης

| Κλάσμα   | Διαλύτης έκλουσης |           |
|----------|-------------------|-----------|
|          | cHex (%)          | EtOAc (%) |
| CCE1-20  | 60                | 40        |
| CCE21-28 | 70                | 30        |
| CCE29-30 | -                 | 100       |

**Πιν. 73 .** Συνενώσεις και μάζες των κλασμάτων

| Κλάσμα         | Μάζα (mg) |
|----------------|-----------|
| CCE1-3         | 0,5       |
| CCE4           | 1,0       |
| CCE5           | 1,5       |
| CCE6           | 3,1       |
| CCE7           | 1,9       |
| CCE8           | 1,4       |
| CCE9           | 0,5       |
| CCE10          | 2,9       |
| CCE11-12       | 9,7       |
| CCE13-16       | 63,5      |
| CCE17-21       | 62,3      |
| CCE17-21 ίζημα | 22,1      |
| CCE22-28       | 4,5       |
| CCE29          | 8,4       |
| CCE30          | 1,3       |

Το κλάσμα CCE13-16, μάζας 63,5 mg, υποβλήθηκε σε HPLC αντίστροφης φάσης (Econosphere C18, 10μ, 25 cm x 10 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση MeOH-AcOH 5% (60:40), με ροή 2,0 ml/min. Συνολικά συλλέχθηκαν πέντε κλάσματα (Πιν. 74), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα CCE13-16hr1 ήταν καθαρή ουσία (ναριγγενίνη).

**Πιν. 74.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα      | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|-------------|-----------------------|-----------|
| CCE13-16hr1 | 9,6                   | 9,4       |
| CCE13-16hr2 | 10,1                  | 2,6       |
| CCE13-16hr3 | 12,7                  | 3,4       |
| CCE13-16hr4 | 14,1                  | 3,1       |
| CCE13-16hr5 | 15,6                  | 6,7       |

Το κλάσμα CCE13-16hr3, μάζας 3,4 mg, υποβλήθηκε σε παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου χωρίς δείκτη φθορισμού σε γυάλινες πλάκες 20 x 20 cm (Kieselgel 60, Merck, Art. 5721), με υγρό ανάπτυξης CHCl<sub>3</sub>-MeOH (90:10). Συνολικά παραλήφθηκαν δύο ζώνες (Πιν. 75), οι οποίες αφού εκχυλίστηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, διηθήθηκαν συμπυκνώθηκαν υπό κενό, και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι η ζώνη CCE13-16hr3Z1 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (νεβαντενσίνη).

**Πιν. 75 . R<sub>f</sub> και μάζες**

| <b>Ζώνη</b>   | <b>R<sub>f</sub></b> | <b>Βάρος</b> |
|---------------|----------------------|--------------|
| CCE13-16hp3Z1 | 0,66                 | 1,8          |
| CCE13-16hp3Z2 | 0,92                 | 1,0          |

Το κλάσμα CCE13-16hp5, μάζας 6,7 mg, υποβλήθηκε σε παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου χωρίς δείκτη φθορισμού σε γυάλινες πλάκες 20 x 20 cm (Kieselgel 60, Merck, Art. 5721), με υγρό ανάπτυξης CHCl<sub>3</sub>-MeOH (90:10). Συνολικά παραλήφθησαν δύο ζώνες (Πιν. 76), οι οποίες αφού εκχυλίστηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, διηθήθηκαν συμπυκνώθηκαν υπό κενό, και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι η ζώνη CCE13-16hp6Z2 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (5-O-δεμεθυλονομιλετίνη).

**Πιν. 76. R<sub>f</sub> και μάζες**

| <b>Ζώνη</b>   | <b>R<sub>f</sub></b> | <b>Βάρος</b> |
|---------------|----------------------|--------------|
| CCE13-16hp5Z1 | 0,79                 | 1,1          |
| CCE13-16hp5Z2 | 0,93                 | 3,3          |

Το κλάσμα CCE17-21, μάζας 62,3 mg, υποβλήθηκε σε HPLC αντίστροφης φάσης (Econosphere C18, 10μ, 25 cm x 10 mm) με κινητή φάση MeOH-AcOH 5% (60:40), με ροή 2,0 ml/min. Συλλέχθησαν δύο κλάσματα (Πιν. 77), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Με αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα CCE17-21hp2 ήταν καθαρή ουσία (5-O-δεμεθυλονομιλετίνη).

**Πιν. 77. Χρόνοι έκλουσης και μάζες**

| <b>Κλάσμα</b> | <b>Χρόνος έκλουσης (min)</b> | <b>Μάζα (mg)</b> |
|---------------|------------------------------|------------------|
| CCE17-21hp1   | 13,1                         | 8,2              |
| CCE17-21hp2   | 15,7                         | 4,3              |

Το κλάσμα CCE17-21hp1, μάζας 8,2 mg, υποβλήθηκε σε παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου χωρίς δείκτη φθορισμού σε γυάλινες πλάκες 20 x 20 cm (Kieselgel 60, Merck, Art. 5721), με υγρό ανάπτυξης CHCl<sub>3</sub>-MeOH (15:1). Παραλήφθησαν δύο ζώνες (Πιν. 78), οι οποίες αφού εκχυλίστηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, διηθήθηκαν συμπυκνώθηκαν υπό κενό, και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι η ζώνη CCE17-21hp1Z1 αντιστοιχούσε σε καθαρή ουσία (νεβαντενσίνη).

**Πιν. 78 . R<sub>f</sub> και μάζες**

| <b>Ζώνη</b>   | <b>R<sub>f</sub></b> | <b>Βάρος</b> |
|---------------|----------------------|--------------|
| CCE13-16hp5Z1 | 0,65                 | 3,5          |
| CCE13-16hp5Z2 | 0,76                 | 3,3          |

Το ίζημα του κλάσματος CCE17-21i, μάζας 22,0 mg, υποβλήθηκε σε παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου χωρίς



δείκτη φθορισμού σε γυάλινες πλάκες 20 x 20 cm (Kieselgel 60, Merck, Art. 5721), με υγρό ανάπτυξης CHCl<sub>3</sub>-MeOH (90:10). Παραλήφθησαν πέντε ζώνες (Πιν. 79), οι οποίες αφού εκχυλίστηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, διηθήθηκαν συμπυκνώθηκαν υπό κενό, και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι οι ζώνες CCE17-21iZ2 και CCE17-21iZ5 αντιστοιχούσαν σε καθαρές ουσίες (ξανθομικρόλη και 5-Ο-δεμεθυλονομπλετίνη, αντιστοίχα).

Πιν. 79 . R<sub>f</sub> και μάζες

| Ζώνη        | R <sub>f</sub> | Βάρος |
|-------------|----------------|-------|
| CCE17-21iZ1 | 0,53           | 0,8   |
| CCE17-21iZ2 | 0,67           | 10,9  |
| CCE17-21iZ3 | 0,78           | 0,7   |
| CCE17-21iZ4 | 0,82           | 0,6   |
| CCE17-21iZ5 | 0,93           | 2,3   |

Το κλάσμα C1F68, μάζας 16,3 mg, υποβλήθηκε σε HPLC αντίστροφης φάσης (Econosphere C18, 10μ, 25 cm x 10 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση MeOH-AcOH 5% (45:55), με ροή 2,0 ml/min. Συλλέχθηκαν τέσσερα κλάσματα (Πιν. 80), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

Πιν. 80. Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα   | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------|-----------------------|-----------|
| C1F68hp1 | 13,0                  | 5,9       |
| C1F68hp2 | 15,4                  | 1,0       |
| C1F68hp3 | 17,1                  | 2,7       |
| C1F68hp4 | 18,0                  | 0,8       |

Το κλάσμα C1F68hp1, μάζας 5,9 mg, υποβλήθηκε σε παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου χωρίς δείκτη φθορισμού σε γυάλινες πλάκες 20 x 20 cm (Kieselgel, Merck, Art. 5721), με υγρό ανάπτυξης CHCl<sub>3</sub>-MeOH (98:2). Παραλήφθησαν δύο ζώνες (Πιν. 81), οι οποίες αφού εκχυλίστηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, διηθήθηκαν συμπυκνώθηκαν υπό κενό, και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι οι ζώνες C1F68hp3Z1 και C1F 68hp3Z2 αντιστοιχούσαν σε καθαρές ουσίες (νεβαντενοίνη και 7-μεθυλοσουνταχτινή).

Πιν. 81. R<sub>f</sub> και μάζες

| Ζώνη       | R <sub>f</sub> | Βάρος |
|------------|----------------|-------|
| C1F68hp3Z1 | 0,39           | 1,2   |
| C1F68hp3Z5 | 0,59           | 3,3   |

Το κλάσμα C1F75-79, μάζας 35,2 mg, υποβλήθηκε σε παρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας επί γέλης οξειδίου του πυριτίου χωρίς δείκτη φθορισμού σε γυάλινες πλάκες 20 x 20 cm (Kieselgel 60, Merck, Art. 5721), με υγρό ανάπτυξης CHCl<sub>3</sub>-

MeOH 90:10. Παραλήφθησαν οκτώ ζώνες (Πιν. 82), οι οποίες αφού εκχυλίστηκαν με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, διηθήθηκαν συμπυκνώθηκαν υπό κενό, και ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι οι ζώνες C1F 75-79Z5 και C1F75-79Z7 αντιστοιχούσαν σε καθαρές ουσίες (νεβαντενσίνη και 7-μεθυλοσοουνταχτινίνη, αντίστοιχα).

Πιν. 82. R<sub>f</sub> και μάζες

| Ζώνη       | R <sub>f</sub> | Βάρος (mg) |
|------------|----------------|------------|
| C1F75-79Z1 | 0,55           | 0,6        |
| C1F75-79Z2 | 0,62           | 0,5        |
| C1F75-79Z3 | 0,65           | 2,5        |
| C1F75-79Z4 | 0,67           | 2,6        |
| C1F75-79Z5 | 0,69           | 1,5        |
| C1F75-79Z6 | 0,72           | 6,8        |
| C1F75-79Z7 | 0,79           | 9,5        |
| C1F75-79Z8 | 0,92           | 0,4        |

Το κλάσμα TB19, μάζας 40,6 mg, υποβλήθηκε σε HPLC αντίστροφης φάσης (Econosphere C18, 10μ, 25 cm x 10 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση MeOH-H<sub>2</sub>O (90:10), με ροή 2,0 ml/min. Λόγω δυσδιαλυτότητας του στους διαλύτες έκλουσης διηθήθηκε και το διαυγές διήθημα μάζας 29,2 mg που προέκυψε, υποβλήθηκε σε HPLC. Συλλέχθησαν δώδεκα κλάσματα (Πιν. 83), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα TB19hr10 ήταν καθαρή ουσία (ουρσολικό οξύ).

Πιν. 83. Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα   | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|----------|-----------------------|-----------|
| TB19hr1  | 4,6                   | 2,1       |
| TB19hr2  | 5,3                   | 1,3       |
| TB19hr3  | 5,7                   | 0,5       |
| TB19hr4  | 6,3                   | 0,6       |
| TB19hr5  | 6,9                   | 0,5       |
| TB19hr5  | 7,9                   | 3,2       |
| TB19hr6  | 8,1                   | 3,3       |
| TB19hr7  | 9,4                   | 3,0       |
| TB19hr8  | 9,6                   | 1,6       |
| TB19hr9  | 11,2                  | 1,1       |
| TB19hr10 | 12,4                  | 4,0       |
| TB19hr11 | 15,2                  | 0,9       |
| TB19hr12 | 15,9                  | 0,8       |

Μέρος του κλάσματος TB20, μάζας 261,8 mg, υποβλήθηκε σε HPLC αντίστροφης φάσης (Econosphere C18, 10μ, 25 cm x 10 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση MeOH-H<sub>2</sub>O (90:10), με ροή 2,0 ml/min. Λόγω δυσδιαλυτότητας του στο διαλύτη έκλουσης διηθήθηκε και το διαυγές διήθημα μάζας 153,2 mg που ελήφθη υποβλήθηκε σε HPLC. Συλλέχθησαν εννέα κλάσματα (Πιν. 84), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό,

ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR. Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκε ότι το κλάσμα TB20hr7 και TB20hr8 αντιστοιχούσαν σε καθαρές ουσίες (μικρομερικό οξύ και ουρσολικό οξύ, αντίστοιχα).

**Πιν. 84.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

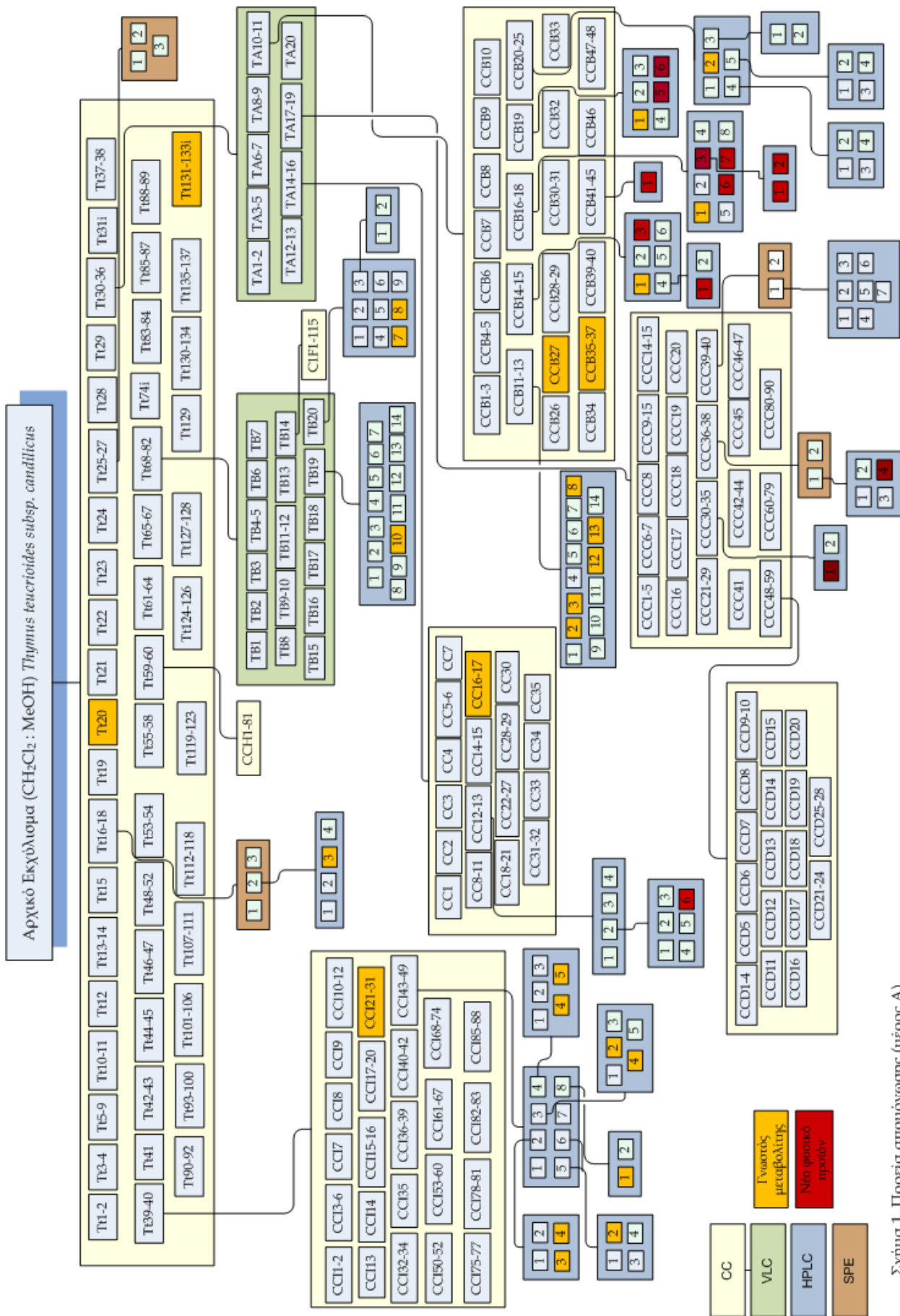
| Κλάσμα  | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|---------|-----------------------|-----------|
| TB20hr1 | 4,7                   | 5,8       |
| TB20hr2 | 5,2                   | 9,4       |
| TB20hr3 | 6,4                   | 29,8      |
| TB20hr4 | 6,7                   | 2,3       |
| TB20hr5 | 7,4                   | 4,4       |
| TB20hr6 | 8,4                   | 11,1      |
| TB20hr7 | 9,2                   | 9,3       |
| TB20hr8 | 14,7                  | 6,2       |
| TB20hr9 | 16,7                  | 31,6      |

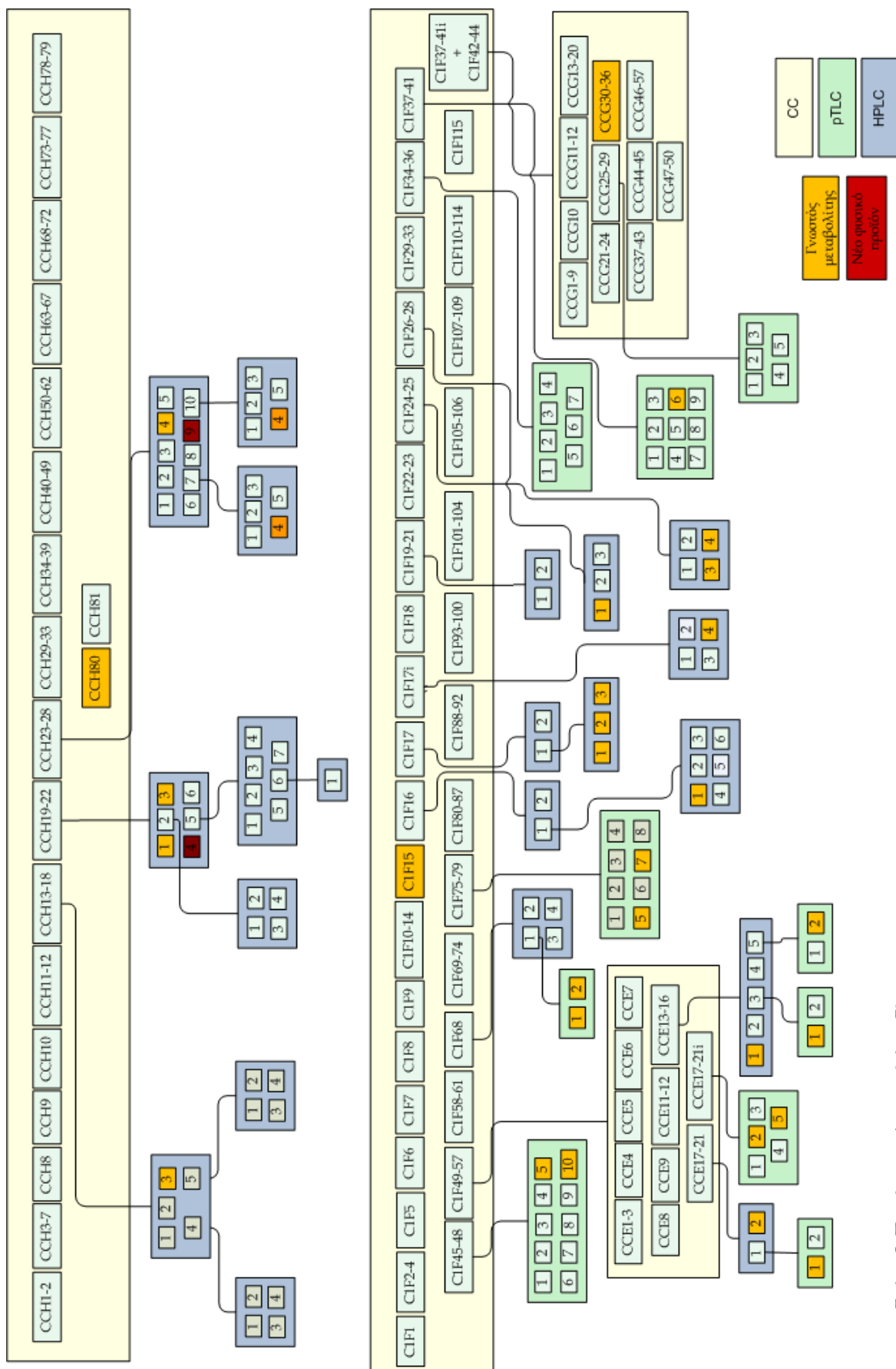
Το κλάσμα TB20hr4, μάζας 2,3 mg, υποβλήθηκε σε HPLC αντίστροφης φάσης (Econosphere C18, 10 $\mu$ , 25 cm x 10 mm) χρησιμοποιώντας ως κινητή φάση MeOH-AcOH 5% (85:15), με ροή 2,0 ml/min. Συλλέχθηκαν δύο κλάσματα (Πιν. 85), τα οποία αφού συμπυκνώθηκαν υπό κενό, ελέγχθηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

**Πιν. 85.** Χρόνοι έκλουσης και μάζες

| Κλάσμα     | Χρόνος έκλουσης (min) | Μάζα (mg) |
|------------|-----------------------|-----------|
| TB20hr4hr1 | 4,7                   | 0,7       |
| TB20hr4hr2 | 16,7                  | 1,1       |

Η πορεία απομόνωσης των δευτερογενών μεταβολιτών φαίνεται διαγραμματικά στα σχήματα 1-2.





Σχήμα 2. Πορεία απομόνωσης (μέρος Β)

## 2.5 Έλεγχος βιολογικής δράσης μεταβολιτών

### 2.5.1 Έλεγχος κυτταροτοξικής δράσης

#### 2.5.1.1 Κυτταρικές σειρές

Ο έλεγχος της κυτταροτοξικής δράσης των δευτερογενών μεταβολιτών πραγματοποιήθηκε σε τέσσερις καρκινικές σειρές ανθεκτικές στην απόπτωση:

- U373: γλοιοβλάστωμα -αστροκύτωμα
- A549: ανθρώπινος καρκίνος του πνεύμονα τύπου II
- OE21: οισοφαγικός καρκίνος
- SKMEL28: μελάνωμα

και σε δύο καρκινικές σειρές ευαίσθητες στην απόπτωση:

- PC3: ανθρώπινο αδενοκαρκίνωμα προστάτη
- LoVo: καρκίνος του παχέως εντέρου

#### 2.5.1.2 Συνθήκες Καλλιέργειας

Τα κύτταρα της καρκινικής σειράς U373 διατηρούνταν σε επωαστικό κλίβανο στους 37 °C σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (5% CO<sub>2</sub>) ως μονοκύτταρια καλλιέργεια σε θρεπτικό μέσο MEM, το οποίο συμπληρώθηκε με 5% βοδινό εμβρυϊκό ορό, στον οποίο προστέθηκαν 4 mM γλουταμίνης, 100 μg/ml γενταμίνης και πενικιλίνη-στρεπτομοκίνη (200 units/ml και 200 μg/ml) (Ingrasia et al. 2009, Lamoral-Theys et al. 2009).

Τα κύτταρα των καρκινικών σειρών A549, OE21, SKMEL-28, PC3, και LoVo διατηρούνταν σε επωαστικό κλίβανο στους 37 °C σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (5% CO<sub>2</sub>) σε θρεπτικό μέσο RPMI 1640, που συμπληρώθηκε με 10% βοδινό εμβρυϊκό ορό, στον οποίο προστέθηκαν 4 mM γλουταμίνης, 100 μg/ml γενταμίνης και πενικιλίνη-στρεπτομοκίνη (200 units/ml και 200 μg/ml) (Ingrasia et al. 2009, Lamoral-Theys et al. 2009).

#### 2.5.1.3 Αξιολόγηση Κυτταροτοξικότητας

Η κυτταρική ανάπτυξη υπολογίστηκε βάσει χρωματομετρικής μεθόδου που στηρίζεται στην μετατροπή του χρωματισμού του MTT, 3-(4,5-διμεθυλοθειαζολ-2-υλ)-2,5-διφαινυλοτετραζόλιο βρωμιδίου, σε κυανό παράγωγο φορμαζανίου από τα ζωντανά μιτοχόνδρια των κυττάρων.

Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε 96-τρύπες πλάκες (2×10<sup>5</sup> κύτταρα/ml). Εναίωρημα έκαστης κυτταρικής καλλιέργειας τοποθετήθηκε σε 96-τρύπες πλάκες και σε αυτό

προστέθηκε διάλυμα του μεταβολίτη γνωστής συγκέντρωσης σε DMSO. Τα κύτταρα επώαστηκαν στους 37 °C για 72 ώρες, πρόστέθηκε διάλυμα MTT (5 µg/ml σε βοδινό εμβρυϊκό ορό ) και συνεχίστηκε η επώαση για τέσσερις επιπλέον ώρες. Πριν τη μέτρηση της οπτικής πυκνότητας των δειγμάτων διαλύθηκαν οι κρύσταλλοι φορμαζανίου που είχαν δημιουργηθεί με την προσθήκη διαλύματος HCl (0,1N σε *i*-Prop). Η οπτική πυκνότητα του κάθε διαλύματος, η οποία ήταν ανάλογη της ποσότητας του διαλυμένου φορμαζανίου, μετρήθηκε σε φασματοφωτόμετρο τύπου Titertek Multiskan MKII στα 570 nm. Για κάθε μεταβολίτη έγιναν μετρήσεις σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις, ενώ για κάθε συγκέντρωση πραγματοποιήθηκαν εννέα επαναλήψεις. Ως μάρτυρας χρησιμοποιήθηκε εναιώρημα της κυτταρικής καλλιέργειας μετά την προσθήκη του διαλύτη DMSO και του διαλύματος MTT. Η κυτταροτοξική δράση εκφράζεται σε IC<sub>50</sub> (µg/ml), δηλαδή η συγκέντρωση του μεταβολίτη που είναι αναγκαία για την αναστολή της κυτταρικής αύξησης κατά 50%.

#### 2.5.2 Έλεγχος αντιμικροβιακής δράσης

Ο έλεγχος της αντιμικροβιακής δράσης των δευτερογενών μεταβολιτών πραγματοποιήθηκε στα παρακάτω βακτήρια: *Streptococcus pneumoniae* ATCC 27336, multi resistant *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Klebsiella pneumoniae* NCIMB 9111, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 καθώς και στους μύκητες *Candida albicans* ATCC 10259, *Candida krusei* ATCC 34135 και *Aspergillus fumigatus* ATCC 28282.

Ο έλεγχος της αντιμικροβιακής δράσης των αιθερίων ελαίων και των εκχυλισμάτων των *Th. teucroides* subsp. *candilicus* και *Th. leucospermus* έγινε στα βακτήρια *Escherichia coli* ATCC 25922, *Clostridium perfringens* ATCC 19404, *Salmonella enteritidis* ATCC 13076 *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Micrococcus flavus* ATCC 40240 και *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027.

Ως προϊόντα αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν η νυστατίνη και η αμπικιλίνη.

Ως ελάχιστη συγκέντρωση παρεμπόδισης της μικροβιακής ανάπτυξης (MIC) προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του μεταβολίτη κατά την οποία δεν παρουσιάστηκε καθόλου ανάπτυξη του βακτηριακού στελέχους ή του μύκητα.

##### 2.5.2.1 Συνθήκες Καλλιέργειας

Τα βακτηριακά στελέχη καλλιεργήθηκαν στους 37 °C για 24h σε στερεό θρεπτικό υπόστρωμα Mueller-Hinton και οι μύκητες στους 30 °C για 48h σε θρεπτικό υπόστρωμα

Sabouraud Dextrose. Εναιώρημα των βακτηριακών κυττάρων ισοδύναμο με πρότυπο θολερότητας 0,5 κατά McFarland προπαρασκευάστηκε σε φυσιολογικό ορό προκειμένου να δώσει τελική πυκνότητα της τάξης των  $5 \times 10^5$  κύτταρα/ml. Θρεπτικό μέσο Mueller-Hinton ή Sabouraud Dextrose τοποθετήθηκε σε 96-τρύπες πλάκες και στην πρώτη τρύπα κάθε σειράς προστέθηκαν 125  $\mu$ L διαλύματος του υπό έλεγχο μεταβολίτη γνωστής συγκέντρωσης σε DMSO. Αφού το περιεχόμενο διάλυμα της πρώτης τρύπας απέκτησε ομοιογενή σύσταση, 125  $\mu$ L μεταφέρθηκαν στη δεύτερη και με τον ίδιο τρόπο συνεχίστηκε η διαδικασία των διαδοχικών αραιώσεων έως και τη δέκατη τρύπα. Στη συνέχεια προστέθηκε εναιώρημα των κυττάρων του εκάστοτε στελέχους (125  $\mu$ L/τρύπα) και οι 96-τρύπες πλάκες επώαστηκαν στους 37 °C για 24h για τα βακτηριακά στελέχη και στους 30 °C για 48h για τους μύκητες.

### 2.5.3 Προνυμφοκτόνος δράση σε κουνούπια

Η προνυμφοκτόνος δράση των αιθερίων ελαίων ελέγχθηκε στο Εργαστήριο Εντομοκτόνων Υγειονομικής Σημασίας του Μπενάκειου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου με τη μέθοδο του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (World Health Organization) για τον έλεγχο της ευαισθησίας των προνυμφών των κουνουπιών σε εντομοκτόνα σκευάσματα (WHO, 1981).

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν προνύμφες του κοινού είδους κουνουπιού *Culex pipiens* biotype *molestus* (Diptera: Culicidae), από εργαστηριακή εκτροφή, η οποία διατηρείται στο Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο, όπου και πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές. Οι βιοδοκιμές διενεργήθηκαν σε ελεγχόμενες συνθήκες με θερμοκρασία  $25 \pm 2$  °C, φωτοπερίοδο 14 ωρών και σχετική υγρασία  $80 \pm 2\%$ .

Για τον έλεγχο της προνυμφοκτόνου δράσης χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα δοχεία ζέσεως χωρητικότητας 250 ml. Σε κάθε δοχείο ζέσεως τοποθετήθηκαν 198 ml αποχλωριωμένου νερού και 2 ml DMSO (1% v/v) και στη συνέχεια 20 προνύμφες 3<sup>ης</sup>-4<sup>ης</sup> γενιάς. Κατόπιν προστέθηκε η αντίστοιχη δόση του αιθερίου ελαίου/εκχυλίσματος/μεταβολίτη σε  $\mu$ l (πέντε επαναλήψεις). Μετά από 24 ώρες λαμβάνονταν οι μετρήσεις της θνησιμότητας των κουνουπιών ώστε να υπολογιστούν οι δείκτες LC<sub>50</sub> και LC<sub>90</sub> για τις υπό εξέταση ουσίες. Παράλληλα χρησιμοποιήθηκαν μάρτυρες (99% αποχλωριωμένο νερό βρύσης με 2% DMSO).

Για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων έγινε εικοσιτετράωρη καταγραφή της θνησιμότητας (24h). Για κάθε εφαρμογή υπολογίστηκε το ποσοστό θνησιμότητας και με τη βοήθεια στατιστικού πακέτου (SPSS 11.0 - probit analysis) υπολογίστηκαν οι δείκτες LC<sub>50</sub>



και LC<sub>90</sub> για τις 24 ώρες. Όπου ο δείκτης LC<sub>50</sub> και LC<sub>90</sub> είναι η θανατηφόρα ή αποτελεσματική συγκέντρωση που επιδρά στο 50% και στο 90% του πληθυσμού, αντίστοιχα. Τα αιθέρια έλαια/εκχυλίσματα/μεταβολίτες που χρησιμοποιήθηκαν στις βιοδοκιμές αναμείχθηκαν με DMSO σε συγκέντρωση 10% w/v.

#### 2.5.4 Βιοδοκιμές Απωθητικότητας σε κουνούπια

##### 2.5.4.1. Μεθοδολογία

Η βιοδοκιμή απωθητικότητας βασίστηκε στη μέθοδο κατά Syed και Leal (Syed & Leal 2008). Η δοκιμή εκτελέστηκε σε κλουβιά διαστάσεων 30x30x30 cm, κατασκευασμένα από αλουμινένιους και πλαστικούς συνδέσμους, καλυμένους με σκούρο πράσινο συρματοπλέγμα (BioQuip). Ένα λευκό φύλλο φελιζόλ (30x30 cm) βρισκόταν στο κάτω μέρος του κλωβού καλύπτοντας ολόκληρη την βάση. Δύο μαύροι χάρτινοι κύκλοι (διαμέτρου 10 cm) από χοντρό, τραχύ και μη αντανεκλαστικό μαύρο φύλλο χαρτιού, βρισκόταν πάνω στο φελιζόλ σε 10 cm απόσταση μεταξύ τους. Στο πάνω μέρος των μαύρων κύκλων υπήρχαν δύο μεγάλα γυάλινα τρυβλία (100x15 mm), εντός των οποίων τοποθετήθηκαν μικρότερα γυάλινα τρυβλία (60x15 mm), τα οποία ήταν γεμισμένα με τρία ρολά διηθητικού χαρτιού με υδρόφιλο βαμβάκι και εμποτισμένα με 8 ml διαλύματος σακχαρόζης συγκέντρωσης 10%. Χάρτινοι κύλινδροι (διαμέτρου 6,1 cm, ύψους 4,5 cm) φτιαγμένοι από χαρτί χρωματογραφίας Whatman H εμποτιζόνταν με την υπό εξέταση ένωση ή το αιθέριο έλαιο/εκχύλισμα, και τοποθετούνταν στη συνέχεια γύρω από τα μικρότερα τρυβλία. Αναλυτικότερα, 200 μl διαλύματος της υπό εξέτασης ουσίας, συγκέντρωσης 100 μg/μl σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, προστίθονταν στην πάνω περίμετρο (ύψους 10 mm) του διηθητικού χαρτιού δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό έναν δακτύλιο από την εμποτισμένη ουσία δόσης περίπου 1 mg/cm<sup>2</sup>. Η δόση αυτή είναι όμοια με εκείνη που συνήθως χρησιμοποιείται για τις δοκιμές αποτελεσματικότητας των απωθητικών σκευασμάτων. Ως σκευάσματα αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν τα N,N-diethyl-m-toluamide (Deet) και Picaridin (Icaridin), τα οποία είναι οι κύριες δραστικές ουσίες σε ευρέως χρησιμοποιούμενα τοπικά απωθητικά.

Πριν την τοποθέτηση των εμποτισμένων κυλινδρών αφήνονταν να εξατμιστεί ο διαλύτης και μετά χρησιμοποιούνταν στην πειραματική διαδικασία. Κάθε εμποτισμένος κύλινδρος μεταφέρονταν με ξεχωριστά ζευγάρια χειρουργικής λαβίδας, για να αποφευχθεί η έμμεση μόλυνση. Οι δοκιμές διεξήχθησαν μεταξύ 6.30 -8.30 μμ. Πενήντα με

ογδόντα ενήλικα κουνούπια, ηλικίας 5 έως 15 ημερών, χρησιμοποιήθηκαν ανά δοκιμή. Τρεις ημέρες πριν τις δοκιμές αφαιρέθηκε η τροφή από τα ενήλικα κουνούπια (διάλυμα σακχαρόζης 10%). Οι παρατηρήσεις ξεκίνησαν σχεδόν αμέσως μετά την τοποθέτηση των τριβλίων εντός του κλωβού και ο συνολικός αριθμός ενηλίκων που προσγειώθηκαν στην πηγή ζάχαρης, μετρήθηκαν για συνολικό χρόνο δέκα λεπτών. Κατά τη διάρκεια των παρατηρήσεων της συμπεριφοράς διαπιστώθηκε ότι σχεδόν όλα τα κουνούπια τράφηκαν εξαιρουμένου ενός μικρού αριθμού (2%) που πέταξε πριν τον κορεσμό. Έτσι, ο συνολικός αριθμός των κουνουπιών που προσγειώθηκαν μπορεί να συμπεριλαμβάνει και ένα μικρό ποσοστό ενηλίκων που τελικά επέστρεψε για περαιτέρω τροφή.

#### 2.5.4.2 Ανάλυση δεδομένων απωθητικότητας

Για κάθε βιοδοκιμή απωθητικότητας οι διαφορές μεταξύ των αριθμών των ακμαίων που προσγειώθηκαν στα τρυβλία petri μάρτυρες και σε αυτά που προσγειώθηκαν στα τρυβλία petri που είχαν δεχθεί κάποια επέμβαση καθορίστηκαν με βάση το Wilcoxon non-parametric test.

Το ποσοστό απωθητικότητας (ER) για κάθε επέμβαση υπολογίστηκε βάση της παρακάτω εξίσωσης:

$$ER(\%) = [(N_c - N_t) / (N_c + N_t)] * 100 (\%)$$

Όπου το ER = ποσοστό απωθητικότητας; το  $N_c$  = αριθμός των ακμαίων που προσγειώθηκαν στους μάρτυρες, και το  $N_t$  = αριθμός των ακμαίων που προσγειώθηκαν στα τρυβλία Petri που είχαν δεχθεί την επέμβαση.

Για κάθε δόση, τα δεδομένα του ποσοστού απωθητικότητας αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας το Kruskal-Wallis H-test, και οι συγκρίσεις μέσω των έγιναν με το Mann-Whitney U-test (SPSS 11.0).

## 2.6 Στατιστική ανάλυση

### 2.6.1 Στατιστικές μέθοδοι

Για τον έλεγχο της ομοιότητας (ως προς την σύνθεση των αιθέριων ελαίων τους) των πληθυσμών που μελετήθηκαν τα δεδομένα που συλλέχθηκαν (ποσοστιαία αναλογία των διαφόρων ουσιών στα αιθέρια έλαια) υποβλήθηκαν στις μεθόδους πολυμεταβλητής ανάλυσης: Ανάλυσης Ομαδοποίησης (Cluster Analysis - CA) και Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (Principal Components Analysis - PCA).

Επίσης, για την ποσοτική αξιολόγηση των διαφορών μεταξύ των πληθυσμών, ως προς τις ποσοστιαίες τιμές των διαφόρων ουσιών στα αιθέρια έλαια, για κάθε ουσία ξεχωριστά, τα δεδομένα υποβλήθηκαν στην μέθοδο της Ανάλυσης της Διασποράς (univariate ANOVA). Στις περιπτώσεις των ουσιών όπου η ANOVA έδειξε στατιστικά σημαντικές διαφορές (σε επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha < 0,05$ ) μεταξύ των πληθυσμών, για την ανάδειξη των πληθυσμών που διαφοροποιούνται, τα δεδομένα ελέγχθηκαν περαιτέρω με την *a-posteriori* μέθοδο πολλαπλών συγκρίσεων Bonferroni.

Σημειώνεται ωστόσο ότι, η συνήθης πρακτική στην ανάλυση τέτοιων δεδομένων (σύνθεσης) είναι να υποβάλλονται σε στατιστικές μεθόδους πολυμεταβλητής ανάλυσης (PCA, cluster, κ.λπ.) τα πρωτογενή δεδομένα. Ωστόσο, ο Aitchison (1986) έχει δείξει ότι τα δεδομένα ποσοστιαίας σύνθεσης έχουν εγγενώς το πρόβλημα του ότι είναι κλειστά, δηλαδή πρέπει το άθροισμα των τιμών όλων των μεταβλητών να είναι 1,0 (δηλ. 100%). Έτσι, η ποσοστιαία αύξηση της τιμής μιας μεταβλητής (π.χ. η συγκέντρωση μιας ουσίας) σημαίνει υποχρεωτικά την (αναλογική) μείωση των άλλων μεταβλητών (λοιπών ουσιών στο δείγμα), παρόλο που, σε απόλυτες τιμές, οι τιμές (συγκεντρώσεις) των άλλων μεταβλητών (ουσιών) δεν έχουν αλλάξει. Για την παράκαμψη αυτού του εγγενούς προβλήματος ο Aitchison πρότεινε, τέτοια δεδομένα (σύνθεσης), πριν υποβληθούν σε περαιτέρω στατιστική ανάλυση, να υποβάλλονται σε log ratio μετασχηματισμό (Aitchison, 1986). Ο μετασχηματισμός log ratio εξαλείφει το πρόβλημα των “κλειστών δεδομένων” αντικαθιστώντας τα αρχικό ποσοστό με το λογάριθμο του λόγου μεταξύ του ποσοστού και του γεωμετρικού μέσου των ποσοστών όλων των μεταβλητών (ουσιών) του δείγματος. Με μαθηματικούς όρους αυτό εκφράζεται ως εξής:

$$x'_{ij} = \log \left( \frac{x_{ij}}{g_i} \right)$$

όπου, στην περίπτωσή μας:

$x_{ij}$  = το ποσοστό της ουσίας  $j$  στο δείγμα-φυτό  $i$

$x'_{ij}$  = η μετασχηματισμένη τιμή

$g_i$  = ο γεωμετρικός μέσος όρος

$n$  = ο αριθμός των ουσιών στο δείγμα

Ένα πρόβλημα που ανακύπτει στην εφαρμογή αυτού του μετασχηματισμού είναι ότι για τις μηδενικές τιμές δεν ορίζεται λογάριθμος. Αυτό παρακάμπτεται με αντικατάσταση των μηδενικών τιμών με πάρα πολύ μικρές θετικές τιμές (πολύ κοντά στο μηδέν), με τη χρήση του τύπου του Aitchison's, και επανυπολογισμό των ποσοστών έτσι που το άθροισμά τους να είναι πάλι 1,0 (δηλαδή 100%).

### 2.6.2 Στατιστικά προγράμματα

Η ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA) και η Ανάλυση Ομαδοποίησης (Cluster analysis) έγινε με την χρήση του πακέτου XLSTAT 7.5 [Addinsoft, SARL] ενώ η Ανάλυση της Διασποράς (ANOVA) έγιναν με την χρήση του στατιστικού πακέτου STATISTICA 7.0 [StatSoft, Inc]. Ο μετασχηματισμός logratio πραγματοποιήθηκε με την χρήση του πακέτου πολυμεταβλητής αριθμητικής ανάλυσης MVSP 3.0 [Kovach Computing Services, KCS].

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

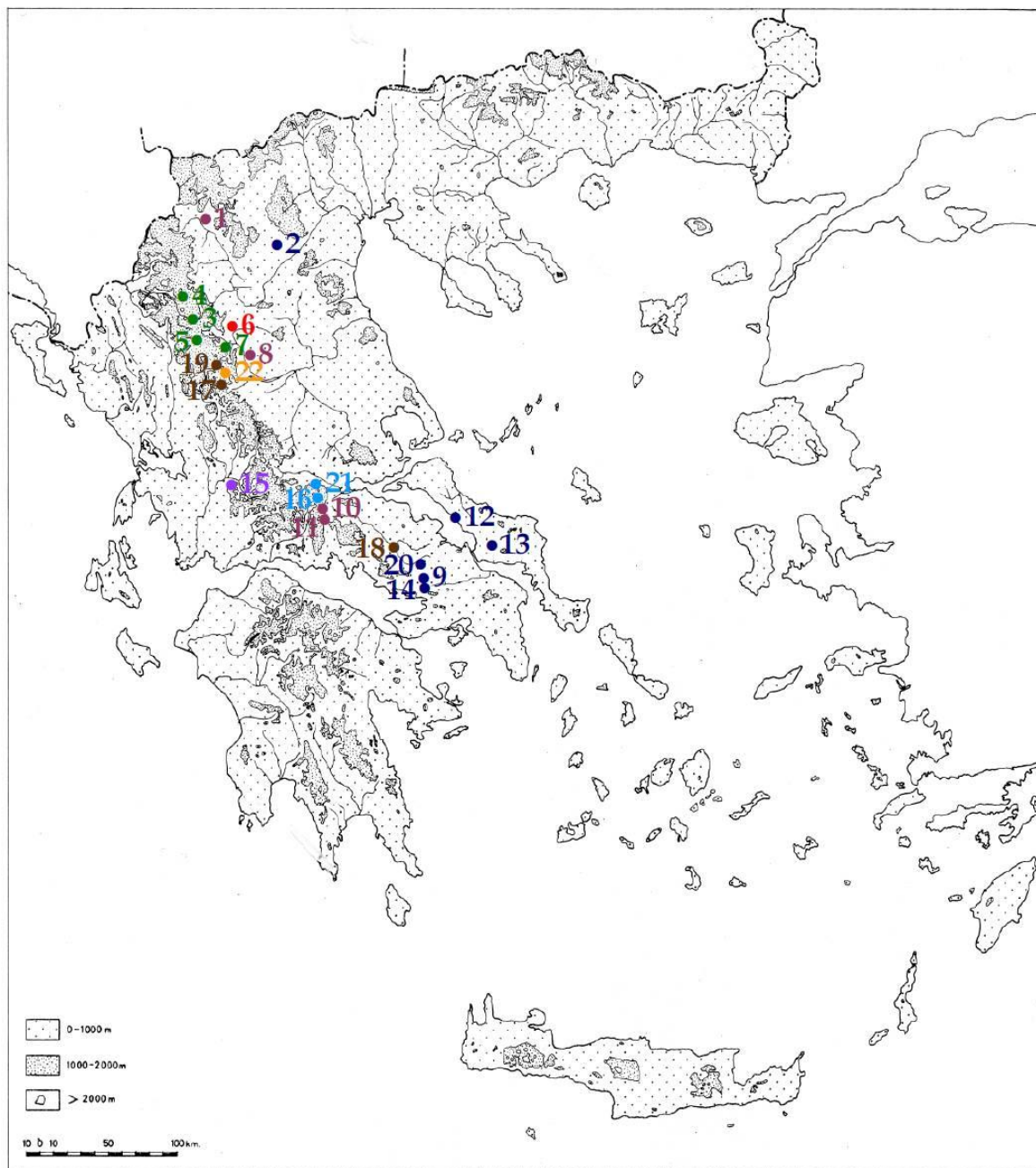
#### 3.1 Ενδοπληθυσμιακή και διαπληθυσμιακή μελέτη των ταξα του *Thymus sectio Teucrioides* στην Ελλάδα

Για τις ανάγκες της μελέτης συλλέχθηκαν 22 πληθυσμοί ειδών και υποειδών και πιθανών υβριδίων του *Thymus sectio Teucrioides* σχεδόν από όλη την περιοχή εξάπλωσής του στην Ελλάδα.

Στην πλειονότητα των πληθυσμών συλλέχθηκαν επιμέρους άτομα σε κάθε θέση συλλογής, ενώ μόνο σε δύο συνενώθηκαν όλα τα άτομα για να αποτελέσουν ένα ενιαίο δείγμα για ανάλυση. Οι πληθυσμοί που μελετήθηκαν συλλέχθηκαν από το υψόμετρο των 80 m μέχρι και 2100 m. Σε κάθε πληθυσμό συλλέχθηκαν από 3 έως 6 άτομα αναλόγως της αφθονίας των ατόμων που απάρτιζαν τον πληθυσμό. Οι πληθυσμοί προέρχονται τόσο από ασβεστολιθικά όσο και από σερπεντινικά πετρώματα και καλύπτουν σχεδόν όλη τη περιοχή εξάπλωσής τους στην Ελλάδα (

Εικ. 7).

Μελετήθηκε η χημική σύσταση των αιθερίων ελαίων των ατόμων των πληθυσμών και έγινε στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων.



Εικ. 7. Θέσεις πληθυσμών

- 1, 8, 10, 11: *Th. teucroides* subsp. *teucroides*
- 3, 4, 5, 7: *Th. teucroides* subsp. *alpinus*
- 2, 9, 12, 13, 14 (Ttc), 20 (tteuc): *Th. teucroides* subsp. *candilicus*
- 6: *Th. teucroides* subsp. *alpinus inter candilicus*
- 22: *Th. teucroides* subsp. *teucroides inter candilicus*
- 17 (Tlts), 18 (Ttle), 19 (Thper): *Th. leucospermus*
- 16, 21 (Thhart): *Th. hatvigii* subsp. *hartvigii*
- 15 (Thmac): *Th. hatvigii* subsp. *macrocalyx*

### 3.2.1 *Thymus leucospermus*

Το είδος *Th. leucospermus* συλλέχθηκε από τρεις τοποθεσίες από το όρος Περιστέρι (Ν. Ιωαννίνων - δύο πληθυσμοί t1ts και t1per) και από το όρος Παρνασσός (Ν. Φθιώτιδας - ένας πληθυσμός t1le). Η χημική σύσταση των αιθερίων ελαίων δίνεται στους κάτωθι πίνακες (Πιν. 86-Πιν. 88).

**Πιν. 86.** Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. leucospermus* - πληθυσμός Παρνασσού (Φτερόλακκα)

| Χημικά συστατικά       | RI   | t1le1 (%) | t1le2 (%) | t1le3 (%) | t1le4 (%) | t1le5 (%) | t1le6 (%) | M.O. ± Τοπική απόκλιση |
|------------------------|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------------|
| α-thujene              | 925  | tr        | 1,2       | 1,1       | tr        | 1,8       | 1,5       | 0,9±0,8                |
| α-pinene               | 934  | tr        | 0,8       | 0,9       | tr        | 2,2       | 1,4       | 0,9±0,8                |
| camphene               | 950  | tr        | tr        | tr        | tr        | 2,8       | 1,4       | 0,7±1,2                |
| heptanol               | 962  | tr        | -         | -         | tr        | -         | -         | -                      |
| sabinene               | 971  | -         | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | -                      |
| β-pinene               | 974  | -         | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | -                      |
| myrcene                | 988  | -         | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | -                      |
| 3-octanol              | 989  | -         | -         | -         | -         | -         | tr        | -                      |
| α-phellandrene         | 1002 | -         | tr        | tr        | tr        | -         | tr        | -                      |
| δ-3-carene             | 1008 | tr        | tr        | -         | tr        | tr        | tr        | -                      |
| α-terpinene            | 1014 | tr        | 1,3       | tr        | tr        | tr        | tr        | 0,2±0,5                |
| p-cymene               | 1020 | 77,0      | 82,9      | 78,9      | 68,1      | 81,7      | 60,1      | 74,8±8,9               |
| limonene               | 1024 | tr        | tr        | -         | -         | tr        | tr        | -                      |
| β-phellandrene         | 1025 | -         | -         | -         | -         | -         | tr        | -                      |
| γ-terpinene            | 1054 | 5,0       | 7,6       | 6,9       | 9,7       | 4,5       | 11,2      | 7,5±2,6                |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | tr        | tr        | tr        | tr        | 0,7       | tr        | 0,1±0,3                |
| 4-methyl hexanol       | 1080 | 1,1       | 1,2       | -         | 1,1       | 0,7       | -         | 0,7±0,6                |
| terpinolene            | 1084 | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | -                      |
| p-cymenene             | 1089 | tr        | tr        | tr        | -         | tr        | tr        | -                      |
| linalool               | 1091 | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | -                      |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr        | tr        | -         | tr        | tr        | tr        | -                      |
| nonanal                | 1100 | tr        | -         | -         | tr        | -         | -         | -                      |
| heptyl acetate         | 1112 | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | -                      |
| cis-thujone            | 1101 | tr        | -         | -         | tr        | -         | -         | -                      |
| cis-p-menth-2-en-1-ol  | 1118 | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | -                      |
| α-campholenal          | 1123 | -         | -         | -         | tr        | tr        | tr        | -                      |
| octyl formate          | 1126 | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | -                      |
| trans-pinocarveol      | 1135 | tr        | -         | -         | tr        | tr        | -         | -                      |
| camphor                | 1141 | tr        | -         | tr        | tr        | tr        | tr        | -                      |
| pinocarvone            | 1159 | tr        | -         | -         | tr        | tr        | tr        | -                      |
| borneol                | 1164 | 4,5       | 0,9       | 2,1       | 5,4       | 3,8       | 6,1       | 3,8±2,0                |
| terpinen-4-ol          | 1173 | tr        | tr        | 0,6       | 1,4       | tr        | 1,2       | 0,5±0,6                |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | tr        | -                      |
| α-terpineol            | 1184 | 1,4       | tr        | tr        | 1,4       | tr        | tr        | 0,5±0,7                |
| cis-dehydrocarvone     | 1189 | -         | -         | tr        | -         | tr        | tr        | -                      |
| octanol acetate        | 1210 | -         | -         | -         | tr        | tr        | tr        | -                      |
| trans-carveol          | 1212 | tr        | -         | tr        | tr        | tr        | -         | -                      |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

|                        |      |      |      |      |      |      |      |         |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
| bornyl formate         | 1218 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| thymol methyl ether    | 1230 | 0,9  | tr   | 1,8  | 1,4  | tr   | tr   | 0,7±0,8 |
| cumin aldehyde         | 1236 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| carvacrol methyl ether | 1237 | 2,1  | 0,9  | tr   | tr   | 0,9  | tr   | 0,7±0,8 |
| carvone                | 1238 | tr   | -    | -    | tr   | -    | tr   | -       |
| carvenone              | 1253 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| bornyl acetate         | 1286 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| dihydroedulan II       | 1248 | tr   | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | -       |
| thymol                 | 1288 | 4,5  | 2,5  | 4,0  | 5,2  | tr   | 10,7 | 4,5±3,6 |
| carvacrol              | 1298 | 1,5  | tr   | 1,2  | 1,7  | tr   | 2,0  | 1,1±0,9 |
| dihydroedulan I        | 1316 | tr   | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | -       |
| thymol acetate         | 1349 | tr   | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | -       |
| eugenol                | 1357 | tr   | -    | tr   | tr   | -    | tr   | -       |
| α-copaene              | 1374 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| trans-β-damascenone    | 1384 | -    | tr   | tr   | tr   | -    | -    | -       |
| β-bourbonene           | 1387 | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | tr   | -       |
| trans-caryophyllene    | 1416 | tr   | 0,6  | 1,3  | 2,0  | 0,8  | 2,7  | 1,2±1,0 |
| β-copaene              | 1429 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| aromadendrene          | 1439 | tr   | -    | -    | -    | -    | -    | -       |
| α-humulene             | 1450 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| allo-aromadendrene     | 1459 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | -    | -       |
| γ-muurolene            | 1475 | tr   | -    | -    | -    | tr   | -    | -       |
| germacrene D           | 1482 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| β-ionone               | 1487 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| β-bisabolene           | 1505 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| γ-cadinene             | 1514 | tr   | -    | -    | -    | -    | -    | -       |
| δ-cadinene             | 1520 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| α-calacorene           | 1543 | tr   | -    | -    | tr   | tr   | -    | -       |
| caryophyllene oxide    | 1580 | 1,9  | tr   | 1,1  | 2,5  | tr   | 1,6  | 1,2±1,0 |
| salvial-4(14)-en-1-one | 1591 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| caryophylla-dien-ol-1  | 1638 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| caryophylla-dien-ol-2  | 1646 | -    | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| caryophylla-dien-ol-3  | 1647 | tr   | -    | -    | tr   | -    | -    | -       |
| Σύνολο                 |      | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 |         |
| Μονοτερπένια           |      | 82,0 | 93,8 | 87,8 | 77,8 | 93,0 | 75,6 |         |
| Οξυγ. Μονοτερπένια     |      | 14,9 | 4,3  | 9,7  | 16,5 | 5,4  | 20,0 |         |
| Σεσκιτερπένια          |      | tr   | 0,6  | 1,3  | 2,0  | 0,8  | 2,7  |         |
| Οξυγ. Σεσκιτερπένια    |      | 1,9  | tr   | 1,1  | 2,5  | tr   | 1,6  |         |
| Άλλα                   |      | 1,1  | 1,2  | tr   | 1,1  | 0,7  | tr   |         |

RI: Kovats indices υπολογίστηκαν σε σχέση με τους χρόνους έκλουσης κανονικών υδρογονανθράκων C<sub>9</sub>-C<sub>23</sub>, σε στήλη HP-5 MS στήλη  
tr: ίχνη (<0,05%)

Πιν. 87 . Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. leucospermus* (Όρος Περιστερί)

| Χημικά συστατικά | RI  | th1per | th2per | th3per | M.O. ± Τυπ. απόκλιση |
|------------------|-----|--------|--------|--------|----------------------|
| α-thujene        | 925 | 0,7    | tr     | 0,8    | 0,5±0,4              |
| α-pinene         | 934 | 1,2    | 2,5    | 1,4    | 1,7±0,7              |
| camphene         | 950 | tr     | tr     | tr     | -                    |
| sabinene         | 971 | -      | -      | tr     | -                    |
| 1-octen-3-ol     | 973 | tr     | tr     | tr     | -                    |
| β-pinene         | 974 | tr     | tr     | tr     | -                    |
| myrcene          | 988 | 1,3    | 2,3    | 1,6    | 1,7±0,5              |



|                        |      |      |      |      |           |
|------------------------|------|------|------|------|-----------|
| α-phellandrene         | 1002 | tr   | tr   | tr   | -         |
| δ-3-carene             | 1008 | tr   | -    | -    | -         |
| α-terpinene            | 1014 | 4,9  | 6,4  | 4,4  | 5,2±1,0   |
| p-cymene               | 1020 | 36,0 | 35,8 | 22,2 | 31,3±7,9  |
| limonene               | 1024 | 1,6  | 0,9  | tr   | 0,8±0,8   |
| (E)-β-ocimene          | 1045 | -    | -    | tr   | -         |
| γ-terpinene            | 1054 | 23,9 | 21,4 | 17,5 | 20,9±3,2  |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | tr   | tr   | tr   | -         |
| terpinolene            | 1084 | tr   | tr   | tr   | -         |
| p-cymenene             | 1089 | -    | tr   | tr   | -         |
| linalool               | 1091 | -    | tr   | tr   | -         |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr   | tr   | tr   | -         |
| borneol                | 1164 | tr   | tr   | tr   | -         |
| terpinen-4-ol          | 1173 | tr   | tr   | tr   | -         |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | -    | tr   | tr   | -         |
| α-terpineol            | 1184 | tr   | tr   | tr   | -         |
| cis-dehydrocarvone     | 1189 | -    | tr   | tr   | -         |
| cumin aldehyde         | 1236 | -    | tr   | tr   | -         |
| carvacrol methyl ether | 1237 | tr   | -    | tr   | -         |
| carvone                | 1238 | -    | -    | tr   | -         |
| thymoquinone           | 1247 | -    | tr   | tr   | -         |
| dihydroedulan II       | 1248 | tr   | tr   | -    | -         |
| thymol                 | 1288 | 28,1 | 15,7 | 44,3 | 29,4±14,3 |
| carvacrol              | 1298 | 1,6  | 5,5  | 3,7  | 3,6±2,0   |
| dihydroedulan I        | 1316 | tr   | tr   | -    | -         |
| thymol acetate         | 1349 | 0,6  | 1,4  | 2,2  | 1,4±0,8   |
| carvacrol acetate      | 1370 | -    | tr   | tr   | -         |
| trans-caryophyllene    | 1406 | -    | 5,3  | 1,8  | 2,4±2,7   |
| α-humulene             | 1450 | -    | tr   | tr   | -         |
| allo-aromadendrene     | 1459 | -    | tr   | tr   | -         |
| germacrene D           | 1482 | -    | tr   | -    | -         |
| β-bisabolene           | 1505 | -    | tr   | tr   | -         |
| γ-cadinene             | 1514 | -    | tr   | tr   | -         |
| δ-cadinene             | 1520 | -    | tr   | tr   | -         |
| caryophyllene oxide    | 1580 | -    | 2,7  | tr   | 1,4±1,9   |
| α-cadinol              | 1651 | -    | tr   | tr   | -         |
| caryophylla-dien-ol-1  | 1638 | -    | -    | tr   | -         |
| caryophylla-dien-ol-2  | 1646 | -    | -    | tr   | -         |
| caryophylla-dien-ol-3  | 1647 | -    | -    | tr   | -         |
| Σύνολο                 |      | 99,9 | 99,9 | 99,9 |           |
| Μονοτερπένια           |      | 69,6 | 69,3 | 47,9 |           |
| Οξυγ. Μονοτερπένια     |      | 30,3 | 22,6 | 50,2 |           |
| Σεσκιτερπένια          |      | -    | 5,3  | 1,8  |           |
| Οξυγ. Σεσκιτερπένια    |      | -    | 2,7  | tr   |           |
| Άλλα                   |      | tr   | tr   | tr   |           |

**Πιν. 88:** Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. leucospermus* (Όρος Περιστέρι)

| Χημικά συστατικά       | RI   | tlts1 (%) | tlts2 (%) | tlts3 (%) | Μ.Ο. ±<br>Τυπική<br>απόκλιση |
|------------------------|------|-----------|-----------|-----------|------------------------------|
| α-thujene              | 925  | 0,6       | 0,6       | 0,5       | 0,6±0,1                      |
| α-pinene               | 934  | 0,9       | 0,8       | 0,6       | 0,8±0,2                      |
| camphene               | 950  | tr        | tr        | tr        | -                            |
| β-pinene               | 974  | tr        | tr        | tr        | -                            |
| 1-octen-3-ol           | 973  | tr        | tr        | tr        | -                            |
| myrcene                | 988  | 1,0       | 1,0       | 0,7       | 0,9±0,2                      |
| 3-octanol              | 989  | tr        | -         | tr        | -                            |
| α-phellandrene         | 1002 | tr        | tr        | tr        | -                            |
| δ-3-carene             | 1008 | tr        | -         | tr        | -                            |
| α-terpinene            | 1014 | 3,2       | 2,9       | 2,7       | 2,9±0,3                      |
| p-cymene               | 1020 | 31,0      | 27,9      | 29,6      | 29,5±1,6                     |
| limonene               | 1024 | 0,5       | tr        | 0,4       | 0,3±0,3                      |
| (E)-β-ocimene          | 1045 | tr        | tr        | tr        | -                            |
| γ-terpinene            | 1054 | 17,0      | 18,6      | 15,7      | 17,1±1,5                     |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | -         | 0,2       | -         | 0,1±0,1                      |
| terpinolene            | 1084 | tr        | tr        | tr        | -                            |
| p-cymenene             | 1089 | tr        | tr        | tr        | -                            |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr        | tr        | tr        | -                            |
| borneol                | 1164 | tr        | tr        | tr        | -                            |
| terpinen-4-ol          | 1173 | tr        | tr        | tr        | -                            |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | tr        | tr        | tr        | -                            |
| α-terpineol            | 1184 | tr        | tr        | tr        | -                            |
| cis-dehydrocarvone     | 1189 | -         | tr        | -         | -                            |
| thymol methyl ether    | 1230 | -         | tr        | 3,9       | 1,3±2,3                      |
| cumin aldehyde         | 1236 | -         | tr        | -         | -                            |
| carvone                | 1238 | -         | tr        | -         | -                            |
| thymol                 | 1288 | 40,9      | 42,0      | 41,2      | 41,4±0,6                     |
| carvacrol              | 1298 | 2,3       | 2,3       | 0,8       | 1,8±0,9                      |
| thymol acetate         | 1349 | 1,2       | 2,6       | 2,7       | 2,2±0,8                      |
| carvacrol acetate      | 1370 | tr        | tr        | tr        | -                            |
| trans-caryophyllene    | 1416 | 1,0       | 1,0       | 1,1       | 1,0±0,1                      |
| α-humulene             | 1450 | tr        | tr        | tr        | -                            |
| allo-aromadendrene     | 1459 | tr        | tr        | tr        | -                            |
| β-ionone               | 1487 | -         | tr        | -         | -                            |
| β-bisabolene           | 1505 | -         | tr        | -         | -                            |
| γ-cadinene             | 1514 | tr        | tr        | tr        | -                            |
| δ-cadinene             | 1520 | tr        | tr        | -         | -                            |
| caryophyllene oxide    | 1580 | 0,3       | tr        | tr        | 0,1±0,2                      |
| epi-α-cadinol          | 1636 | -         | tr        | -         | -                            |
| Σύνολο                 |      | 99,9      | 99,9      | 99,9      |                              |
| Μονοτερπένια           |      | 54,2      | 51,8      | 50,2      |                              |
| Οξυγ. Μονοτερπένια     |      | 44,4      | 47,1      | 48,6      |                              |
| Σεσκιτερπένια          |      | 1,0       | 1,0       | 1,1       |                              |
| Οξυγ. Σεσκιτερπένια    |      | 0,3       | tr        | tr        |                              |
| Άλλα                   |      | tr        | tr        | tr        |                              |

## Αποτελέσματα

### *Thymus leucospermus* - πληθυσμός ttle

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού ttle από το όρος Παρνασσό, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 1,05-3,13% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με έντονη αρωματική οσμή. Συνολικά προσδιορίστηκαν 70 συστατικά που αποτελούσαν το 99,9% των αιθερίων ελαίων. Στα αιθέρια έλαια των ατόμων του πληθυσμού κυριαρχούσαν τα μονοτερπένια (οξυγονωμένα και μη) σε ποσοστό άνω του 94,3% με κυρίαρχα συστατικά το π-κυμένιο (60,1-82,9%), το γ-τερπινένιο (4,5-11,2%), και τη θυμόλη (ιχνη-10,7%).

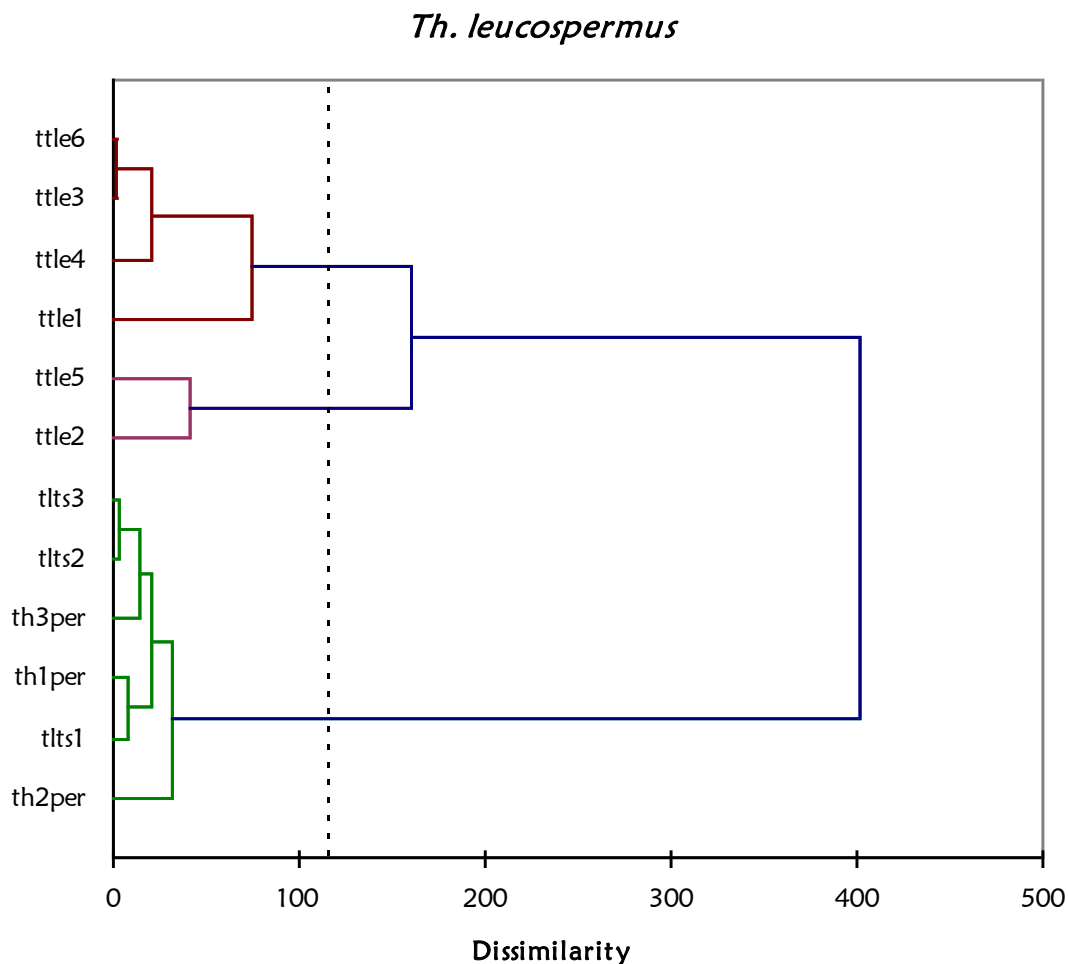
### *Thymus leucospermus* - πληθυσμός thper

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού *Th. leucospermus* (thper) από το όρος Περιστέρι, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 2,33-4,96%, κίτρινου χρώματος, με έντονη αρωματική οσμή. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 46 συστατικά που αποτελούσαν το 99,9% των αιθερίων ελαίων. Υπερτερούσε το κλάσμα των μονοτερπενίων (οξυγονωμένα και μη) με κύρια συστατικά τη θυμόλη (15,7-44,3%), το π-κυμένιο (22,2-36,0%), και το γ-τερπινένιο (17,5-23,9%).

### *Thymus leucospermus* - πληθυσμός tlts

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού *Th. leucospermus* (tlts) από το όρος Περιστέρι, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 1,64-2,09%, κίτρινου χρώματος, με έντονη αρωματική οσμή. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 39 συστατικά που αποτελούσαν το 99,9% των αιθερίων ελαίων. Στον πληθυσμό tlts του *Th. leucospermus* τα μονοτερπένια (οξυγονωμένα και μη) αποτελούσαν σχεδόν ολόκληρο το αιθέριο έλαιο (ποσοστό άνω του 98,6%) με κυρίαρχα συστατικά τη θυμόλη (40,9-42,0%), το π-κυμένιο (27,9-31,0%), και το γ-τερπινένιο (15,7-18,6%).

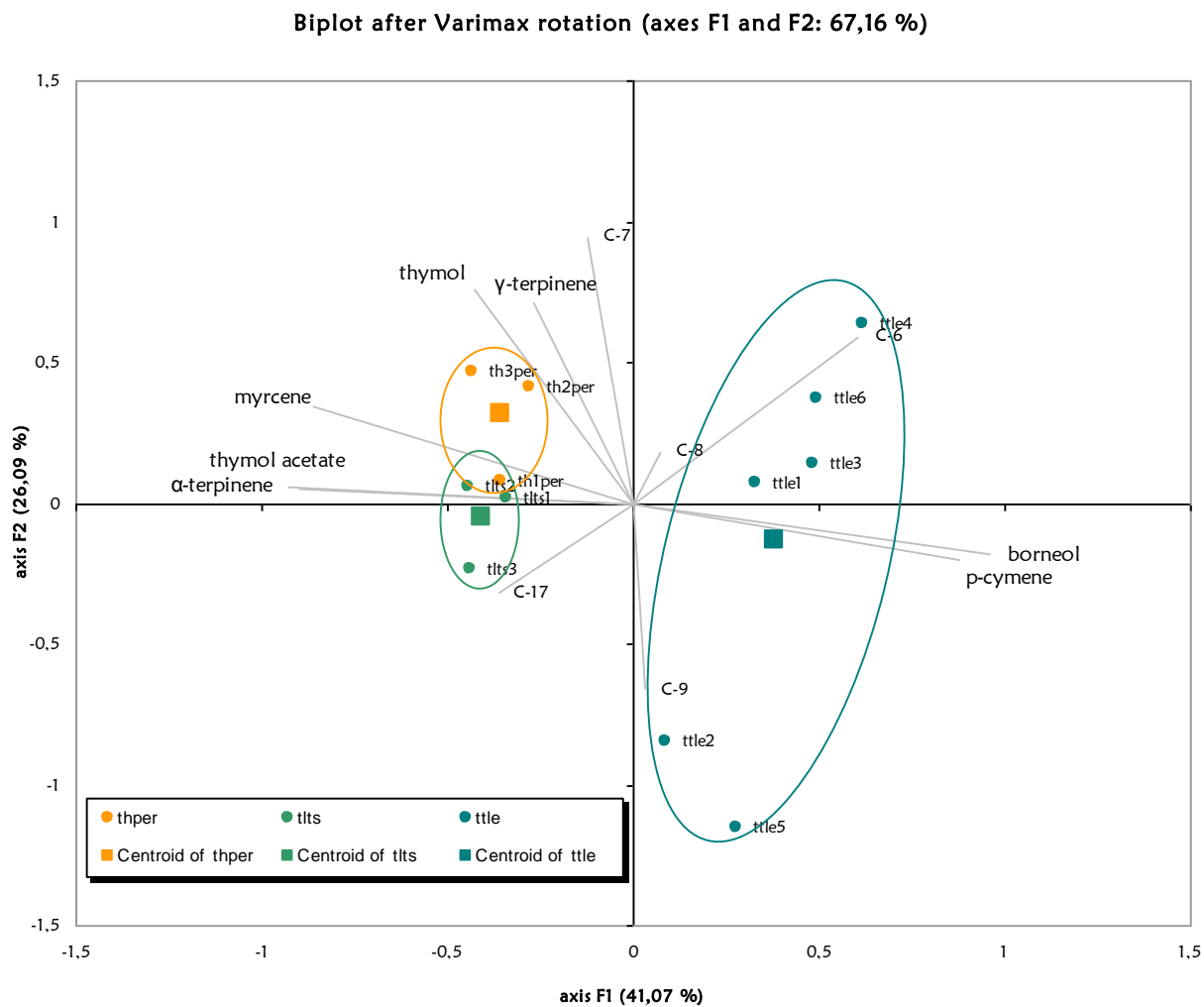
Στατιστική ανάλυση



Εικ. 8. Δενδρόγραμμα των ατόμων του *Th. leucospermus* από το όρος Περιστέρι (tlts και thper) και από το όρος Παρνασσός (ttle).

Από το δενδρόγραμμα (Εικ. 8) προκύπτει ότι το *Th. leucospermus* της περιοχής του Παρνασσού (ttle) ανήκει σε διαφορετική ομάδα από τους δύο πληθυσμούς, οι οποίοι προέρχονται από το όρος Περιστέρι. Επιπρόσθετα από το διάγραμμα της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA), (Εικ. 9), (άξονες F1 και F2, ποσοστό 67,16%), υποδεικνύεται η διαφορετικότητα του πληθυσμού του Παρνασσού. Είναι εμφανής η κυριαρχία των π-κυμενίου και βορνεόλης στον πληθυσμό του Παρνασσού, ενώ το μυρκένιο και ο οξικός εστέρας της θυμόλης είτε δεν υπάρχουν, είτε παρατηρούνται σε ίχνη. Στους πληθυσμούς από το όρος Περιστέρι υπερισχύουν η θυμόλη και τα α- και γ-τερπινένια.

Μετά από στατιστική ανάλυση (ANOVA & Post Hoc Tests) των δεδομένων προκύπτει ότι τα συστατικά στα οποία διαφέρει στατιστικά σημαντικά, σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05%, ο πληθυσμός του Παρνασσού από τους υπόλοιπους δύο, είναι το π-κυμένιο, η βορνεόλη, ο οξικός εστέρας της θυμόλης, το α-τερπινένιο και το μυρκένιο (βλ. Παράρτημα).



**Εικ. 9:** Ανάλυση Κόριων Συνιστωσών (PCA) απεικόνιση (biplot) των ατόμων των πληθυσμών του *Th. leucospermus* και των συστατικών των αιθερίων ελαίων τους ως προς τους άξονες F1 και F2 (67,16%).

### 3.2.2 *Thymus hartvigii* subsp. *macrocalyx* και subsp. *hartvigii*

Το είδος *Th. hartvigii* χωρίζεται σε δύο υποείδη, το subsp. *macrocalyx* και το subsp. *hartvigii*. Στην παρούσα μελέτη αναλύθηκαν τρεις πληθυσμοί. Από το υποείδος *macrocalyx* αναλύθηκαν 6 άτομα που προερχόταν από το όρος Τυμφρηστός (Thmac) και από το υποείδος *hartvigii* 5 άτομα από το όρος Βαρδούσια (Thhart). Επιπλέον για το υποείδος *hartvigii* αναλύθηκε και παλαιότερος πληθυσμός από το όρος Οίτη, ο οποίος δεν συλλέχθηκε ως ξεχωριστά άτομα. Στους Πιν. 89-Πιν. 91 αναφέρεται η χημική σύσταση των αιθερίων ελαίων των δύο υποειδών.

Πιν. 89. Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. hartvigii* subsp. *macrocalyx*

| Χημικά Συστατικά        | RI   | Thmac<br>1<br>(%) | Thmac<br>2<br>(%) | Thmac<br>3<br>(%) | Thmac<br>4<br>(%) | Thmac<br>5<br>(%) | Thmac<br>6<br>(%) | M.O.<br>±Τυπική<br>Απόκλιση |
|-------------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|
| α-thujene               | 925  | -                 | tr                | -                 | -                 | -                 | -                 | -                           |
| α-pinene                | 934  | -                 | tr                | -                 | -                 | -                 | -                 | -                           |
| sabinene                | 950  | -                 | tr                | -                 | -                 | -                 | -                 | -                           |
| octen-3-ol              | 973  | tr                | tr                | tr                | tr                | tr                | tr                | -                           |
| myrcene                 | 988  | tr                | tr                | tr                | tr                | tr                | -                 | -                           |
| α-terpinene             | 1014 | -                 | tr                | -                 | -                 | -                 | -                 | -                           |
| p-cymene                | 1020 | tr                | tr                | -                 | -                 | tr                | -                 | -                           |
| limonene                | 1024 | tr                | tr                | -                 | -                 | tr                | -                 | -                           |
| (Z)-β-ocimene           | 1033 | tr                | tr                | -                 | -                 | -                 | -                 | -                           |
| (E)-β- ocimene          | 1045 | tr                | tr                | tr                | tr                | tr                | tr                | -                           |
| γ-terpinene             | 1054 | tr                | tr                | tr                | tr                | tr                | tr                | -                           |
| terpinolene             | 1084 | tr                | tr                | -                 | -                 | tr                | tr                | -                           |
| linalool                | 1091 | 90,8              | 90,0              | 89,7              | 88,7              | 86,9              | 89,1              | 88,9±1,1                    |
| camphor                 | 1141 | tr                | 0,9               | tr                | tr                | tr                | tr                | 0,9±0,4                     |
| terpinen-4-ol           | 1173 | -                 | -                 | -                 | tr                | tr                | tr                | -                           |
| α-terpineol             | 1184 | tr                | -                 | tr                | tr                | -                 | tr                | -                           |
| trans-β-<br>damascenone | 1384 | -                 | -                 | tr                | tr                | tr                | tr                | -                           |
| β-bourbonene            | 1387 | tr                | -                 | -                 | tr                | tr                | tr                | -                           |
| trans-caryophyllene     | 1416 | 5,0               | 6,2               | 5,5               | 5,9               | 4,8               | 9,6               | 6,4±1,7                     |
| α-trans-<br>bergamotene | 1432 | tr                | tr                | tr                | tr                | tr                | -                 | -                           |
| α-humulene              | 1465 | tr                | tr                | tr                | tr                | tr                | 0,5               | 0,5±0,2                     |
| (E)-β-farnesene         | 1467 | 1,8               | 1,3               | 1,7               | 2,0               | 3,1               | -                 | 1,6±1,0                     |
| germacrene D            | 1482 | tr                | tr                | tr                | tr                | -                 | tr                | -                           |
| β-ionone                | 1487 | tr                | -                 | tr                | tr                | tr                | tr                | -                           |
| α-zingiberene           | 1493 | tr                | tr                | tr                | tr                | tr                | -                 | -                           |

|                      |      |      |      |      |      |      |      |         |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
| β-bisabolene         | 1505 | 2,3  | 1,5  | 2,3  | 2,5  | 3,7  | -    | 2,0±1,2 |
| β-sesquiphellandrene | 1520 | tr   | tr   | 0,7  | 0,8  | 1,4  | -    | 0,7±0,5 |
| caryophyllene oxide  | 1580 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | 0,7  | 0,4±0,4 |
| Σύνολο               |      | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 |         |
| Μονοτερπένια         |      | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   |         |
| Οξυγ. Μονοτερπένια   |      | 90,8 | 90,9 | 89,7 | 88,7 | 86,9 | 89,1 |         |
| Σεοκίτερπένια        |      | 9,1  | 9,0  | 10,2 | 11,2 | 13,0 | 9,6  |         |
| Οξυγ. Σεοκίτερπένια  |      | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | 0,7  |         |

Πιν. 90. Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. hartvigii* subsp. *hartvigii*

| Χημικά Συστατικά    | RI   | Thhart1 (%) | Thhart2 (%) | Thhart3 (%) | Thhart4 (%) | Thhart5 (%) | Μέσος όρος± Τοπική Απόκλιση |
|---------------------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------------|
| α-thujene           | 925  | 1,2         | 1,7         | 1,8         | 1,6         | 1,6         | 1,6±0,2                     |
| α-pinene            | 934  | 0,9         | 1,6         | 1,1         | 1,8         | 1,1         | 1,3±0,3                     |
| camphene            | 950  | tr          | 1,4         | tr          | 1,7         | tr          | 1,6±0,2                     |
| β- pinene           | 974  | tr          | tr          | tr          | tr          | tr          | -                           |
| octen-3-ol          | 973  | 1,2         | tr          | 1,9         | tr          | 1,5         | 1,5±0,3                     |
| myrcene             | 988  | 1,5         | 1,6         | 1,3         | 1,2         | 1,5         | 1,4±0,1                     |
| 3-octanol           | 989  | tr          | -           | -           | -           | -           | -                           |
| α-phellandrene      | 1002 | tr          | tr          | tr          | tr          | tr          | -                           |
| α-terpinene         | 1014 | 3,1         | 3,8         | 3,6         | 3,3         | 2,8         | 3,3±0,4                     |
| p-cymene            | 1020 | 21,6        | 14,6        | 32,4        | 21,0        | 15,2        | 21,0±6,4                    |
| limonene            | 1024 | 0,3         | tr          | tr          | tr          | tr          | 0,3±0,1                     |
| (E)-β-ocimene       | 1045 | tr          | tr          | tr          | tr          | tr          | -                           |
| γ- terpinene        | 1054 | 13,1        | 17,4        | 16,5        | 11,7        | 11,3        | 14,0±2,5                    |
| α- terpinolene      | 1084 | tr          | tr          | tr          | tr          | tr          | -                           |
| p-cymenene          | 1089 | -           | -           | -           | tr          | -           | -                           |
| borneol             | 1164 | -           | tr          | -           | 1,8         | tr          | 0,6±0,8                     |
| thymol methyl ether | 1230 | tr          | -           | -           | tr          | -           | -                           |
| carvone             | 1238 | -           | tr          | -           | -           | -           | -                           |
| thymol              | 1288 | 47,3        | 49,9        | 35,1        | 46,6        | 53,2        | 46,4±6,1                    |
| carvacrol           | 1298 | 3,4         | 3,2         | 2,2         | 3,1         | 3,0         | 3,0±0,4                     |
| thymol acetate      | 1349 | 2,6         | 2,4         | tr          | 3,0         | 2,4         | 2,6±0,2                     |
| carvacrol acetate   | 1370 | tr          | -           | -           | tr          | -           | -                           |
| β-bourbonene        | 1387 | -           | -           | tr          | tr          | -           | -                           |
| trans-caryophyllene | 1416 | 1,5         | 2,3         | 4,0         | 2,0         | 4,7         | 2,9±1,2                     |
| α-humulene          | 1450 | tr          | tr          | tr          | tr          | tr          | -                           |
| allo-aromadendrene  | 1459 | 0,7         | tr          | tr          | tr          | tr          | 0,7±0,3                     |
| γ-muurolene         | 1475 | tr          | tr          | tr          | tr          | 0,5         | 0,5±0,2                     |
| α-zingiberene       | 1493 | -           | tr          | -           | -           | -           | -                           |
| β-bisabolene        | 1505 | 1,5         | tr          | -           | tr          | -           | 0,5±0,7                     |

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

|                     |      |      |      |      |      |      |         |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|---------|
| γ-cadinene          | 1514 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| δ- cadinene         | 1520 | tr   | tr   | tr   | tr   | 1,1  | 1,1±0,5 |
| Σύνολο              |      | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 98,8 | 99,9 |         |
| Μονοτερπένια        |      | 41,7 | 42,1 | 56,7 | 42,3 | 33,5 |         |
| Οξυγ. Μονοτερπένια  |      | 53,3 | 55,5 | 37,3 | 54,5 | 58,6 |         |
| Σεσκιτερπένια       |      | 3,7  | 2,3  | 4,0  | 2,0  | 6,3  |         |
| Οξυγ. Σεσκιτερπένια |      | -    | -    | -    | -    | -    |         |
| Άλλα                |      | 1,2  | tr   | 1,9  | tr   | 1,5  |         |

## Αποτελέσματα

### *Thymus hartvigii* subsp. *macrocalyx*

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού *Th. hartvigii* subsp. *macrocalyx* από το όρος Τυμφρηστό, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 0,67-0,95% (ο/β), υποκίτρινου χρώματος, με αρωματική οσμή. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 27 συστατικά που αποτελούσαν το 99,9% των αιθερίων ελαίων. Στα έλαια κυριαρχούσαν τα οξυγονωμένα μονοτερπένια (86,9-90,9%) με κύριο εκπρόσωπο τη λιναλοόλη (86,9-90,8%). Από τα σεσκιτερπένια αξιοσημείωτο ποσοστό εμφάνισε το *trans*-καρφοφυλλένιο (4,8-9,6%).

### *Thymus hartvigii* subsp. *hartvigii*

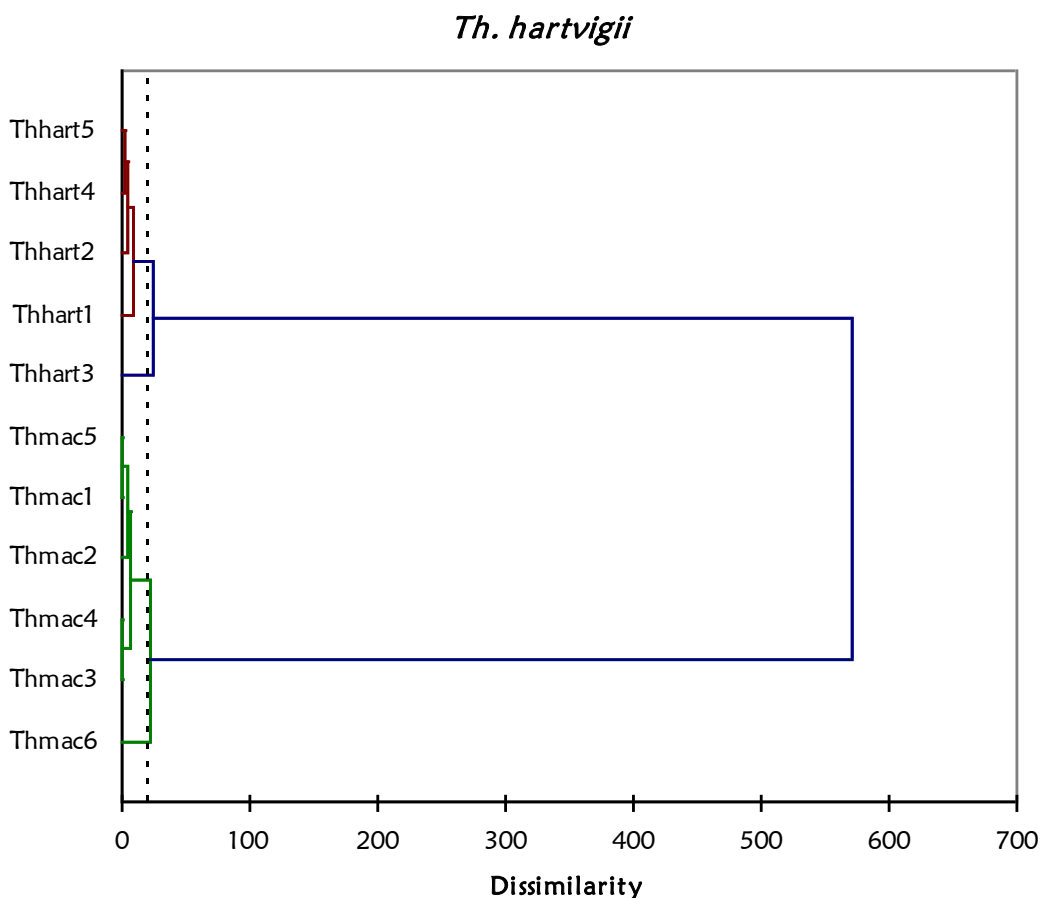
Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού *Th. hartvigii* subsp. *hartvigii* από το όρος Βαρδούσια, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 1,02-1,68% (ο/β), έντονου κίτρινου χρώματος, με δριμεία αρωματική οσμή. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 32 συστατικά που συνιστούσαν το 98,8-99,9% των αιθερίων ελαίων. Κυριαρχούσε το κλάσμα των μονοτερπενίων (οξυγονωμένων και μη) με κυρίαρχους μεταβολίτες τη θυμόλη (35,1-53,2%), το π-κυμένιο (14,6-32,4%), και το γ-τερπινένιο (11,3-17,4%). Οξυγονωμένα σεσκιτερπένια δεν ανιχνεύθηκαν.



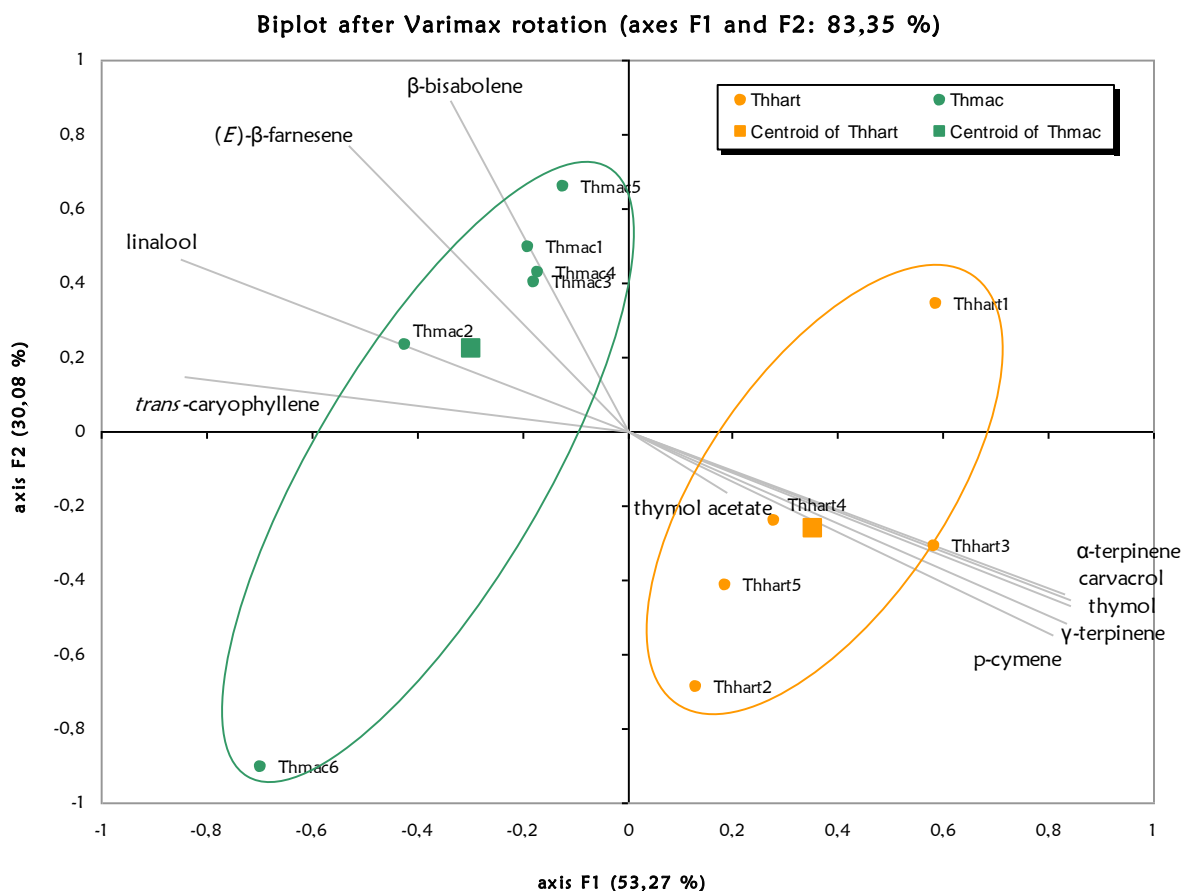
## Στατιστική ανάλυση

Όπως παρατηρείται στο δενδρόγραμμα (Εικ. 10) τα δύο υποείδη του *Th. hartvigii* είναι πλήρως διακριτά και ανήκουν σε δύο διαφορετικές ομάδες. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα της PCA (Εικ. 11), (άξονες F1 και F2, ποσοστό 83,35%). Από το διάγραμμα καθίσταται εμφανές ότι το *Th. hartvigii* subsp. *hartvigii* χαρακτηρίζεται από π-κυμένιο, θυμόλη, γ-τερπινένιο, καρβακρόλη, α-τερπινένιο και οξικό εστέρα της θυμόλης, ενώ το *Th. hartvigii* subsp. *macrocalyx* από λιναλοόλη, *trans*-καρνοφυλλένιο, β-μπιζαμπολένιο και (*E*)-β-φαρνεσένιο.

Αφού πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων διαπιστώθηκε η ύπαρξη στατιστικά σημαντικής διαφοράς ανάμεσα στα δύο υποείδη στους εξής μεταβολίτες: π-κυμένιο, λιναλοόλη, θυμόλη, καρβακρόλη, οξικός εστέρας της θυμόλης, γ-τερπινένιο, α-τερπινένιο, *trans*-καρνοφυλλένιο, β-μπιζαμπολένιο και (*E*)-β-φαρνεσένιο (βλ. Παράρτημα).



**Εικ. 10.** Δενδρόγραμμα των ατόμων των δύο υποειδών subsp. *hartvigii* (όρος Βαρδούσια) και subsp. *macrocalyx* (όρος Τυμφρηστός) του είδους *Th. hartvigii*.



**Εικ. 11.** Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) απεικόνιση (biplot) των ατόμων των πληθυσμών των υποειδών του *Th. hartvigii* και των συστατικών των αιθερίων ελαίων τους ως προς τους άξονες F1 και F2 (83,35%).

Από το μελέτη των δύο υποειδών *Th. hartvigii* subsp. *hartvigii* και *Th. hartvigii* subsp. *macrocalyx* διαπιστώνεται η μεγάλη διαφορά στο χημικό τους προφίλ. Καθώς έχει εξετασθεί σημαντικός αριθμός ατόμων ανά πληθυσμό και λαμβάνοντας υπόψη ότι το *Th. hartvigii* subsp. *macrocalyx* είναι εντοπισμένο σε μικρή γεωγραφική περιοχή χρήζει περαιτέρω διερεύνησης η πιθανότητα να υποστηριχθεί η διάκριση των δύο taxa σε επίπεδο είδους.

*Th. hartvigii* subsp. *hartvigii* - πληθυσμός όρους ΟίτηΠιν. 91. Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. hartvigii* subsp. *hartvigii*

| Χημικά Συστατικά       | RI   | <i>Th. hartvigii</i> subsp.<br><i>hartvigii</i> (%) |
|------------------------|------|---|
| α-thujene              | 925  | 2,2   |
| α-pinene               | 934  | 1,7   |
| camphene               | 950  | 1,5   |
| verbenene              | 963  | tr  |
| sabinene               | 971  | tr  |
| β-pinene               | 974  | 0,7   |
| myrcene                | 988  | 0,5   |
| 3-octanol              | 989  | tr  |
| α-phellandrene         | 1002 | tr  |
| δ-3-carene             | 1008 | tr  |
| α-terpinene            | 1014 | 2,6   |
| p-cymene               | 1020 | 56,6  |
| limonene               | 1024 | tr  |
| (E)-β-ocimene          | 1045 | tr  |
| γ-terpinene            | 1054 | 17,0  |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | tr  |
| terpinolene            | 1084 | tr  |
| p-cymenene             | 1089 | tr  |
| linalool               | 1091 | tr  |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr  |
| nonanal                | 1100 | tr  |
| cis-p-menth-2-en-1-ol  | 1118 | tr  |
| α-campholenal          | 1123 | tr  |
| octyl formate          | 1126 | tr  |
| camphor                | 1141 | tr  |
| borneol                | 1164 | 2,6   |
| terpinen-4-ol          | 1173 | 0,6   |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | tr  |
| α-terpineol            | 1184 | tr  |
| cis-dehydrocarvone     | 1189 | tr  |
| octanol acetate        | 1210 | tr  |
| trans-carveol          | 1212 | tr  |
| thymol methyl ether    | 1230 | 0,5   |
| cuminyl aldehyde       | 1236 | tr  |
| carvacrol methyl ether | 1237 | tr  |
| carvenone              | 1253 | tr  |
| bornyl acetate         | 1286 | tr  |
| thymol                 | 1288 | 8,9   |
| carvacrol              | 1298 | 1,5   |

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

|                     |      |      |
|---------------------|------|------|
| thymol acetate      | 1349 | tr   |
| eugenol             | 1457 | tr   |
| $\alpha$ -copaene   | 1374 | tr   |
| $\beta$ -bourbonene | 1387 | tr   |
| 1-tetradecene       | 1388 | tr   |
| trans-caryophyllene | 1416 | 1,5  |
| germacrene D        | 1482 | tr   |
| $\beta$ -ionone     | 1487 | tr   |
| $\beta$ -bisabolene | 1505 | tr   |
| $\gamma$ -cadinene  | 1506 | tr   |
| $\delta$ -cadinene  | 1520 | tr   |
| caryophyllene oxide | 1580 | 1,5  |
| abietatriene        | 2056 | tr   |
| <hr/>               |      |      |
| Σύνολο              |      | 99,9 |
| <hr/>               |      |      |
| Μονοτερπένια        |      | 82,8 |
| Οξυγ. Μονοτερπένια  |      | 14,1 |
| Σεσκιτερπένια       |      | 1,5  |
| Οξυγ. Σεσκιτερπένια |      | 1,5  |
| <hr/>               |      |      |

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων του πληθυσμού *Th. hartvigii* subsp. *hartvigii* από το όρος Οίτη, παραλήφθηκε αιθέριο έλαιο με απόδοση 1,62% (ο/β), έντονου κίτρινου χρώματος, με δριμεία αρωματική οσμή. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 52 συστατικά που συνιστούσαν το 99,9% του αιθερίου ελαίου. Κυρίαρχουσε το κλάσμα των μονοτερπενίων (οξυγονωμένων και μη) με κυρίαρχους μεταβολίτες το π-κυμένιο (56,6%), το γ-τερπινένιο (17,0%) και τη θυμόλη (8,9%).

Συγκρινόμενα τα αιθέρια έλαια του υποείδους *hartvigii* χαρακτηρίζονται από την παρουσία των ίδιων κύριων μεταβολιτών, π-κυμένιο και θυμόλη και την βιογενετικά πρόδρομη ένωση τους γ-τερπινένιο, με ποσοτικές μόνο διαφορές, γεγονός που υποστηρίζει τη διαφορετικότητα μεταξύ των υποείδων καθώς στο υποείδος *macrocalyx* κυριαρχεί η λιναλοόλη.

### 3.2.4 *Th. teucrioides* Boiss. & Spruner subsp. *candilicus* (Beauverd) Hartvig

Το είδος *Th. teucrioides* Boiss. & Spruner subsp. *candilicus* (Beauverd) Hartvig, ένα από τα τρία υποείδη του *Th. teucrioides* συλλέχθηκε από έξι τοποθεσίες (Πιν. 92).

Πιν. 92: Πληθυσμοί και τοποθεσίες συλλογής

| Πληθυσμός | Τοποθεσία συλλογής                      |
|-----------|---|
| 2         | N. Κοζάνης (πλαγιές του όρους Βούρινος) |
| 9         | N. Φθιώτιδας (νότια του Δομοκού)        |
| Ttc       | N. Φθιώτιδας (Δομοκός - Οβριακή)        |
| 12        | N. Ευβοίας (Λιμάνι Μαντουδίου)          |
| 13        | N. Ευβοίας (Παγώντας)                   |
| tteuc     | N. Βοιωτίας (Παύλος)                    |

Η χημική σύσταση των αιθερίων ελαίων των απόμων των μελετηθέντων πληθυσμών δίνεται στους πίνακες Πιν. 93-Πιν. 98.

Πιν. 93. Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* (πληθυσμός 2)

| Χημικά συστατικά       | RI   | 2a (%) | 2b (%) | 2c (%) | 2d (%) | 2e (%) | M.O. ± Τυπική απόκλιση |
|------------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------|
| α-thujene              | 925  | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| α-pinene               | 934  | 0,6    | tr     | tr     | tr     | tr     | 0,2±0,3                |
| camphene               | 950  | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| sabinene               | 971  | -      | tr     | -      | tr     | -      | -                      |
| octen-3-ol             | 973  | -      | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| β-pinene               | 974  | -      | -      | -      | -      | tr     | -                      |
| 3-octanone             | 979  | -      | -      | tr     | tr     | tr     | -                      |
| myrcene                | 988  | -      | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| 3-octanol              | 989  | -      | tr     | tr     | tr     | -      | -                      |
| α-phellandrene         | 1002 | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| δ-3-carene             | 1008 | -      | tr     | -      | -      | -      | -                      |
| α-terpinene            | 1014 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| p-cymene               | 1020 | 83,1   | 39,2   | 39,3   | 30,9   | 71,6   | 52,8±23,0              |
| limonene               | 1024 | tr     | 0,7    | tr     | tr     | tr     | 0,1±0,3                |
| 1,8-cineole            | 1026 | -      | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| γ-terpinene            | 1054 | 2,5    | 7,3    | tr     | 4,8    | 6,4    | 4,2±3,0                |
| octanol                | 1064 | -      | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | 0,5    | 1,0    | 5,4    | tr     | tr     | 2,3±2,7                |
| terpinolene            | 1084 | -      | tr     | -      | -      | -      | -                      |
| p-cymenene             | 1089 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| linalool               | 1091 | -      | tr     | -      | -      | -      | -                      |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| n-nonanal              | 1100 | -      | tr     | -      | -      | -      | -                      |
| cis-thujone            | 1101 | -      | tr     | -      | tr     | -      | -                      |
| trans-thujone          | 1110 | -      | -      | tr     | -      | -      | -                      |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

|                               |      |      |      |      |      |      |                 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----------------|
| <i>cis</i> -p-menth-2-en-1-ol | 1118 | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -               |
| $\alpha$ -campholenal         | 1123 | -    | tr   | -    | -    | -    | -               |
| terpin-1-ol                   | 1130 | -    | tr   | -    | tr   | -    | -               |
| pinocarvone                   | 1159 | -    | tr   | -    | -    | -    | -               |
| borneol                       | 1164 | 1,5  | 4,5  | 4,0  | 4,7  | 0,8  | 3,1 $\pm$ 1,8   |
| nonanol                       | 1165 | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | -               |
| terpinen-4-ol                 | 1173 | 0,9  | 2,6  | 1,9  | 2,2  | 0,6  | 1,6 $\pm$ 0,9   |
| p-cymen-8-ol                  | 1178 | tr   | 1,2  | tr   | 1,3  | tr   | 0,5 $\pm$ 0,7   |
| $\alpha$ -terpineol           | 1184 | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -               |
| myrtenol                      | 1191 | -    | tr   | -    | -    | -    | -               |
| octanol acetate               | 1210 | -    | tr   | -    | -    | tr   | -               |
| <i>trans</i> -carveol         | 1212 | -    | tr   | -    | -    | -    | -               |
| bornyl formate                | 1218 | -    | tr   | tr   | -    | -    | -               |
| thymol methyl ether           | 1230 | 0,8  | 2,6  | 2,2  | 0,7  | tr   | 1,3 $\pm$ 1,1   |
| cuminyl aldehyde              | 1236 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -               |
| carvacrol methyl ether        | 1237 | tr   | 2,2  | 1,8  | 2,4  | 1,0  | 1,7 $\pm$ 1,0   |
| carvone                       | 1238 | -    | tr   | tr   | -    | -    | -               |
| thymoquinone                  | 1246 | tr   | tr   | tr   | tr   | 0,7  | 0,2 $\pm$ 0,3   |
| piperitone                    | 1247 | -    | tr   | -    | tr   | -    | -               |
| carvenone                     | 1253 | -    | tr   | tr   | tr   | -    | -               |
| bornyl acetate                | 1286 | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -               |
| thymol                        | 1288 | 5,0  | 24,4 | 25,6 | 31,2 | 10,5 | 19,3 $\pm$ 11,1 |
| carvacrol                     | 1298 | 1,7  | 4,5  | 5,8  | 6,4  | 2,0  | 4,1 $\pm$ 2,2   |
| nonanyl acetate               | 1309 | 0,9  | 1,0  | 1,3  | 1,7  | -    | 1,0 $\pm$ 0,6   |
| thymol acetate                | 1349 | tr   | tr   | 1,3  | 1,0  | -    | 0,5 $\pm$ 0,6   |
| eugenol                       | 1357 | -    | -    | tr   | tr   | -    | -               |
| carvacrol acetate             | 1370 | -    | tr   | tr   | tr   | -    | -               |
| $\beta$ -bourbonene           | 1387 | tr   | tr   | tr   | tr   | -    | -               |
| <i>cis</i> -caryophyllene     | 1406 | -    | -    | tr   | tr   | -    | -               |
| <i>trans</i> -caryophyllene   | 1416 | 0,7  | 3,9  | 3,8  | 2,8  | 2,3  | 2,7 $\pm$ 1,3   |
| $\beta$ -copaene              | 1429 | -    | tr   | tr   | tr   | -    | -               |
| aromadendrene                 | 1439 | -    | -    | -    | -    | tr   | -               |
| $\alpha$ -humulene            | 1450 | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -               |
| ar-curcumene                  | 1479 | -    | -    | tr   | tr   | -    | -               |
| germacrene D                  | 1482 | -    | tr   | tr   | tr   | -    | -               |
| $\beta$ -ionone               | 1487 | -    | tr   | tr   | tr   | -    | -               |
| valencene                     | 1455 | -    | tr   | -    | tr   | tr   | -               |
| $\beta$ -bisabolene           | 1505 | tr   | 1,1  | 2,0  | 4,1  | tr   | 1,4 $\pm$ 1,7   |
| $\gamma$ -cadinene            | 1506 | -    | -    | -    | -    | tr   | -               |
| $\delta$ -cadinene            | 1514 | -    | tr   | tr   | -    | -    | -               |
| caryophyllene oxide           | 1580 | 1,7  | 3,7  | 5,5  | 5,7  | 4,0  | 4,1 $\pm$ 1,6   |
| humulene epoxide II           | 1602 | tr   | -    | tr   | -    | -    | -               |
| caryophylla-dien-ol-1         | 1638 | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -               |
| caryophylla-dien-ol-2         | 1646 | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -               |
| caryophylla-dien-ol-3         | 1647 | -    | -    | tr   | tr   | tr   | -               |
| Σύνολο                        |      | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 |                 |
| Μονοτερπένια                  |      | 86,2 | 47,2 | 39,3 | 35,7 | 78,0 |                 |
| Οξυγ. μονοτερπένια            |      | 10,4 | 43,0 | 48,0 | 49,9 | 15,6 |                 |
| Σεσκιτερπένια                 |      | 0,7  | 5,0  | 5,8  | 6,9  | 2,3  |                 |
| Οξυγ. σεσκιτερπένια           |      | 1,7  | 3,7  | 5,5  | 5,7  | 4,0  |                 |
| Άλλα                          |      | 0,9  | 1,0  | 1,3  | 1,7  | -    |                 |

Πιν. 94. Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* (πληθυσμός 9)

| Χημικά συστατικά       | RI   | 9a (%) | 9b (%) | 9c (%) | 9d (%) | 9e (%) | Μ.Ο. ± Τυπική απόκλιση |
|------------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------|
| α-thujene              | 925  | 0,9    | 0,8    | tr     | 0,7    | 0,5    | 0,6±0,1                |
| α-pinene               | 934  | 1,2    | 1,5    | 0,5    | 1,3    | 0,9    | 1,1±0,39               |
| camphene               | 950  | 1,1    | 1,3    | 0,7    | 1,2    | 1,0    | 1,1±0,23               |
| verbenene              | 963  | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| sabinene               | 971  | tr     | -      | tr     | -      | -      | -                      |
| octen-3-ol             | 973  | -      | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| β-pinene               | 974  | tr     | tr     | tr     | tr     | 0,5    | 0,1±0,2                |
| 3-octanone             | 979  | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| myrcene                | 988  | tr     | -      | -      | -      | -      | -                      |
| 3-octanol              | 989  | tr     | tr     | tr     | -      | -      | -                      |
| δ-3-carene             | 1008 | tr     | -      | tr     | tr     | tr     | -                      |
| α-terpinene            | 1014 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| p-cymene               | 1020 | 86,7   | 89,9   | 83,9   | 90,6   | 91,0   | 88,4±3,04              |
| limonene               | 1024 | -      | -      | tr     | -      | -      | -                      |
| γ-terpinene            | 1054 | 1,5    | 0,4    | 0,6    | 0,4    | 0,3    | 0,64±0,49              |
| octanol                | 1064 | tr     | -      | tr     | -      | -      | -                      |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| terpinolene            | 1084 | -      | -      | -      | tr     | -      | -                      |
| p-cymenene             | 1089 | 0,7    | 0,4    | 0,7    | 0,4    | 0,4    | 0,52±0,16              |
| linalool               | 1091 | tr     | tr     | tr     | -      | -      | -                      |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | -      | -      | tr     | -      | 0,4    | 0,08±0,2               |
| nonanal                | 1100 | tr     | -      | tr     | tr     | -      | -                      |
| cis-thujone            | 1101 | tr     | tr     | tr     | tr     | -      | -                      |
| cis-p-menth-2-en-1-ol  | 1118 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| α-campholenal          | 1123 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| terpin-1-ol            | 1130 | tr     | tr     | tr     | -      | -      | -                      |
| camphor                | 1141 | tr     | -      | -      | -      | tr     | -                      |
| pinocarvone            | 1159 | tr     | tr     | tr     | tr     | -      | -                      |
| borneol                | 1164 | 1,2    | 1,4    | 4,7    | 0,6    | 2,1    | 2,0±1,6                |
| terpinen-4-ol          | 1173 | 1,0    | 0,6    | 1,6    | 0,4    | 0,9    | 0,9±0,5                |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | tr     | tr     | 1,1    | 0,3    | tr     | 0,3±0,5                |
| α-terpineol            | 1184 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| octanol acetate        | 1210 | tr     | tr     | tr     | tr     | -      | -                      |
| trans-carveol          | 1212 | -      | -      | tr     | -      | -      | -                      |
| bornyl formate         | 1218 | tr     | tr     | tr     | -      | tr     | -                      |
| thymol methyl ether    | 1230 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| cuminyl aldehyde       | 1236 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| carvacrol methyl ether | 1237 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| thymoquinone           | 1247 | tr     | 0,5    | 1,6    | 0,4    | 1,4    | 1,0±0,6                |
| thymol                 | 1288 | 2,4    | tr     | tr     | 0,4    | tr     | 0,6±1,0                |
| carvacrol              | 1298 | 1,7    | 1,3    | 1,9    | 1,4    | tr     | 1,3±0,7                |
| thymol acetate         | 1349 | tr     | tr     | tr     | tr     | -      | -                      |
| eugenol                | 1357 | tr     | tr     | tr     | -      | -      | -                      |
| carvacrol acetate      | 1370 | tr     | -      | -      | -      | -      | -                      |
| β-bourbonene           | 1387 | tr     | -      | -      | -      | -      | -                      |
| (E)-trans-damascenone  | 1384 | -      | tr     | tr     | -      | -      | -                      |
| trans-caryophyllene    | 1416 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| allo-aromadendrene     | 1459 | -      | tr     | tr     | -      | -      | -                      |
| germacrene D           | 1482 | -      | -      | tr     | -      | -      | -                      |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

|                       |      |      |      |      |      |      |         |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|---------|
| β-ionone              | 1487 | tr   | tr   | tr   | tr   | -    | -       |
| valencene             | 1495 | -    | -    | tr   | -    | -    | -       |
| β-bisabolene          | 1505 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| γ-cadinene            | 1506 | -    | tr   | tr   | tr   | -    | -       |
| caryophyllene oxide   | 1580 | 1,5  | 1,8  | 1,8  | 1,8  | 0,5  | 1,5±0,6 |
| caryophylla-dien-ol-1 | 1638 | -    | -    | tr   | -    | -    | -       |
| Σύνολο                |      | 99,9 | 99,9 | 99,1 | 99,9 | 99,9 |         |
| Μονοτερπένια          |      | 92,1 | 94,3 | 86,4 | 94,6 | 94,6 |         |
| Οξυγ. μονοτερπένια    |      | 6,3  | 3,8  | 10,9 | 3,5  | 4,8  |         |
| Σεσκιτερπένια         |      | ίχνη | ίχνη | ίχνη | ίχνη | ίχνη |         |
| Οξυγ. σεσκιτερπένια   |      | 1,5  | 1,8  | 1,8  | 1,8  | 0,5  |         |

**Πιν. 95.** Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* (πληθυσμός Ttc)

| Χημικά συστατικά       | RI   | Ttc 1 (%) | Ttc2 (%) | Ttc3 (%) | Ttc4 (%) | Ttc5 (%) | Ttc6 (%) | M.O. ± Τυπική απόκλιση |
|------------------------|------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|------------------------|
| α-thujene              | 925  | 2,9       | 2,6      | 1,4      | 8,5      | 4,7      | 3,5      | 3,9±2,5                |
| α-pinene               | 934  | 2,2       | 1,8      | tr       | 5,5      | 3,3      | 2,4      | 2,5±1,8                |
| camphene               | 950  | 2,0       | 1,4      | tr       | 3,3      | 2,8      | 1,8      | 1,9±1,2                |
| sabinene               | 971  | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| octen-3-ol             | 973  | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| β-pinene               | 974  | 0,3       | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | 0,1±0,1                |
| 3-octanone             | 979  | -         | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| myrcene                | 988  | tr        | tr       | tr       | -        | tr       | 1,4      | 0,2±0,6                |
| 3-octanol              | 989  | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | -        | -                      |
| α-phellandrene         | 1002 | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| α-terpinene            | 1014 | 0,3       | 0,1      | 0,3      | tr       | tr       | 0,2      | 0,2±0,1                |
| p-cymene               | 1020 | 53,3      | 54,0     | 53,9     | 34,5     | 33,6     | 46,8     | 46,0±9,7               |
| limonene               | 1024 | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| γ-terpinene            | 1054 | 18,5      | 17,3     | 16,8     | 14,8     | 33,3     | 21,6     | 20,3±6,7               |
| n-octanol              | 1064 | -         | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | 1,8       | 1,7      | 1,8      | 4,1      | 2,4      | 1,8      | 2,3±0,9                |
| terpinolene            | 1084 | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| p-cymenene             | 1089 | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| linalool               | 1091 | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| nonanal                | 1100 | -         | -        | -        | tr       | tr       | tr       | -                      |
| cis-p-menth-2-en-1-ol  | 1118 | tr        | tr       | tr       | tr       | -        | tr       | -                      |
| octyl formate          | 1126 | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| terpin-1-ol            | 1130 | -         | tr       | -        | tr       | -        | -        | -                      |
| camphor                | 1141 | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| borneol                | 1164 | 3,9       | 3,2      | 3,0      | 4,9      | 3,6      | 2,6      | 3,5±0,8                |
| terpinen-4-ol          | 1173 | 0,9       | 1,1      | 1,0      | 2,4      | 1,0      | -        | 1,1±0,8                |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | tr        | tr       | tr       | tr       | -        | tr       | -                      |
| α-terpineol            | 1184 | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| cis-dihydrocarvone     | 1189 | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| octanol acetate        | 1210 | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |
| thymol methyl ether    | 1230 | tr        | 1,5      | tr       | 1,7      | 1,2      | tr       | 0,7±0,8                |
| cuminyl aldehyde       | 1236 | tr        | tr       | tr       | tr       | tr       | tr       | -                      |



|                              |      |      |      |      |      |      |      |          |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|----------|
| thymoquinone                 | 1247 | -    | -    | -    | -    | -    | tr   | -        |
| carvenone                    | 1253 | tr   | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| bornyl acetate               | 1286 | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | tr   | -        |
| thymol                       | 1288 | 8,1  | 9,5  | 14,1 | 8,3  | 6,9  | 13,4 | 10,1±3,0 |
| carvacrol                    | 1298 | 1,1  | 1,6  | 2,4  | 2,3  | tr   | 1,6  | 1,5±0,9  |
| thymol acetate               | 1349 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -    | -        |
| carvacrol acetate            | 1370 | -    | -    | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| β-bourbonene                 | 1387 | -    | -    | -    | -    | tr   | -    | -        |
| cis-caryophyllene            | 1406 | -    | -    | tr   | tr   | tr   | -    | -        |
| trans-caryophyllene          | 1416 | 3,4  | 3,1  | 3,2  | 7,5  | 5,6  | 2,8  | 4,3±1,9  |
| β-copaene                    | 1429 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| α-humulene                   | 1450 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| germacrene D                 | 1482 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| β-bisabolene                 | 1505 | tr   | tr   | 0,8  | tr   | tr   | tr   | 1,3±0,3  |
| δ-cadinene                   | 1520 | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| caryophyllene oxide          | 1580 | 1,2  | 1,0  | 1,2  | 2,1  | 1,5  | tr   | 1,2±0,7  |
| humulene epoxide II          | 1602 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -    | -        |
| caryophylla-dien-ol-1        | 1638 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -    | -        |
| caryophylla-dien-ol-2        | 1646 | tr   | -    | tr   | -    | -    | -    | -        |
| caryophylla-dien-ol-3        | 1647 | tr   | -    | -    | -    | -    | -    | -        |
| Σύνολο                       |      | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 |          |
| Μονοτερπένια                 |      | 79,5 | 77,2 | 72,4 | 66,6 | 77,7 | 77,7 |          |
| Οξυγονωμένα<br>μονοτερπένια  |      | 15,8 | 18,6 | 22,3 | 23,7 | 15,1 | 19,4 |          |
| Σεοκίτερπένια                |      | 3,4  | 3,1  | 4,0  | 7,5  | 5,6  | 2,8  |          |
| Οξυγονωμένα<br>σεοκίτερπένια |      | 1,2  | 1,0  | 1,2  | 2,1  | 1,5  | ιχνη |          |

Πιν. 96. Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* (πληθυσμός 12)

| Χημικά συστατικά     | RI   | 12a<br>(%) | 12b<br>(%) | 12c<br>(%) | 12d<br>(%) | 12e<br>(%) | M.O. ±<br>Τυπική<br>απόκλιση |
|----------------------|------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------------|
| α-thujene            | 925  | 1,6        | 1,6        | 2,3        | 2,1        | 0,8        | 1,7±0,6                      |
| α-pinene             | 934  | 4,6        | 5,3        | 6,0        | 5,4        | 3,9        | 5,0±0,8                      |
| camphene             | 950  | 5,4        | 7,4        | 7,8        | 7,6        | 6,1        | 6,9±1,1                      |
| sabinene             | 971  | tr         | tr         | tr         | tr         | tr         | -                            |
| octen-3-ol           | 973  | -          | tr         | tr         | tr         | tr         | -                            |
| β-pinene             | 974  | 1,9        | 1,6        | 1,8        | 1,1        | 1,0        | 1,5±0,5                      |
| myrcene              | 988  | 1,0        | tr         | 0,6        | tr         | tr         | 0,3±0,5                      |
| α-phellandrene       | 1002 | tr         | tr         | tr         | tr         | tr         | -                            |
| δ-3-carene           | 1008 | tr         | tr         | tr         | tr         | tr         | -                            |
| α-terpinene          | 1014 | 0,1        | tr         | 0,4        | 1,6        | 0,2        | 0,5±0,7                      |
| p-cymene             | 1020 | 23,1       | 36,1       | 38,0       | 41,6       | 37,4       | 35,2±7,1                     |
| limonene             | 1024 | tr         | tr         | tr         | tr         | tr         | -                            |
| 1,8-cineole          | 1026 | -          | tr         | -          | -          | tr         | -                            |
| γ-terpinene          | 1054 | 17,1       | 13,0       | 17,7       | 14,5       | 13,9       | 15,2±2,1                     |
| cis-sabinene hydrate | 1065 | -          | -          | -          | 0,9        | -          | 0,2±0,4                      |
| terpinolene          | 1084 | 0,3        | tr         | tr         | tr         | tr         | 0,1±0,1                      |
| p-cymenene           | 1089 | tr         | tr         | tr         | tr         | tr         | -                            |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

|                                    |      |      |      |      |      |      |                |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|----------------|
| <i>trans</i> -sabinene hydrate     | 1093 | -    | -    | -    | tr   | -    | -              |
| $\alpha$ -campholenal              | 1123 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| <i>trans</i> -pinocarveol          | 1135 | tr   | tr   | -    | tr   | -    | -              |
| camphor                            | 1141 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| borneol                            | 1164 | 15,5 | 16,8 | 10,6 | 11,2 | 17,5 | 14,2 $\pm$ 3,2 |
| terpinen-4-ol                      | 1173 | 1,0  | 1,1  | 0,7  | tr   | 1,1  | 0,8 $\pm$ 0,5  |
| p-cymen-8-ol                       | 1178 | tr   | -    | tr   | tr   | -    | -              |
| $\alpha$ -terpineol                | 1184 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | -              |
| bornyl formate                     | 1218 | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| thymol methyl ether                | 1230 | 0,5  | 0,8  | 0,9  | 1,0  | 1,0  | 0,8 $\pm$ 0,2  |
| carvone                            | 1238 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| bornyl acetate                     | 1286 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| thymol                             | 1288 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| carvacrol                          | 1298 | 17,8 | 10,4 | 6,7  | 8,3  | 7,6  | 10,2 $\pm$ 4,5 |
| carvacrol acetate                  | 1370 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| <i>trans</i> -caryophyllene        | 1416 | 5,8  | 3,6  | 5,1  | 4,6  | 7,1  | 5,2 $\pm$ 1,3  |
| $\alpha$ -humulene                 | 1450 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| germacrene D                       | 1482 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| $\beta$ -bisabolene                | 1505 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| ( <i>Z</i> )- $\alpha$ -bisabolene | 1506 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| $\delta$ -cadinene                 | 1520 | tr   | -    | -    | -    | -    | -              |
| caryophyllene oxide                | 1580 | 2,6  | 1,3  | 0,7  | tr   | 1,4  | 1,2 $\pm$ 1,0  |
| caryophylla-dien-ol-1              | 1638 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| caryophylla-dien-ol-2              | 1646 | tr   | -    | -    | -    | -    | -              |
| caryophylla-dien-ol-3              | 1647 | tr   | -    | -    | -    | -    | -              |
| Σύνολο                             |      | 98,3 | 99,0 | 99,3 | 99,9 | 99,0 |                |
| Μονοτερπένια                       |      | 55,1 | 65,0 | 74,6 | 73,9 | 63,3 |                |
| Οξυγ. μονοτερπένια                 |      | 34,8 | 29,1 | 18,9 | 21,4 | 27,2 |                |
| Σεσκιτερπένια                      |      | 5,8  | 3,6  | 5,1  | 4,6  | 7,1  |                |
| Οξυγ. σεσκιτερπένια                |      | 2,6  | 1,3  | 0,7  | ιχνη | 1,4  |                |

Πιν. 97. Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* (πληθυσμός 13)

| Χημικά συστατικά       | RI   | 13a (%) | 13b (%) | 13c (%) | 13d (%) | 13e (%) | Μ.Ο. $\pm$ Τοπική απόκλιση |
|------------------------|------|---------|---------|---------|---------|---------|----------------------------|
| $\alpha$ -thujene      | 925  | 2,2     | tr      | 2,0     | 1,5     | 0,7     | 1,3 $\pm$ 0,9              |
| $\alpha$ -pinene       | 934  | 4,7     | 4,3     | 4,5     | 5,7     | 3,7     | 4,6 $\pm$ 0,7              |
| camphene               | 950  | 6,5     | 6,9     | 6,4     | 8,4     | 5,8     | 6,8 $\pm$ 1,0              |
| sabinene               | 971  | -       | tr      | tr      | tr      | tr      | -                          |
| octen-3-ol             | 973  | tr      | -       | tr      | -       | -       | -                          |
| $\beta$ -pinene        | 974  | 1,4     | 1,6     | 1,4     | 1,6     | tr      | 1,2 $\pm$ 0,7              |
| myrcene                | 988  | tr      | tr      | tr      | tr      | tr      | -                          |
| $\alpha$ -phellandrene | 1002 | tr      | tr      | tr      | tr      | tr      | -                          |
| $\delta$ -3-carene     | 1008 | -       | -       | tr      | tr      | -       | -                          |
| $\alpha$ -terpinene    | 1014 | tr      | tr      | 1,6     | 1,1     | tr      | 0,5 $\pm$ 0,8              |
| p-cymene               | 1020 | 46,9    | 37,6    | 56,6    | 54,3    | 38,4    | 46,8 $\pm$ 8,8             |
| limonene               | 1024 | tr      | tr      | 1,4     | 2,7     | tr      | 0,8 $\pm$ 1,2              |
| $\gamma$ -terpinene    | 1054 | 14,7    | 15,0    | 15,0    | 10,3    | 17,3    | 14,5 $\pm$ 2,6             |
| terpinolene            | 1084 | tr      | tr      | tr      | tr      | tr      | -                          |

|                      |      |      |      |      |      |      |          |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|----------|
| p-cymenene           | 1089 | tr   | tr   | -    | tr   | -    | -        |
| α-campholenal        | 1123 | tr   | -    | -    | -    | -    | -        |
| octyl formate        | 1126 | tr   | -    | -    | -    | -    | -        |
| trans-pinocarveol    | 1135 | tr   | tr   | -    | -    | -    | -        |
| camphor              | 1141 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| borneol              | 1164 | 12,3 | 15,4 | 8,9  | 11,8 | 13,6 | 12,4±2,4 |
| terpinen-4-ol        | 1173 | 1,2  | 1,3  | tr   | tr   | 1,2  | 0,7±0,7  |
| bornyl formate       | 1218 | tr   | -    | -    | -    | tr   | -        |
| thymol methyl ether  | 1230 | -    | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| cuminyl aldehyde     | 1236 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| carvone              | 1238 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| bornyl acetate       | 1286 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| thymol               | 1288 | 1,1  | tr   | -    | -    | tr   | 0,2±0,5  |
| carvacrol            | 1298 | 3,8  | 13,7 | tr   | tr   | 12,0 | 5,9±6,6  |
| trans-caryophyllene  | 1416 | 3,5  | 3,5  | 2,1  | 2,5  | 5,5  | 3,4±1,3  |
| α-humulene           | 1450 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| germacrene D         | 1482 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| (Z)-α-bisabolene     | 1506 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| caryophyllene oxide  | 1580 | 1,2  | tr   | -    | tr   | 0,7  | 0,4±0,6  |
| caryophylla-dien-ol1 | 1638 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| Σύνολο               |      | 99,5 | 99,3 | 99,9 | 99,9 | 98,9 |          |
| Μονοτερπένια         |      | 76,4 | 65,4 | 88,9 | 85,6 | 65,9 |          |
| Οξυγ. μονοτερπένια   |      | 18,4 | 30,4 | 8,9  | 11,8 | 26,8 |          |
| Σεοκίτερπένια        |      | 3,5  | 3,5  | 2,1  | 2,5  | 5,5  |          |
| Οξυγ. σεοκίτερπένια  |      | 1,2  | ίχνη | ίχνη | ίχνη | 0,7  |          |

Πιν. 98. Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* (πληθυσμός tteuc)

| Χημικά συστατικά       | RI   | tteuc1 (%) | tteuc2 (%) | tteuc3 (%) | tteuc4 (%) | M.O. ± Τυπική απόκλιση |
|------------------------|------|------------|------------|------------|------------|------------------------|
| α-thujene              | 925  | tr         | tr         | tr         | tr         | -                      |
| α-pinene               | 934  | tr         | tr         | tr         | tr         | -                      |
| camphene               | 950  | tr         | tr         | tr         | -          | -                      |
| sabinene               | 971  | -          | tr         | -          | -          | -                      |
| 1-octen-3-ol           | 973  | tr         | tr         | -          | tr         | -                      |
| β-pinene               | 974  | -          | tr         | tr         | tr         | -                      |
| 3-octanone             | 979  | -          | tr         | tr         | -          | -                      |
| α-phellandrene         | 1002 | tr         | tr         | tr         | tr         | -                      |
| δ-3-carene             | 1008 | -          | tr         | -          | -          | -                      |
| α-terpinene            | 1014 | tr         | tr         | tr         | tr         | -                      |
| p-cymene               | 1020 | 34,9       | 28,8       | 24,0       | 12,1       | 25,0±9,7               |
| limonene               | 1024 | tr         | tr         | -          | -          | -                      |
| 1,8-cineole            | 1026 | -          | tr         | -          | -          | -                      |
| γ-terpinene            | 1054 | 12,6       | 6,2        | 13,4       | 2,2        | 8,6±5,3                |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | 2,0        | 1,8        | 1,5        | 1,9        | 1,8±0,2                |
| p-cymenene             | 1089 | tr         | tr         | tr         | tr         | -                      |
| linalool               | 1091 | 1,7        | tr         | tr         | 2,0        | 1,9±0,2                |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr         | tr         | tr         | tr         | -                      |
| cis-p-menth-2-en-1-ol  | 1118 | tr         | -          | -          | tr         | -                      |
| octyl formate          | 1126 | tr         | tr         | -          | -          | -                      |
| trans-pinocarveol      | 1135 | tr         | -          | tr         | tr         | -                      |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

|                        |      |      |      |      |      |          |
|------------------------|------|------|------|------|------|----------|
| camphor                | 1141 | tr   | tr   | tr   | -    | -        |
| borneol                | 1164 | 3,1  | 7,7  | 7,1  | 11,0 | 7,2±3,2  |
| terpinen-4-ol          | 1173 | 2,2  | 2,5  | 3,3  | 3,5  | 2,9±0,6  |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| α-terpineol            | 1184 | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| trans-carveol          | 1212 | -    | tr   | tr   | -    | -        |
| thymol methyl ether    | 1230 | 1,9  | 1,5  | 2,3  | tr   | 1,9±0,4  |
| isobornyl formate      | 1233 | -    | tr   | -    | -    | -        |
| cumin aldehyde         | 1236 | tr   | -    | tr   | tr   | -        |
| carvacrol methyl ether | 1237 | 2,9  | 2,4  | 2,7  | tr   | 2,7±0,3  |
| carvone                | 1238 | tr   | tr   | -    | -    | -        |
| thymoquinone           | 1247 | tr   | tr   | -    | tr   | -        |
| bornyl acetate         | 1286 | -    | -    | -    | tr   | -        |
| dihydroedulan II       | 1248 | tr   | tr   | tr   | -    | -        |
| thymol                 | 1288 | 31,4 | 36,5 | 35,4 | 49,5 | 38,2±7,9 |
| carvacrol              | 1298 | 4,3  | 5,3  | 3,4  | 7,5  | 5,1±1,8  |
| eugenol                | 1357 | -    | tr   | -    | -    | -        |
| thymol acetate         | 1349 | 0,9  | 0,8  | tr   | 1,4  | 1,0±0,3  |
| carvacrol acetate      | 1370 | -    | tr   | -    | -    | -        |
| α-copaene              | 1374 | -    | tr   | -    | -    | -        |
| β-bourbonene           | 1387 | tr   | tr   | -    | -    | -        |
| cis-caryophyllene      | 1406 | tr   | -    | -    | -    | -        |
| trans-caryophyllene    | 1416 | tr   | 1,9  | 3,1  | 3,1  | 2,7±0,7  |
| β-copaene              | 1429 | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| α-humulene             | 1450 | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| γ-muurolene            | 1475 | tr   | tr   | tr   | -    | -        |
| β-bisabolene           | 1505 | 1,8  | 2,3  | 1,6  | 1,7  | 1,9±0,3  |
| δ-cadinene             | 1520 | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| caryophyllene oxide    | 1580 | -    | 2,2  | 2,1  | 4,0  | 2,1±1,6  |
| caryophylla-dien-ol-1  | 1638 | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| caryophylla-dien-ol-2  | 1646 | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| caryophylla-dien-ol-3  | 1647 | -    | tr   | -    | tr   | -        |
| Σύνολο                 |      | 99,7 | 99,9 | 99,9 | 99,9 |          |
| Μονοτερπένια           |      | 47,5 | 35,0 | 37,4 | 14,3 |          |
| Οξυγ. Μονοτερπένια     |      | 50,4 | 58,5 | 55,7 | 76,8 |          |
| Σεσκιτερπένια          |      | 1,8  | 4,2  | 4,7  | 4,8  |          |
| Οξυγον. Σεσκιτερπένια  |      | 0    | 2,2  | 2,1  | 4,0  |          |

**Αποτελέσματα**

*Thymus teucrioides* subsp. *candilicus* - πληθυσμός 2

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού 2 από το Ν. Κοζάνης, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 1,49-3,24% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με έντονη αρωματική οσμή. Συνολικά προσδιορίστηκαν 70 συστατικά που αποτελούσαν το 99,7-99,9% των αιθερίων ελαίων. Το μεγαλύτερο ποσοστό των αιθερίων ελαίων καταλάμβαναν τα μονοτερπένια με κύρια συστατικά το π-κυμένιο (30,9-83,1%), τη θυμόλη (5,0-31,2%), την καρβακρόλη (1,7-6,4%), και το γ-τερπινένιο (ίχνη-7,3%).

*Thymus teucrioides* subsp. *candilicus* - πληθυσμός 9

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού 9 από το Ν. Φθιώτιδας, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 0,65-1,82% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με αρωματική οσμή. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 55 συστατικά που αποτελούσαν το 99,1-99,9% των αιθερίων ελαίων. Τα αιθέρια έλαια των ατόμων του πληθυσμού 9 χαρακτηρίζονται από την κυριαρχία του π-κυμενίου (83,9-91,0%).

*Thymus teucrioides* subsp. *candilicus* - πληθυσμός Ttc

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού Ttc από το Ν. Φθιώτιδας, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 0,91-1,72% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με έντονη αρωματική οσμή. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 53 συστατικά που αποτελούσαν το 99,9% των αιθερίων ελαίων. Το μεγαλύτερο τμήμα των αιθερίων ελαίων αποτελούνταν από μονοτερπένια με κυρίαρχα συστατικά τα βιοσυνθετικά συνδεόμενα π-κυμένιο (33,6-54,0%), γ-τερπινένιο (14,8-33,3%) και θυμόλη (6,9-14,1%).

*Thymus teucrioides* subsp. *candilicus* - πληθυσμός 12

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού από το Μαντούδι, Ν. Ευβοίας, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 0,65-1,06% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με αρωματική οσμή. Συνολικά προσδιορίστηκαν 42 συστατικά που αποτελούσαν το 98,3-99,9% των αιθερίων ελαίων. Στον πληθυσμό 12 κυριαρχούσε το κλάσμα των μονοτερπενίων (οξυγονωμένα και μη) σε ποσοστό άνω του 89,9% με κύρια συστατικά το π-κυμένιο (23,1-41,6%), την καρβακρόλη (6,7-17,8%), το γ-τερπινένιο (13,0-17,7%), τη βορνεόλη (10,6-17,5%), το καμφένιο (5,4-7,8%) και το α-πινένιο (3,9-6,0%). Από το κλάσμα των σεσκιτερπενίων αξιόλογο ποσοστό εμφάνισε το *trans*-καρνοφυλλένιο (3,6-7,1%).

*Thymus teucrioides* subsp. *candilicus* - πληθυσμός 13

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού 13 από το χωριό Παγώντα, Ν. Ευβοίας, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 0,96-1,70% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με έντονη αρωματική οσμή. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 34 συστατικά που αποτελούσαν το 98,9-99,9% των αιθερίων ελαίων. Το κλάσμα των μονοτερπενίων αποτελούσε το κύριο ποσοστό των αιθερίων ελαίων με κύριους μεταβολίτες το π-κυμένιο (38,4-56,6%), το γ-τερπινένιο (10,3-17,3%), την

καρβακρόλη (ιχνη-13,7%), τη βορνεόλη (8,9-13,6%), το καμφένιο (5,8-8,4%) και το α-πινένιο (3,7-5,7%).

#### *Thymus teucrioides* subsp. *candilicus* - πληθυσμός tteuc

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού tteuc από το Ν. Βοιωτίας, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 2,43-3,05% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με έντονη αρωματική οσμή. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 53 συστατικά που αποτελούσαν το 99,7-99,9% των αιθερίων ελαίων. Στα άτομα του εν λόγω πληθυσμού τα μονοτερπένια (οξυγονωμένα και μη) συνιστούσαν σχεδόν ολόκληρο το αιθέριο έλαιο με ποσοστό 91,1-97,9% με κυρίαρχους μεταβολίτες το π-κυμένιο (12,1-34,9%), το γ-τερπινένιο (2,2-13,4%), τη θυμόλη (31,4-49,5%), την καρβακρόλη (3,4-7,5%), και τη βορνεόλη (3,1-11,0%).

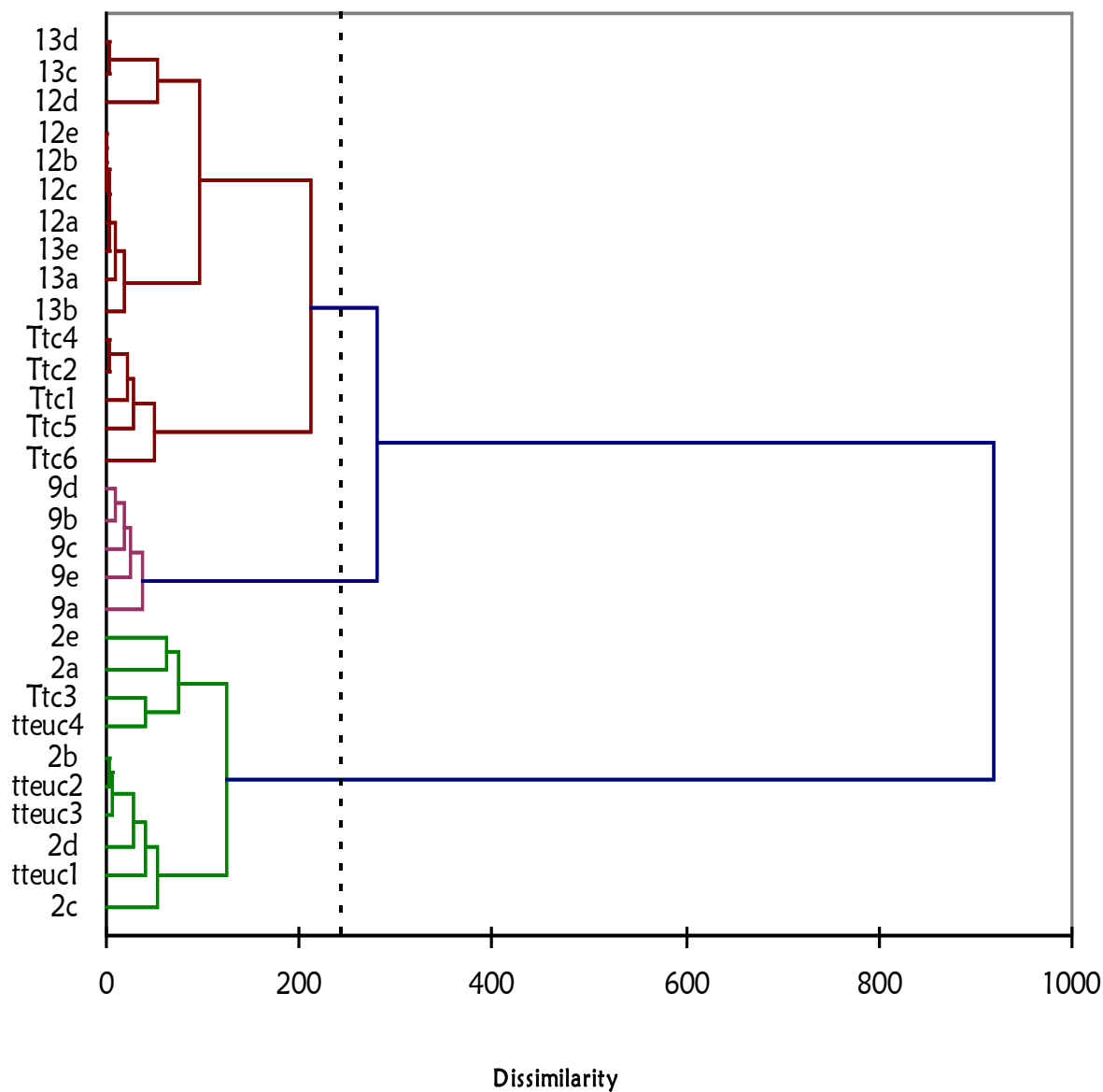
#### Στατιστική ανάλυση

Από το δενδρόγραμμα (Εικ. 12) προκύπτει ότι οι πληθυσμοί του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* διακρίνονται σε δύο μεγάλες ομάδες. Στην πρώτη ομάδα ανήκουν οι πληθυσμοί 2 και tteuc και στη δεύτερη οι υπόλοιποι πληθυσμοί. Μέσα στη δεύτερη ομάδα διακρίνονται, ως ξεχωριστές υποομάδες, οι πληθυσμοί 9 και Ttc, οι οποίοι προέρχονται από το Ν. Φθιώτιδας. Επίσης οι πληθυσμοί 12 και 13, οι οποίοι προέρχονται από την Εύβοια, έχουν τη μικρότερη απόσταση μεταξύ τους όπως φαίνεται και από το δενδρόγραμμα αλλά και από το διάγραμμα της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) - (Εικ. 13), (άξονες F1 και F2, ποσοστό 50,99%), όπου τα κεντροειδή των δύο πληθυσμών σχεδόν συμπίπτουν. Επιπλέον από το διάγραμμα της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών προκύπτει ότι οι πληθυσμοί 2 και 9 εμφανίζουν το μεγαλύτερο ποσοστό π-κυμενίου. Οι πληθυσμοί tteuc και 2 έχουν αυξημένο ποσοστό θυμόλης. Στους πληθυσμούς αυτούς ανιχνεύεται επίσης μεθυλεστέρας της καρβακρόλης και β-μπιζαμπολένιο. Επιπρόσθετα στον πληθυσμό 2 παρουσιάζεται σε υψηλότερο ποσοστό, από τους υπόλοιπους πληθυσμούς, το οξειδιο του καρυοφυλλενίου. Οι πληθυσμοί 12, 13 και Ttc χαρακτηρίζονται από αυξημένα ποσοστά γ-τερπινενίου, καθώς και από την παρουσία καμφενίου και α-πινενίου. Ο πληθυσμός Ttc εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό α-θυιένιο.

Μετά από στατιστική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων (ANOVA και Post Hoc Tests) παρατηρήθηκε ότι παρουσιάζεται στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση σε ένα τουλάχιστον από τους πληθυσμούς του υποείδους *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* και

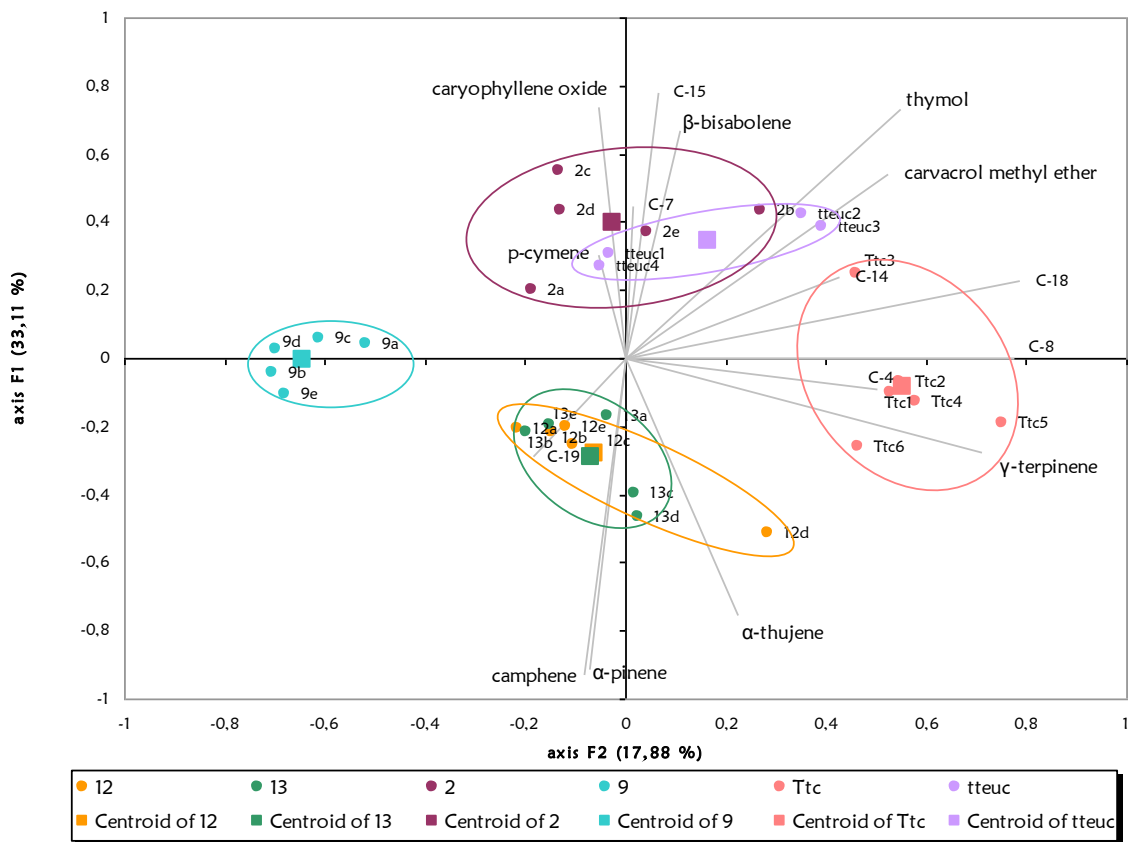
συγκεκριμένα στους μεταβολίτες: π-κυμένιο, θυμόλη, βορνεόλη, γ-τερπινένιο, οξείδιο του καρυοφυλλενίου, *trans*-καρυοφυλλένιο, μεθυλεστέρα της καρβακρόλης, καμφένιο, α-θιένιο, α-πινένιο, τερπινεν-4-όλη (βλ. Παράρτημα).

*Th. teucrioides* subsp. *candilicus*



**Εικ. 12.** Δενδρόγραμμα των ατόμων του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* από Ν. Κοζάνης (2), Ν. Φθιώτιδας (9), Ν. Φθιώτιδας (Ttc), Λιμάνι Μαντουδίου (12), χωριό Παγώντας (13) και Ν. Βοιωτίας (tteuc)

Biplot after Varimax rotation (axes F1 and F2: 50,99 %)



Εικ. 13. Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) απεικόνιση (biplot) των ατόμων των πληθυσμών του *Th. teucroides* subsp. *candilicus* και των συστατικών των αιθερίων ελαίων τους ως προς τους άξονες F1 και F2 (50,99%).



### 3.2.4 *Th. teucrioides* Boiss. & Spruner subsp. *teucrioides* Hartvig

Το είδος *Thymus teucrioides* Boiss. & Spruner subsp. *teucrioides* Hartvig συλλέχθηκε από τέσσερις τοποθεσίες, δύο πληθυσμοί από το Ν. Φθιώτιδας (πληθυσμοί 10 και 11), ένας από το Ν. Τρικάλων (πληθυσμός 8) και ένας από το Ν. Καστοριάς (πληθυσμός 1). Η χημική σύσταση των αιθερίων ελαίων δίνεται στους πίνακες Πιν. 99-Πιν. 102.

Πιν. 99. Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides* (πληθυσμός 1)

| Χημικά συστατικά       | RI   | 1a (%) | 1b (%) | 1c (%) | 1d (%) | 1e (%) | M.O. ±<br>Τυπική<br>απόκλιση |
|------------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------------|
| α-thujene              | 925  | 0,8    | 1,8    | tr     | -      | tr     | 0,5±0,8                      |
| α-pinene               | 934  | 2,1    | 3,6    | 1,6    | tr     | 1,4    | 1,7±1,3                      |
| camphene               | 950  | 3,9    | 5,8    | 3,5    | 0,8    | 3,1    | 3,4±1,8                      |
| sabinene               | 971  | tr     | tr     | tr     | -      | tr     | -                            |
| β-pinene               | 974  | tr     | 1,1    | -      | -      | tr     | 0,2±0,5                      |
| myrcene                | 988  | -      | tr     | -      | -      | tr     | -                            |
| α-phellandrene         | 1002 | -      | tr     | -      | -      | tr     | -                            |
| δ-3-carene             | 1008 | -      | tr     | tr     | -      | tr     | -                            |
| α-terpinene            | 1014 | tr     | tr     | tr     | -      | tr     | -                            |
| p-cymene               | 1020 | 55,5   | 57,9   | 35,0   | 26,8   | 39,0   | 42,8±13,4                    |
| limonene               | 1024 | 1,3    | tr     | tr     | tr     | 0,8    | 0,4±0,6                      |
| γ-terpinene            | 1054 | 3,6    | 6,0    | 1,1    | 1,2    | 3,2    | 3,0±2,0                      |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | 0,7    | 0,6    | 1,4    | tr     | 1,1    | 0,8±0,5                      |
| terpinolene            | 1084 | -      | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| p-cymenene             | 1089 | tr     | -      | tr     | -      | tr     | -                            |
| linalool               | 1091 | 1,0    | 0,9    | 1,7    | -      | 1,2    | 1,0±0,6                      |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr     | tr     | 0,5    | -      | tr     | 0,1±0,2                      |
| cis-thujone            | 1101 | -      | -      | tr     | -      | -      | -                            |
| α-campholenal          | 1123 | -      | -      | tr     | -      | -      | -                            |
| camphor                | 1141 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| borneol                | 1164 | 19,8   | 14,1   | 31,4   | 41,6   | 25,1   | 26,4±10,6                    |
| terpinen-4-ol          | 1173 | 2,0    | 1,5    | 2,9    | 2,7    | 2,7    | 2,4±0,6                      |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| α-terpineol            | 1184 | tr     | tr     | 1,8    | tr     | tr     | 0,4±0,8                      |
| myrtenal               | 1191 | -      | -      | tr     | -      | -      | -                            |
| isobornyl formate      | 1233 | -      | -      | tr     | -      | tr     | -                            |
| cuminyl aldehyde       | 1236 | -      | tr     | tr     | -      | tr     | -                            |
| carvone                | 1238 | -      | tr     | tr     | -      | tr     | -                            |
| carvenone              | 1253 | -      | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| bornyl acetate         | 1286 | 1,0    | 0,6    | 2,1    | 1,5    | 2,0    | 1,4±0,6                      |
| thymol                 | 1288 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| carvacrol              | 1298 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| eugenol                | 1357 | -      | -      | tr     | -      | -      | -                            |
| β-bourbounene          | 1387 | -      | tr     | -      | -      | -      | -                            |
| cis-caryophyllene      | 1406 | -      | tr     | tr     | -      | tr     | -                            |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

|                             |      |      |      |      |      |      |         |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|---------|
| <i>trans</i> -caryophyllene | 1416 | 4,9  | 4,0  | 9,5  | 9,1  | 10,2 | 7,5±2,9 |
| $\alpha$ -humulene          | 1450 | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| germacrene D                | 1482 | -    | tr   | tr   | -    | tr   | -       |
| $\beta$ -ionone             | 1487 | -    | tr   | tr   | -    | tr   | -       |
| $\beta$ -bisabolene         | 1505 | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | -       |
| $\gamma$ -cadinene          | 1506 | -    | -    | -    | -    | tr   | -       |
| $\delta$ -cadinene          | 1520 | -    | -    | tr   | -    | -    | -       |
| caryophyllene oxide         | 1580 | 3,3  | 2,0  | 7,4  | 13,5 | 10,1 | 7,3±4,8 |
| humulene epoxide II         | 1602 | -    | tr   | -    | tr   | -    | -       |
| caryophylla-dien-ol2        | 1646 | tr   | tr   | tr   | 2,7  | tr   | 0,5±1,2 |
| caryophylla-dien-ol3        | 1647 | tr   | tr   | -    | -    | -    | -       |
| Σύνολο                      |      | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 |         |
| Μονοτερπένια                |      | 67,2 | 76,2 | 41,2 | 28,8 | 47,5 |         |
| Οξυγ. Μονοτερπένια          |      | 24,5 | 17,7 | 41,8 | 45,8 | 32,1 |         |
| Σεσκιτερπένια               |      | 4,9  | 4,0  | 9,5  | 9,1  | 10,2 |         |
| Οξυγ. Σεσκιτερπένια         |      | 3,3  | 2,0  | 7,4  | 16,2 | 10,1 |         |
| Άλλα                        |      | -    | tr   | tr   | -    | tr   |         |

**Πιν. 100.** Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides* (πληθυσμός 8)

| Χημικά συστατικά               | RI   | 8a (%) | 8b (%) | 8c (%) | 8d (%) | 8e (%) | M.O. ±<br>Τυπική<br>απόκλιση |
|--------------------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------------|
| $\alpha$ -thujene              | 925  | tr     | tr     | 0,7    | tr     | tr     | 0,1±0,3                      |
| $\alpha$ -pinene               | 934  | tr     | tr     | 1,1    | 1,1    | tr     | 0,4±0,6                      |
| camphene                       | 950  | tr     | tr     | 1,2    | 1,4    | tr     | 0,5±0,7                      |
| verbenene                      | 963  | tr     | tr     | -      | -      | -      | -                            |
| sabinene                       | 971  | tr     | tr     | -      | -      | tr     | -                            |
| 1-octen-3-ol                   | 973  | tr     | tr     | -      | -      | tr     | -                            |
| $\beta$ -pinene                | 974  | -      | -      | tr     | tr     | tr     | -                            |
| 3-octanone                     | 979  | tr     | tr     | -      | -      | tr     | -                            |
| myrcene                        | 988  | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                            |
| 3-octanol                      | 989  | tr     | tr     | -      | -      | tr     | -                            |
| $\alpha$ -phellandrene         | 1002 | tr     | tr     | -      | -      | -      | -                            |
| $\delta$ -3-carene             | 1008 | tr     | tr     | -      | -      | tr     | -                            |
| $\alpha$ -terpinene            | 1014 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| p-cymene                       | 1020 | 31,6   | 43,1   | 73,5   | 64,7   | 35,0   | 49,6±18,6                    |
| limonene                       | 1024 | tr     | tr     | tr     | -      | tr     | -                            |
| $\gamma$ -terpinene            | 1054 | 4,9    | 4,6    | 1,7    | 2,0    | 1,2    | 2,9±1,7                      |
| <i>cis</i> -sabinene hydrate   | 1065 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| p-cymenene                     | 1089 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| linalool                       | 1091 | 33,5   | 1,5    | tr     | 9,6    | 37,2   | 16,4±17,8                    |
| <i>trans</i> -sabinene hydrate | 1093 | -      | tr     | tr     | -      | -      | -                            |
| nonanal                        | 1100 | -      | tr     | -      | -      | -      | -                            |
| <i>cis</i> -thujone            | 1101 | tr     | tr     | -      | -      | tr     | -                            |
| <i>cis</i> -p-menth-2-en-1-ol  | 1118 | tr     | tr     | -      | -      | tr     | -                            |
| $\alpha$ -campholenal          | 1123 | tr     | -      | tr     | tr     | tr     | -                            |
| <i>trans</i> -pinocarveol      | 1135 | tr     | -      | tr     | -      | -      | -                            |
| camphor                        | 1141 | tr     | tr     | tr     | -      | tr     | -                            |
| pinocarvone                    | 1159 | tr     | tr     | -      | -      | tr     | -                            |
| borneol                        | 1164 | 10,5   | 7,7    | 6,5    | 2,8    | 7,0    | 6,9±2,8                      |
| terpinen-4-ol                  | 1173 | 1,3    | tr     | 0,7    | tr     | tr     | 0,4±0,6                      |
| p-cymen-8-ol                   | 1178 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |

|                        |      |      |      |      |      |      |         |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|---------|
| α-terpineol            | 1184 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | -       |
| cis-dehydrocarvone     | 1189 | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | -       |
| octanol acetate        | 1210 | tr   | tr   | -    | -    | -    | -       |
| trans-carveol          | 1212 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| thymol methyl ether    | 1230 | 1,4  | 2,7  | 2,1  | 2,3  | 1,3  | 2,0±0,6 |
| isobornyl formate      | 1233 | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | -       |
| cumin aldehyde         | 1236 | tr   | tr   | -    | tr   | -    | -       |
| carvacrol methyl ether | 1237 | 4,9  | 10,8 | 6,0  | 5,0  | 6,3  | 6,6±2,4 |
| thymoquinone           | 1247 | -    | -    | tr   | -    | tr   | -       |
| piperitone             | 1248 | tr   | -    | -    | -    | -    | -       |
| carvenone              | 1254 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| bornyl acetate         | 1286 | tr   | tr   | tr   | 1,0  | tr   | 0,2±0,5 |
| thymol                 | 1288 | tr   | 2,9  | tr   | tr   | tr   | 0,6±1,3 |
| carvacrol              | 1298 | tr   | 1,6  | 1,5  | tr   | 1,2  | 1,3±0,8 |
| eugenol                | 1357 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| thymol acetate         | 1349 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| α-copaene              | 1374 | -    | tr   | -    | -    | -    | -       |
| geranyl acetate        | 1378 | -    | tr   | -    | -    | -    | -       |
| β-bourbonene           | 1387 | tr   | tr   | -    | tr   | tr   | -       |
| cis-caryophyllene      | 1406 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| trans-caryophyllene    | 1416 | 3,3  | 5,6  | 2,1  | 3,2  | 3,5  | 3,5±1,3 |
| β-copaene              | 1429 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| α-humulene             | 1450 | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | -       |
| allo-aromadendrene     | 1459 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| γ-muurolene            | 1475 | tr   | -    | -    | -    | tr   | -       |
| germacrene D           | 1482 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| β-ionone               | 1487 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| valencene              | 1495 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| α-muurolene            | 1501 | tr   | -    | -    | -    | -    | -       |
| β-bisabolene           | 1505 | 1,2  | 1,8  | 0,8  | 1,3  | 1,1  | 1,2±0,4 |
| γ-cadinene             | 1506 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| δ-cadinene             | 1520 | tr   | -    | -    | -    | tr   | -       |
| α-calacorene           | 1543 | tr   | tr   | -    | -    | -    | -       |
| caryophyllene oxide    | 1580 | 4,4  | 12,3 | 2,0  | 3,9  | 4,4  | 5,4±4,0 |
| salvial-4(14)-en-4-one | 1591 | tr   | tr   | -    | -    | -    | -       |
| humulene epoxide II    | 1602 | -    | tr   | -    | -    | -    | -       |
| caryophylla-dien-ol-1  | 1638 | tr   | -    | -    | tr   | tr   | -       |
| caryophylla-dien-ol-2  | 1646 | tr   | -    | -    | -    | tr   | -       |
| caryophylla-dien-ol-3  | 1647 | tr   | 1,8  | -    | -    | tr   | 0,4±0,8 |
| Σύνολο                 |      | 97,0 | 96,4 | 99,9 | 98,3 | 98,2 |         |
| Μονοτερπένια           |      | 36,5 | 47,7 | 78,2 | 69,2 | 36,2 |         |
| Οξυγ. Μονοτερπένια     |      | 53,6 | 27,2 | 16,8 | 20,7 | 53,0 |         |
| Σεσκιτερπένια          |      | 4,5  | 7,4  | 2,9  | 4,5  | 4,6  |         |
| Οξυγ. Σεσκιτερπένια    |      | 4,4  | 14,1 | 2,0  | 3,9  | 4,4  |         |

**Πιν. 101.** Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides* (πληθυσμός 10)

| Χημικά συστατικά       | RI   | 10a (%) | 10b (%) | 10c (%) | 10d (%) | 10e (%) | M.O. ± Τοπική απόκλιση |
|------------------------|------|---------|---------|---------|---------|---------|------------------------|
| α-thujene              | 925  | tr      | tr      | tr      | tr      | 0,4     | 0,1±0,2                |
| α-pinene               | 934  | tr      | 1,3     | tr      | 0,6     | 0,8     | 0,5±0,6                |
| camphene               | 950  | tr      | 1,6     | tr      | 0,6     | 0,8     | 0,6±0,7                |
| 1-octen-3-ol           | 973  | -       | -       | tr      | 0,8     | -       | 0,2±0,4                |
| verbenene              | 963  | tr      | tr      | -       | -       | -       | -                      |
| sabinene               | 971  | -       | tr      | -       | -       | -       | -                      |
| β-pinene               | 974  | tr      | tr      | -       | -       | tr      | -                      |
| 3-octanone             | 979  | tr      | tr      | tr      | tr      | -       | -                      |
| octen-3-ol             | 973  | -       | tr      | -       | -       | -       | -                      |
| myrcene                | 988  | tr      | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| 3-octanol              | 989  | tr      | tr      | tr      | tr      | -       | -                      |
| α-phellandrene         | 1002 | -       | -       | -       | tr      | -       | -                      |
| δ-3-carene             | 1008 | tr      | tr      | -       | -       | -       | -                      |
| α-terpinene            | 1014 | tr      | tr      | tr      | tr      | -       | -                      |
| p-cymene               | 102  | 49,3    | 69,5    | 52,9    | 73,5    | 90,3    | 67,1±16,6              |
| limonene               | 1024 | tr      | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| γ-terpinene            | 1054 | 1,0     | 1,8     | tr      | 1,8     | 3,6     | 1,6±1,3                |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | tr      | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| octanol                | 1064 | tr      | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| p-cymenene             | 1089 | tr      | tr      | tr      | 0,5     | 0,2     | 0,1±0,2                |
| linalool               | 1091 | 1,9     | 2,2     | 2,5     | 0,7     | -       | 1,5±1,1                |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr      | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| nonanal                | 1100 | tr      | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| cis-thujone            | 1101 | tr      | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| cis-p-menth-2-en-1-ol  | 1118 | tr      | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| α-campholenal          | 1123 | tr      | tr      | tr      | tr      | -       | -                      |
| trans-pinocarveol      | 1135 | tr      | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| camphor                | 1141 | tr      | tr      | tr      | tr      | -       | -                      |
| pinocarvone            | 1159 | tr      | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| borneol                | 1164 | 10,2    | 6,3     | 10,8    | 4,9     | 0,2     | 6,5±4,3                |
| terpinen-4-ol          | 1173 | 1,6     | 0,9     | tr      | 1,1     | tr      | 0,7±0,7                |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | tr      | tr      | -       | 0,9     | tr      | 0,2±0,4                |
| α-terpineol            | 1184 | tr      | tr      | tr      | tr      | -       | -                      |
| cis-dehydrocarvone     | 1189 | tr      | tr      | tr      | tr      | -       | -                      |
| trans-carveol          | 1212 | tr      | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| cis-carveol            | 1225 | tr      | -       | -       | -       | -       | -                      |
| thymol methyl ether    | 1230 | tr      | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| isobornyl formate      | 1233 | tr      | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| cuminyl aldehyde       | 1236 | tr      | tr      | tr      | 0,5     | -       | 0,1±0,2                |
| carvacrol methyl ether | 1237 | tr      | tr      | tr      | -       | -       | -                      |
| piperitone             | 1247 | tr      | -       | -       | tr      | -       | -                      |
| carvenone              | 1253 | tr      | -       | tr      | tr      | -       | -                      |
| thymoquinone           | 1247 | 3,2     | 1,1     | -       | tr      | -       | 0,9±1,4                |
| bornyl acetate         | 1286 | tr      | tr      | tr      | tr      | tr      | -                      |
| thymol                 | 1288 | 1,7     | 0,8     | 4,9     | 0,8     | tr      | 1,6±1,9                |
| carvacrol              | 1298 | 5,0     | 2,2     | 8,2     | 3,1     | tr      | 3,7±3,1                |
| thymol acetate         | 1349 | tr      | tr      | tr      | tr      | -       | -                      |
| eugenol                | 1357 | tr      | tr      | tr      | -       | -       | -                      |
| α-copaene              | 1374 | -       | tr      | -       | tr      | -       | -                      |
| (E)-β-damascone        | 1384 | tr      | tr      | -       | -       | -       | -                      |
| cis-caryophyllene      | 1406 | -       | -       | -       | tr      | -       | -                      |

|   |      |      |      |      |      |      |         |
|---|------|------|------|------|------|------|---------|
| <i>trans</i> -caryophyllene             | 1416 | 4,6  | 3,8  | 3,3  | 2,5  | 0,9  | 3,0±1,4 |
| α-humulene                              | 1450 | tr   | tr   | -    | tr   | -    | -       |
| <i>allo</i> -aromadendrene              | 1459 | -    | tr   | -    | -    | -    | -       |
| γ-muurolene                             | 1475 | -    | -    | -    | tr   | -    | -       |
| ar-curcumene                            | 1479 | tr   | tr   | -    | -    | -    | -       |
| germacrene D                            | 1482 | tr   | tr   | -    | tr   | -    | -       |
| β-ionone                                | 1487 | tr   | tr   | -    | tr   | -    | -       |
| α-muurolene                             | 1501 | -    | tr   | -    | tr   | -    | -       |
| β-bisabolene                            | 1505 | tr   | 1,3  | tr   | 0,5  | 0,3  | 0,4±0,5 |
| γ-cadinene                              | 1514 | -    | tr   | -    | -    | -    | -       |
| δ-cadinene                              | 1520 | -    | tr   | -    | -    | -    | -       |
| α-calacorene + <i>cis</i> -α-bisabolene |      | -    | tr   | -    | -    | -    | -       |
| ( <i>E</i> )-α-bisabolene               | 1540 | -    | tr   | -    | -    | -    | -       |
| caryophyllene oxide                     | 1580 | 15,9 | 7,1  | 15,2 | 6,8  | 2,4  | 9,5±5,9 |
| humulene epoxide II                     | 1602 | -    | tr   | -    | tr   | -    | -       |
| salvial-4,14-en-1-one                   |      | -    | tr   | -    | -    | -    | -       |
| caryophylla-dien-ol-1                   | 1638 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| caryophylla-dien-ol-2                   | 1646 | 1,8  | tr   | tr   | tr   | tr   | 0,4±0,8 |
| caryophylla-dien-ol-3                   | 1647 | 2,7  | tr   | tr   | tr   | -    | 0,5±1,2 |
| Σύνολο                                  |      | 98,9 | 99,9 | 97,8 | 99,6 | 99,9 |         |
| Μονοτερπένια                            |      | 50,3 | 74,2 | 52,9 | 77,0 | 96,1 |         |
| Οξυγ. Μονοτερπένια                      |      | 23,6 | 13,5 | 26,4 | 12,0 | 0,2  |         |
| Σεοκίτερπένια                           |      | 4,6  | 5,1  | 3,3  | 3,0  | 1,2  |         |
| Οξυγ. Σεοκίτερπένια                     |      | 20,4 | 7,1  | 15,2 | 6,8  | 2,4  |         |
| Άλλα                                    |      | tr   | tr   | tr   | 0,8  | -    |         |

**Πιν. 102.** Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides* (πληθυσμός 11)

| Χημικά συστατικά               | RI   | 11a (%) | 11b (%) | 11c (%) | 11d (%) | Μ.Ο. ± Τυπ. απόκλιση |
|--------------------------------|------|---------|---------|---------|---------|----------------------|
| α-thujene                      | 925  | tr      | tr      | tr      | 0,6     | 0,1±0,3              |
| α-pinene                       | 934  | tr      | tr      | tr      | 1,3     | 0,3±0,6              |
| camphene                       | 950  | tr      | tr      | tr      | 1,7     | 0,3±0,8              |
| 1-octen-3-ol                   | 973  | tr      | tr      | 1,2     | tr      | 0,2±0,5              |
| verbenene                      | 963  | -       | -       | -       | tr      | -                    |
| sabinene                       | 971  | -       | -       | -       | tr      | -                    |
| β-pinene                       | 974  | -       | -       | -       | 0,5     | 0,1±0,2              |
| 3-octanone                     | 979  | tr      | -       | tr      | tr      | -                    |
| octen-3-ol                     | 973  | -       | tr      | -       | -       | -                    |
| myrcene                        | 988  | tr      | tr      | -       | tr      | -                    |
| 3-octanol                      | 989  | tr      | tr      | tr      | tr      | -                    |
| α-phellandrene                 | 1002 | -       | tr      | -       | tr      | -                    |
| δ-3-carene                     | 1008 | -       | tr      | -       | tr      | -                    |
| α-terpinene                    | 1014 | tr      | tr      | tr      | tr      | -                    |
| p-cymene                       | 1020 | 57,2    | 31,2    | 33,3    | 79,6    | 40,7±29,1            |
| limonene                       | 1024 | tr      | tr      | tr      | tr      | -                    |
| γ-terpinene                    | 1054 | 3,3     | 3,6     | 1,4     | 5,0     | 2,7±2,0              |
| <i>cis</i> -sabinene hydrate   | 1065 | tr      | tr      | 1,3     | tr      | 0,3±0,6              |
| octanol                        | 1064 | -       | -       | tr      | -       | -                    |
| p-cymenene                     | 1089 | tr      | tr      | tr      | 0,5     | 0,1±0,2              |
| linalool                       | 1091 | tr      | 7,8     | 4,5     | tr      | 4,3±4,2              |
| <i>trans</i> -sabinene hydrate | 1093 | tr      | -       | tr      | tr      | -                    |
| nonanal                        | 1100 | -       | -       | -       | tr      | -                    |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

|                               |      |      |      |      |      |                |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|----------------|
| <i>cis</i> -thujone           | 1101 | tr   | -    | tr   | -    | -              |
| <i>cis</i> -p-menth-2-en-1-ol | 1118 | -    | -    | tr   | -    | -              |
| $\alpha$ -campholenal         | 1123 | -    | -    | tr   | tr   | -              |
| <i>trans</i> -pinocarveol     | 1135 | -    | -    | -    | tr   | -              |
| camphor                       | 1141 | -    | tr   | -    | tr   | -              |
| pinocarvone                   | 1159 | -    | tr   | tr   | tr   | -              |
| borneol                       | 1164 | 8,0  | 11,2 | 25,3 | 5,5  | 13,8 $\pm$ 8,2 |
| terpinen-4-ol                 | 1173 | 2,9  | 2,3  | 4,6  | 0,6  | 2,8 $\pm$ 1,5  |
| p-cymen-8-ol                  | 1178 | tr   | 1,1  | 1,3  | tr   | 1,1 $\pm$ 1,3  |
| $\alpha$ -terpineol           | 1184 | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| <i>cis</i> -dehydrocarvone    | 1189 | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| <i>trans</i> -carveol         | 1212 | -    | -    | tr   | -    | -              |
| thymol methyl ether           | 1230 | 1,3  | -    | tr   | -    | 0,3 $\pm$ 0,6  |
| isobornyl formate             | 1233 | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| cuminyl aldehyde              | 1236 | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| carvacrol methyl ether        | 1237 | tr   | tr   | tr   | -    | -              |
| carvone                       | 1238 | -    | -    | -    | tr   | -              |
| piperitone                    | 1247 | -    | -    | tr   | -    | -              |
| carvenone                     | 1253 | tr   | tr   | tr   | -    | -              |
| thymoquinone                  | 1247 | tr   | tr   | tr   | -    | -              |
| bornyl acetate                | 1286 | tr   | tr   | 1,3  | tr   | 0,3 $\pm$ 0,6  |
| thymol                        | 1288 | 3,6  | 9,2  | 1,7  | 0,5  | 3,7 $\pm$ 3,3  |
| carvacrol                     | 1298 | 4,7  | 7,7  | 4,3  | 0,8  | 5,3 $\pm$ 3,3  |
| thymol acetate                | 1349 | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| eugenol                       | 1357 | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| $\alpha$ -copaene             | 1374 | -    | -    | tr   | -    | -              |
| $\beta$ -bourbounene          | 1387 | tr   | tr   | -    | tr   | -              |
| <i>cis</i> -caryophyllene     | 1406 | -    | tr   | tr   | -    | -              |
| <i>trans</i> -caryophyllene   | 1416 | 4,6  | 8,7  | 9,0  | 1,1  | 7,3 $\pm$ 4,6  |
| $\alpha$ -humulene            | 1450 | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| $\gamma$ -muurolene           | 1475 | -    | tr   | tr   | -    | -              |
| $\alpha$ -curcumene           | 1479 | tr   | -    | -    | -    | -              |
| germacrene D                  | 1482 | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| $\beta$ -ionone               | 1487 | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| $\alpha$ -muurolene           | 1501 | -    | -    | -    | -    | -              |
| $\beta$ -bisabolene           | 1505 | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| $\gamma$ -cadinene            | 1514 | -    | tr   | tr   | -    | -              |
| $\delta$ -cadinene            | 1520 | -    | tr   | -    | -    | -              |
| $\alpha$ -calacorene          | 1543 | -    | -    | -    | -    | -              |
| caryophyllene oxide           | 1580 | 12,2 | 13,5 | 10,7 | 2,2  | 13,2 $\pm$ 9,1 |
| humulene epoxide              | 1602 | tr   | -    | -    | -    | -              |
| caryophylla-dien-ol-1         | 1638 | tr   | tr   | tr   | tr   | -              |
| caryophylla-dien-ol-2         | 1646 | tr   | tr   | tr   | tr   | 0,5 $\pm$ 1,1  |
| caryophylla-dien-ol-3         | 1647 | 2,1  | tr   | tr   | tr   | 1,4 $\pm$ 2,2  |
| Σύνολο                        |      | 99,9 | 96,3 | 99,9 | 99,9 |                |
| Μονοτερπένια                  |      | 60,5 | 34,8 | 34,7 | 89,2 |                |
| Οξυγ. Μονοτερπένια            |      | 20,5 | 39,3 | 44,3 | 7,4  |                |
| Σεσκιτερπένια                 |      | 4,6  | 8,7  | 9,0  | 1,1  |                |
| Οξυγ. Σεσκιτερπένια           |      | 14,3 | 13,5 | 10,7 | 2,2  |                |
| Άλλα                          |      | tr   | tr   | 1,2  | tr   |                |

**Αποτελέσματα***Thymus teucrioides* subsp. *teucrioides* - πληθυσμός 1

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού 1 από το Ν. Καστοριάς, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 0,68-3,51% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με αρωματική οσμή. Συνολικά προσδιορίστηκαν 46 συστατικά που συνιστούσαν το 99,9% των αιθερίων ελαίων. Στα έλαια των ατόμων του πληθυσμού 1 κυριαρχούσε το κλάσμα των μονοτερπενίων (οξυγονωμένα και μη) με κυρίαρχα συστατικά το π-κυμένιο (26,8-57,9%) και τη βορνεόλη (14,1-41,6%). Τα σεσκιτερπένια συνολικά εμφανίστηκαν σε ποσοστά 6,0-25,3% με σημαντικούς μεταβολίτες το οξείδιο του καρυοφυλλενίου (2,0-13,5%) και το *trans*-καρυοφυλλένιο (4,0-10,2%).

*Thymus teucrioides* subsp. *teucrioides* - πληθυσμός 8

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού 8 από το Ν. Τρικάλων, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 1,06-2,54% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με έντονη αρωματική οσμή. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 49 συστατικά που συνιστούσαν το 96,4-99,9% των αιθερίων ελαίων. Κυριαρχούσε το κλάσμα των μονοτερπενίων (οξυγονωμένων και μη) με κύριους μεταβολίτες το π-κυμένιο (31,6-73,5%), τη λιναλοόλη (ιχνη-37,2%), τη βορνεόλη (2,8-10,5%), και το μεθυλεστέρα της καρβακρόλης (4,9-10,8%).

*Thymus teucrioides* subsp. *teucrioides* - πληθυσμός 10

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού 10 από το Ν. Φθιώτιδας, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 0,38-1,86% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με χαρακτηριστική αρωματική οσμή. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 71 συστατικά που αποτελούσαν το 97,8- 99,9% των αιθερίων ελαίων. Το π-κυμένιο (49,3-90,3%) συνιστούσε το μεγαλύτερο ποσοστό του κλάσματος των μονοτερπενίων, και ακολουθούσε η βορνεόλη (0,2-10,8%). Το κλάσμα των σεσκιτερπενίων κυριαρχείτο από το οξείδιο του καρυοφυλλενίου (2,4-15,9%).

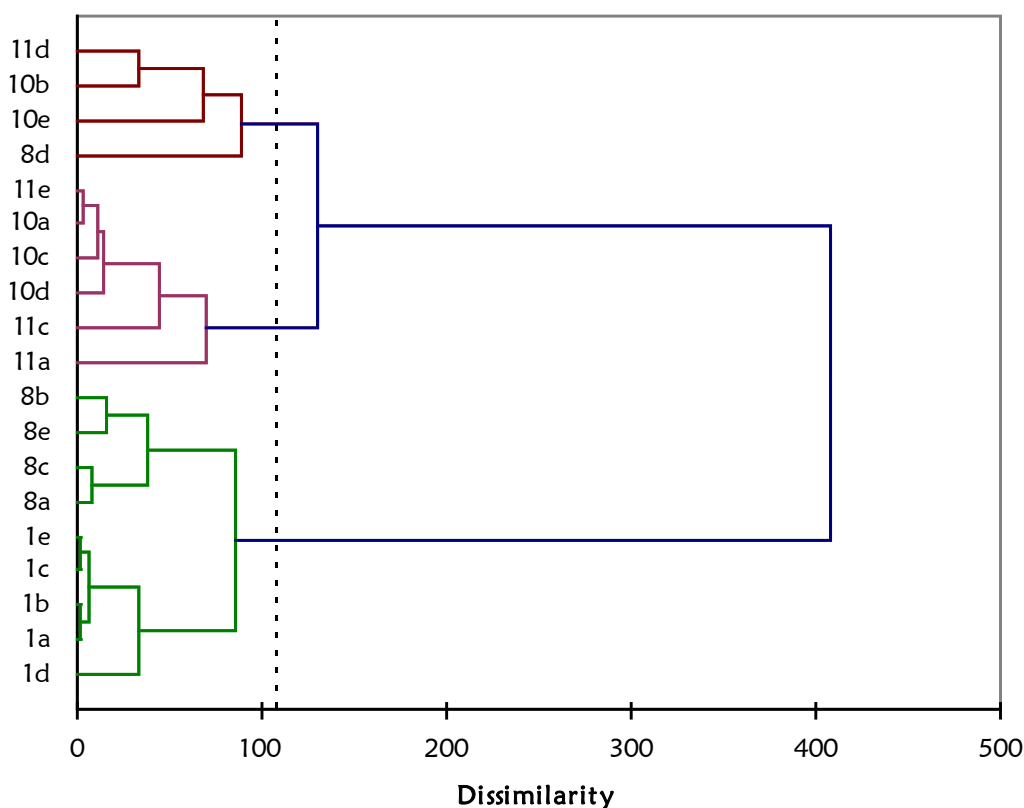
*Thymus teucrioides* subsp. *teucrioides* - πληθυσμός 11

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού 11 από το Ν. Φθιώτιδας, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 1,03-2,05% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με έντονη αρωματική οσμή. Συνολικά προσδιορίστηκαν 67 συστατικά που αποτελούσαν το 96,3-99,9% των αιθερίων ελαίων. Στα αιθέρια έλαια των

ατόμων του πληθυσμού 11 κυριαρχούσε το κλάσμα των μονοτερπενίων (οξυγονωμένα και μη) με κύριους μεταβολίτες το π-κυμένιο (2,4-79,6%), και τη βορνεόλη (5,5-25,3%). Το κλάσμα των σесκιτερπενίων είχε ως κυρίαρχα συστατικά το οξείδιο του καρβοφυλλένιου (2,2-27,4%) και το *trans*-καρβοφυλλένιο (1,1-13,2%).

### Στατιστική ανάλυση

#### *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides*



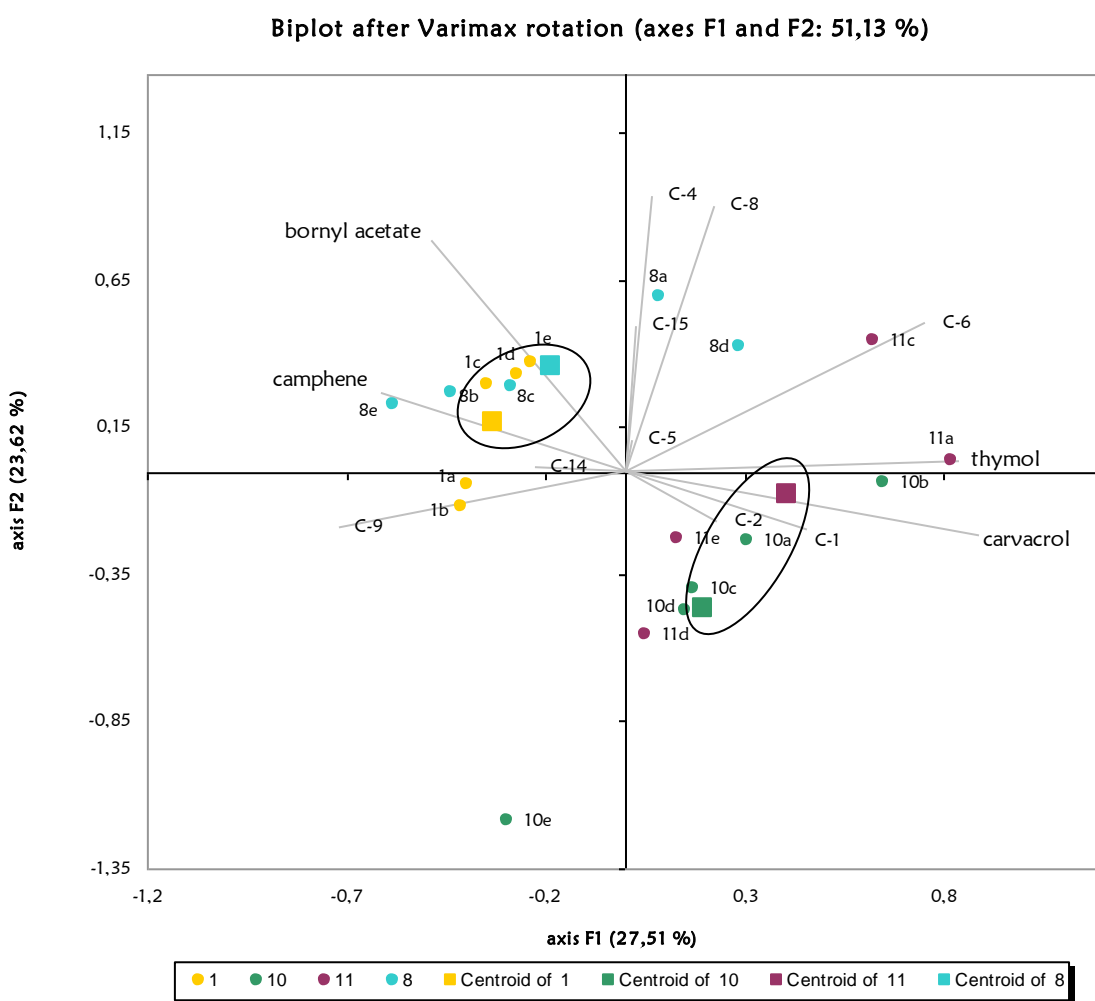
Εικ. 14. Δενδρόγραμμα των ατόμων του *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides* από το Ν. Καστοριάς (1), Ν. Τρικάλων (8) και το Ν. Φθιώτιδας (10 και 11).

Από το δενδρόγραμμα (Εικ. 14) προκύπτει ότι οι πληθυσμοί 1, 8 καθώς επίσης και οι 10, 11 του *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides* ανήκουν σε δύο κύριες διακριτές ομάδες. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) - (Εικ. 15), όπου φαίνονται τα τέσσερα κεντροειδή, παρατηρείται ότι βρίσκονται ανά δύο πιο κοντά (1, 8 και 10, 11) και ταυτόχρονα είναι αντίθετα μεταξύ τους. Επιπλέον μπορεί να παρατηρηθεί ότι το π-κυμένιο και η καρβακρόλη βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στους πληθυσμούς 10 και 11, ενώ μεγαλύτερο ποσοστό σε οξικό



εστέρα του βορνυλίου και καμφένιο εμφανίζεται στον πληθυσμό 1. Η θυμόλη υπερέχει στον πληθυσμό 11.

Μετά από στατιστική ανάλυση (ANOVA & Post Hoc Tests) των πειραματικών δεδομένων προκύπτει ότι τα συστατικά στα οποία διαφέρει στατιστικά σημαντικά, σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05%, ένας τουλάχιστον από τους τέσσερις πληθυσμούς του υποείδους *Th. teucroides* subsp. *teucroides*, είναι η λιναλοόλη, η θυμόλη, η βορνεόλη, η καρβακρόλη, το *trans*-καρνοφυλλένιο, ο οξικός εστέρας της βορνεόλης και το καμφένιο (βλ. Παράρτημα).



**Εικ. 15.** Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) απεικόνιση (biplot) των ατόμων των πληθυσμών του *Th. teucroides* subsp. *teucroides* και των συστατικών των αιθερίων ελαίων τους ως προς τους άξονες F1 και F2 (51,13%).

3.2.5 *Thymus teucrioides* Boiss. & Spruner subsp. *alpinus*

Το είδος *Thymus teucrioides* Boiss. & Spruner subsp. *alpinus* έχει συλλεχθεί από τρεις τοποθεσίες από το Ν. Ιωαννίνων (πληθυσμοί 3, 4, 5) και μία τοποθεσία από το Ν. Τρικάλων (7). Η χημική σύσταση των αιθερίων ελαίων δίνεται στους πίνακες Πιν. 103-Πιν. 106.

Πιν. 103. Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* (πληθυσμός 3)

| Χημικά συστατικά       | RI   | 3a (%) | 3b (%) | 3c (%) | 3d (%) | 3e (%) | M.O. ±<br>Τοπική<br>απόκλιση |
|------------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------------|
| α-thujene              | 925  | tr     | tr     | tr     | 2,0    | tr     | 0,4±0,9                      |
| α-pinene               | 934  | 4,2    | 4,1    | 2,6    | 3,6    | 4,4    | 3,8±0,7                      |
| camphene               | 950  | 9,7    | 9,5    | 5,4    | 7,5    | 10,0   | 8,4±2,0                      |
| verbenene              | 963  | -      | tr     | -      | tr     | -      | -                            |
| sabinene               | 971  | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| octen-3-ol             | 973  | tr     | -      | -      | -      | -      | -                            |
| β-pinene               | 974  | tr     | 0,9    | tr     | tr     | tr     | 0,2±0,4                      |
| myrcene                | 988  | tr     | -      | -      | tr     | tr     | -                            |
| 3-octanol              | 989  | -      | -      | -      | -      | tr     | -                            |
| α-phellandrene         | 1002 | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                            |
| δ-3-carene             | 1008 | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                            |
| α-terpinene            | 1014 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| p-cymene               | 1020 | 30,2   | 33,5   | 28,5   | 23,1   | 36,9   | 30,2±5,2                     |
| limonene               | 1024 | 1,3    | 1,0    | tr     | tr     | 1,7    | 0,8±0,8                      |
| γ-terpinene            | 1054 | 2,4    | 1,0    | 1,4    | 3,6    | 3,4    | 2,4±1,2                      |
| octanol                | 1064 | -      | -      | tr     | -      | -      | -                            |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | tr     | tr     | tr     | 3,9    | tr     | 0,8±1,7                      |
| terpinolene            | 1084 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| p-cymenene             | 1089 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| linalool               | 1091 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr     | tr     | tr     | 4,4    | tr     | 0,9±2,0                      |
| nonanal                | 1100 | tr     | tr     | tr     | -      | tr     | -                            |
| cis-p-menth-2-en-1-ol  | 1118 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| α-campholenal          | 1123 | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                            |
| trans-pinocarveol      | 1135 | -      | tr     | -      | -      | -      | -                            |
| terpin-1-ol            | 1130 | -      | -      | -      | tr     | -      | -                            |
| camphor                | 1141 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| carveol                | 1212 | -      | tr     | -      | -      | -      | -                            |
| pinocarpone            | 1159 | -      | -      | -      | tr     | -      | -                            |
| borneol                | 1164 | 23,6   | 24,8   | 20,8   | 27,9   | 15,7   | 22,6±4,6                     |
| terpinen-4-ol          | 1173 | 1,4    | 1,1    | tr     | 7,6    | 1,5    | 2,3±3,0                      |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | -      | tr     | tr     | tr     | -      | -                            |
| α-terpineol            | 1184 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| cis-dehydrocarvone     | 1189 | tr     | tr     | tr     | -      | -      | -                            |
| thymol methyl ether    | 1230 | -      | 1,0    | tr     | 1,5    | tr     | 0,5±0,7                      |
| isobornyl formate      | 1233 | tr     | tr     | tr     | -      | -      | -                            |
| cuminyl aldehyde       | 1236 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| carvacrol methyl ether | 1237 | tr     | -      | -      | -      | -      | -                            |
| carvone                | 1238 | -      | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| piperitone             | 1247 | -      | -      | -      | tr     | -      | -                            |

|                                 |      |      |      |      |      |      |          |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|----------|
| carvenone                       | 1253 | tr   | -    | -    | -    | -    | -        |
| bornyl acetate                  | 1286 | 4,1  | 5,8  | 3,1  | 5,7  | 10,3 | 5,8±2,8  |
| dihydroedulan II                | 1248 | -    | -    | 3,1  | -    | -    | 0,6±1,4  |
| thymol                          | 1288 | 1,6  | 1,4  | 6,5  | tr   | tr   | 1,9±2,7  |
| carvacrol                       | 1298 | tr   | tr   | 2,2  | tr   | tr   | 0,4±1,0  |
| thymol acetate                  | 1349 | tr   | tr   | tr   | -    | -    | -        |
| eugenol                         | 1357 | tr   | -    | tr   | tr   | -    | -        |
| α-copaene                       | 1374 | tr   | tr   | tr   | -    | -    | -        |
| geranyl acetate                 | 1378 | -    | tr   | -    | -    | -    | -        |
| (E)-β-damascone                 | 1384 | -    | -    | tr   | -    | -    | -        |
| β-bourbounene                   | 1387 | tr   | tr   | tr   | tr   | -    | -        |
| cis-caryophyllene               | 1406 | tr   | tr   | -    | tr   | -    | -        |
| trans-caryophyllene             | 1416 | 14,7 | 8,5  | 15,2 | 5,8  | 7,8  | 10,4±4,3 |
| aromadendrene                   | 1439 | -    | -    | tr   | tr   | -    | -        |
| α-humulene                      | 1450 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| allo-aromadendrene              | 1459 | -    | tr   | tr   | -    | -    | -        |
| γ-muurolene                     | 1475 | -    | -    | tr   | -    | -    | -        |
| germacrene D                    | 1482 | -    | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| β-ionone                        | 1487 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| viridiflorene                   | 1494 | tr   | -    | -    | -    | -    | -        |
| α-muurolene                     | 1501 | -    | -    | tr   | -    | -    | -        |
| β-bisabolene                    | 1505 | tr   | -    | tr   | -    | 5,3  | 1,1±2,4  |
| γ-cadinene                      | 1506 | tr   | -    | tr   | -    | -    | -        |
| β-sesquiphellandrene            | 1519 | -    | -    | -    | -    | tr   | -        |
| δ-cadinene                      | 1520 | tr   | -    | tr   | tr   | -    | -        |
| α-calacorene + cis-α-bisabolene | -    | -    | -    | tr   | -    | -    | -        |
| (E)-α-bisabolene                | 1540 | tr   | -    | -    | -    | tr   | -        |
| caryophyllene oxide             | 1580 | 6,7  | 7,3  | 11,1 | 3,3  | 2,9  | 6,3±3,3  |
| salvial-4,14-en-1-one           | 1591 | tr   | -    | -    | -    | tr   | -        |
| humulene epoxide II             | 1602 | tr   | -    | -    | -    | -    | -        |
| caryophylla-dien-ol1            | 1638 | -    | -    | tr   | -    | -    | -        |
| caryophylla-dien-ol2            | 1646 | -    | -    | tr   | -    | -    | -        |
| Σύνολο                          | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 |          |
| Μονοτερπένια                    | 47,8 | 50,0 | 37,9 | 39,8 | 56,4 |      |          |
| Οξυγ. Μονοτερπένια              | 30,7 | 34,1 | 32,6 | 51,0 | 27,5 |      |          |
| Σεοκίτερπένια                   | 14,7 | 8,5  | 15,2 | 5,8  | 13,1 |      |          |
| Οξυγ. Σεοκίτερπένια             | 6,7  | 7,3  | 11,1 | 3,3  | 2,9  |      |          |
| Άλλα                            | tr   | tr   | 3,1  | tr   | tr   |      |          |

Πιν. 104. Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* (πληθυσμός 4).

| Χημικά συστατικά | RI   | 4a (%) | 4b (%) | 4c (%) | 4d (%) | 4e (%) | M.O. ± Τοπική απόκλιση |
|------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------|
| α-thujene        | 925  | 0,9    | tr     | 0,8    | tr     | tr     | 0,3±0,5                |
| α-pinene         | 934  | 1,9    | tr     | 1,9    | 0,7    | tr     | 0,9±1,0                |
| camphene         | 950  | 2,9    | 1,4    | 3,2    | 1,4    | tr     | 1,8±1,3                |
| sabinene         | 971  | -      | tr     | tr     | -      | tr     | -                      |
| β-pinene         | 974  | tr     | tr     | -      | tr     | -      | -                      |
| 3-octanone       | 979  | -      | tr     | -      | -      | tr     | -                      |
| myrcene          | 988  | tr     | tr     | tr     | -      | tr     | -                      |
| 3-octanol        | 989  | -      | tr     | -      | -      | tr     | -                      |
| α-phellandrene   | 1002 | tr     | tr     | tr     | -      | tr     | -                      |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

|                        |      |      |      |      |      |      |          |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|----------|
| δ-3-carene             | 1008 | tr   | -    | tr   | -    | tr   | -        |
| α-terpinene            | 1014 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| p-cymene               | 1020 | 77,4 | 67,4 | 72,5 | 70,0 | 52,2 | 67,9±9,5 |
| limonene               | 1024 | tr   | tr   | 1,1  | tr   | tr   | 0,2±0,5  |
| γ-terpinene            | 1054 | 3,7  | 6,7  | 4,1  | 3,3  | 2,0  | 4,0±1,7  |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | tr   | 0,8  | tr   | tr   | tr   | 0,2±0,4  |
| terpinolene            | 1084 | tr   | tr   | tr   | tr   | -    | -        |
| p-cymenene             | 1089 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| linalool               | 1091 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| nonanal                | 1100 | -    | tr   | tr   | -    | tr   | -        |
| cis-thujone            | 1101 | -    | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| cis-p-menth-2-en-1-ol  | 1118 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| α-campholenal          | 1123 | tr   | -    | -    | -    | tr   | -        |
| trans-pinocarveol      | 1135 | -    | tr   | -    | tr   | tr   | -        |
| camphor                | 1141 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| pinocarvone            | 1159 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| borneol                | 1164 | 6,5  | 12,4 | 4,3  | 14,5 | 18,5 | 11,2±5,8 |
| terpinen-4-ol          | 1173 | 0,7  | 1,2  | tr   | 1,1  | 2,5  | 1,1±0,9  |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| α-terpineol            | 1184 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| cis-dehydrocarvone     | 1189 | -    | tr   | -    | tr   | tr   | -        |
| octanol acetate        | 1210 | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | -        |
| trans-carveol          | 1212 | -    | tr   | -    | -    | -    | -        |
| thymol methyl ether    | 1230 | -    | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| isobornyl formate      | 1233 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| cumin aldehyde         | 1236 | tr   | tr   | -    | tr   | tr   | -        |
| carvacrol methyl ether | 1237 | -    | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| carvone                | 1238 | tr   | -    | -    | tr   | tr   | -        |
| thymoquinone           | 1247 | -    | -    | -    | tr   | tr   | -        |
| carvenone              | 1253 | -    | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| bornyl acetate         | 1286 | 1,4  | tr   | 1,8  | 1,0  | 1,0  | 1,0±0,7  |
| dihydroedulan II       | 1248 | tr   | tr   | 0,9  | tr   | tr   | 0,2±0,4  |
| thymol                 | 1288 | tr   | 1,2  | tr   | 2,4  | 2,0  | 1,1±1,1  |
| carvacrol              | 1298 | tr   | 1,9  | tr   | 1,1  | 2,4  | 1,1±1,1  |
| thymol acetate         | 1349 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| carvacrol acetate      | 1370 | tr   | -    | -    | -    | -    | -        |
| α-copaene              | 1374 | tr   | tr   | -    | -    | -    | -        |
| β-bourbonene           | 1387 | tr   | tr   | tr   | -    | -    | -        |
| cis-caryophyllene      | 1406 | tr   | -    | -    | -    | tr   | -        |
| trans-caryophyllene    | 1416 | 2,6  | 3,2  | 3,9  | 2,2  | 9,2  | 4,2±2,9  |
| β-copaene              | 1429 | tr   | tr   | tr   | -    | -    | -        |
| α-humulene             | 1450 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| allo-aromadendrene     | 1459 | -    | tr   | -    | -    | tr   | -        |
| γ-muurolene            | 1475 | -    | tr   | -    | -    | -    | -        |
| germacrene D           | 1482 | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | -        |
| ar-curcumene           | 1479 | -    | -    | -    | -    | tr   | -        |
| β-ionone               | 1487 | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | -        |
| cis-β-guaiene          | 1488 | -    | tr   | -    | -    | -    | -        |
| valencene              | 1495 | -    | tr   | -    | -    | -    | -        |
| β-bisabolene           | 1505 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| γ-cadinene             | 1506 | tr   | tr   | -    | -    | -    | -        |
| δ-cadinene             | 1520 | tr   | tr   | -    | -    | -    | -        |
| caryophyllene oxide    | 1580 | 1,9  | 3,7  | 5,4  | 2,2  | 10,1 | 4,7±3,3  |
| salvial-4(14)-en-4-one | 1591 | -    | -    | tr   | -    | -    | -        |

|                       |      |      |      |      |      |      |   |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|---|
| humulene epoxide II   | 1602 | tr   | -    | -    | -    | tr   | - |
| caryophylla-dien-ol-1 | 1638 | -    | tr   | tr   | -    | tr   | - |
| caryophylla-dien-ol-2 | 1646 | -    | tr   | -    | -    | tr   | - |
| caryophylla-dien-ol-3 | 1647 | -    | tr   | -    | -    | tr   | - |
| Σύνολο                |      | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 |   |
| Μονοτερπένια          |      | 86,8 | 75,5 | 83,6 | 75,4 | 54,2 |   |
| Οξυγ. Μονοτερπένια    |      | 8,6  | 17,5 | 6,1  | 20,1 | 26,4 |   |
| Σεοκίτερπένια         |      | 2,6  | 3,2  | 3,9  | 2,2  | 9,2  |   |
| Οξυγ. Σεοκίτερπένια   |      | 1,9  | 3,7  | 5,4  | 2,2  | 10,1 |   |
| Άλλα                  |      | tr   | tr   | 0,9  | tr   | tr   |   |

**Πιν. 105.** Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* (πληθυσμός 5)

| Χημικά συστατικά       | RI   | 5a (%) | 5b (%) | 5c (%) | 5d (%) | 5e (%) | M.O. ±<br>Τυπική<br>απόκλιση |
|------------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------------|
| α-thujene              | 925  | tr     | -      | tr     | tr     | tr     | -                            |
| α-pinene               | 934  | 1,8    | tr     | tr     | tr     | tr     | 0,4±0,8                      |
| camphene               | 950  | 3,6    | tr     | 1,4    | tr     | 1,2    | 1,2±1,5                      |
| verbenene              | 963  | tr     | -      | tr     | -      | -      | -                            |
| sabinene               | 971  | tr     | -      | tr     | -      | tr     | -                            |
| 3-octanone             | 979  | tr     | -      | tr     | tr     | tr     | -                            |
| myrcene                | 988  | tr     | -      | tr     | tr     | tr     | -                            |
| 3-octanol              | 989  | tr     | -      | tr     | -      | tr     | -                            |
| α-phellandrene         | 1002 | tr     | -      | tr     | -      | tr     | -                            |
| δ-3-carene             | 1008 | tr     | -      | tr     | tr     | tr     | -                            |
| α-terpinene            | 1014 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| p-cymene               | 1020 | 58,7   | 45,5   | 29,6   | 24,6   | 22,5   | 36,2±15,5                    |
| limonene               | 1024 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| benzene acetaldehyde   | 1038 | -      | -      | tr     | tr     | -      | -                            |
| γ-terpinene            | 1054 | 11,4   | 2,5    | 5,5    | 1,6    | 3,5    | 4,9±3,9                      |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | tr     | tr     | 1,6    | tr     | tr     | 0,3±0,7                      |
| terpinolene            | 1084 | tr     | -      | tr     | tr     | tr     | -                            |
| p-cymenene             | 1089 | tr     | -      | tr     | tr     | tr     | -                            |
| linalool               | 1091 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| nonanal                | 1100 | tr     | -      | tr     | tr     | tr     | -                            |
| cis-thujone            | 1101 | -      | -      | tr     | -      | -      | -                            |
| cis-p-menth-2-en-1-ol  | 1118 | tr     | -      | tr     | tr     | tr     | -                            |
| α-campholenal          | 1123 | tr     | -      | tr     | tr     | tr     | -                            |
| trans-pinocarveol      | 1135 | -      | -      | tr     | tr     | -      | -                            |
| camphor                | 1141 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| isoborneol             | 1155 | -      | -      | tr     | tr     | -      | -                            |
| pinocarvone            | 1159 | -      | -      | tr     | tr     | -      | -                            |
| borneol                | 1164 | 9,4    | 26,6   | 33,5   | 30,8   | 28,8   | 25,8±9,5                     |
| terpinen-4-ol          | 1173 | tr     | 2,3    | 2,8    | 1,8    | 1,9    | 1,8±1,1                      |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| α-terpineol            | 1184 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| trans-carveol          | 1212 | -      | -      | -      | tr     | -      | -                            |
| thymol methyl ether    | 1230 | -      | -      | -      | 2,4    | tr     | 0,5±1,1                      |
| isobornyl formate      | 1233 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                            |
| cumin aldehyde         | 1236 | tr     | -      | -      | tr     | tr     | -                            |
| carvacrol methyl ether | 1237 | tr     | 1,2    | tr     | 5,8    | tr     | 1,4±2,5                      |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

|                       |      |      |      |      |      |      |          |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|----------|
| carvone               | 1238 | tr   | -    | -    | -    | -    | -        |
| thymoquinone          | 1247 | -    | -    | tr   | -    | -    | -        |
| carvenone             | 1253 | tr   | -    | tr   | tr   | -    | -        |
| bornyl acetate        | 1286 | 1,5  | 1,8  | 1,4  | 1,5  | 1,5  | 1,5±0,2  |
| thymol                | 1288 | tr   | tr   | 4,7  | tr   | 11,6 | 3,3±5,1  |
| carvacrol             | 1298 | 2,0  | tr   | 1,7  | 4,1  | 3,4  | 2,2±1,6  |
| eugenol               | 1357 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| thymol acetate        | 1349 | -    | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| α-copaene             | 1374 | -    | -    | tr   | tr   | -    | -        |
| geranyl acetate       | 1378 | -    | -    | -    | tr   | tr   | -        |
| cis-caryophyllene     | 1406 | tr   | -    | -    | -    | -    | -        |
| trans-caryophyllene   | 1416 | 5,5  | 8,9  | 12,9 | 16,2 | 12,2 | 11,1±4,1 |
| α-humulene            | 1450 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| allo-aromadendrene    | 1459 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| γ-muurolene           | 1475 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| ar-curcumene          | 1479 | tr   | -    | -    | -    | -    | -        |
| germacrene D          | 1482 | -    | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| β-ionone              | 1487 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -        |
| β-bisabolene          | 1505 | 2,9  | tr   | -    | tr   | 1,8  | 0,9±1,3  |
| γ-cadinene            | 1506 | -    | -    | -    | tr   | tr   | -        |
| δ-cadinene            | 1520 | -    | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| (E)-α-bisabolene      | 1540 | -    | -    | -    | -    | 1,2  | 0,2±0,5  |
| α-calacorene          | 1543 | -    | -    | tr   | tr   | -    | -        |
| caryophyllene oxide   | 1580 | 3,1  | 7,8  | 4,8  | 11,1 | 9,4  | 7,2±3,3  |
| humulene epoxide II   | 1602 | -    | tr   | -    | tr   | tr   | -        |
| caryophylla-dien-ol-1 | 1638 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| caryophylla-dien-ol-2 | 1646 | -    | -    | tr   | tr   | -    | -        |
| caryophylla-dien-ol-3 | 1647 | -    | -    | tr   | tr   | tr   | -        |
| cadalene              | 1676 | -    | 3,3  | -    | -    | -    | 0,7±1,5  |
| Σύνολο                |      | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,0 |          |
| Μονοτερπένια          |      | 75,5 | 48,0 | 36,5 | 26,2 | 27,2 |          |
| Οξυγ. Μονοτερπένια    |      | 12,9 | 31,9 | 45,7 | 46,4 | 47,2 |          |
| Σεσκιτερπένια         |      | 8,4  | 12,2 | 12,9 | 16,2 | 15,2 |          |
| Οξυγ. Σεσκιτερπένια   |      | 3,1  | 7,8  | 4,8  | 11,1 | 9,4  |          |
| Άλλα                  |      | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   |          |

Πιν. 106. Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* (πληθυσμός 7)

| Χημικά συστατικά       | RI   | 7a (%) | 7b (%) | 7c (%) | 7d (%) | Μ.Ο. ± Τυπική απόκλιση |
|------------------------|------|--------|--------|--------|--------|------------------------|
| α-thujene              | 925  | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| α-pinene               | 934  | 1,2    | 1,0    | 0,9    | tr     | 0,8±0,5                |
| camphene               | 950  | 2,1    | 1,6    | 1,6    | 1,8    | 1,8±0,2                |
| sabinene               | 971  | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| 1-octen-3-ol           | 973  | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| β-pinene               | 974  | tr     | 0,5    | -      | tr     | 0,1±0,3                |
| 3-octanone             | 979  | tr     | -      | -      | tr     | -                      |
| myrcene                | 988  | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| 3-octanol              | 989  | -      | -      | tr     | -      | -                      |
| δ-3-carene             | 1008 | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| α-terpinene            | 1014 | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| p-cymene               | 1020 | 52,4   | 79,1   | 64,7   | 51,7   | 62,0±2,9               |
| limonene               | 1024 | tr     | tr     | 0,7    | tr     | 0,2±0,4                |
| benzene acetaldehyde   | 1038 | -      | -      | -      | tr     | -                      |
| γ-terpinene            | 1054 | 3,4    | 1,9    | 2,8    | 3,3    | 2,9±0,7                |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| terpinolene            | 1084 | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| p-cymenene             | 1089 | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| linalool               | 1091 | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr     | -      | tr     | -      | -                      |
| nonanal                | 1100 | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| cis-p-menth-2-en-1-ol  | 1118 | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| α-campholenal          | 1123 | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| trans-pinocarveol      | 1135 | -      | -      | -      | tr     | -                      |
| camphor                | 1141 | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| pinocarpone            | 1159 | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| borneol                | 1164 | 6,5    | 5,9    | 10,4   | 19,8   | 10,7±6,4               |
| terpinen-4-ol          | 1173 | tr     | 1,0    | 1,4    | 1,9    | 1,1±0,8                |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| α-terpineol            | 1184 | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| cis-dehydrocarvone     | 1189 | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| octanol acetate        | 1210 | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| trans-carveol          | 1212 | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| thymol methyl ether    | 1230 | tr     | tr     | 1,0    | -      | 0,3±0,5                |
| isobornyl formate      | 1233 | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| cumin aldehyde         | 1236 | -      | tr     | tr     | tr     | -                      |
| carvacrol methyl ether | 1237 | -      | 1,5    | -      | tr     | 0,4±0,8                |
| carvone                | 1238 | -      | -      | tr     | -      | -                      |
| piperitone             | 1247 | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| carvenone              | 1253 | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| bornyl acetate         | 1286 | 4,5    | 0,5    | 1,2    | 2,0    | 2,1±1,7                |
| thymol                 | 1288 | tr     | 0,6    | 1,4    | 1,7    | 0,9±0,8                |
| carvacrol              | 1298 | 1,2    | 0,6    | 1,7    | 1,8    | 1,4±0,6                |
| eugenol                | 1357 | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| thymol acetate         | 1349 | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| carvacrol acetate      | 1370 | -      | -      | -      | tr     | -                      |
| α-copaene              | 1374 | tr     | -      | tr     | -      | -                      |
| β-bourbonene           | 1387 | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| cis-caryophyllene      | 1406 | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| trans-caryophyllene    | 1416 | 15,0   | 2,3    | 5,9    | 7,4    | 7,7±5,3                |
| β-copaene              | 1429 | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

|                       |      |      |      |      |      |         |
|-----------------------|------|------|------|------|------|---------|
| α-humulene            | 1450 | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| γ-muurolene           | 1475 | tr   | -    | tr   | tr   | -       |
| germacrene D          | 1482 | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| β-ionone              | 1487 | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| α-muurolene           | 1501 | -    | -    | tr   | tr   | -       |
| β-bisabolene          | 1505 | 0,9  | tr   | tr   | tr   | 0,2±0,5 |
| γ-cadinene            | 1506 | -    | tr   | tr   | tr   | -       |
| δ-cadinene            | 1520 | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| α-calacorene          | 1543 | -    | -    | tr   | tr   | -       |
| caryophyllene oxide   | 1580 | 9,6  | 3,0  | 6,2  | 6,6  | 6,4±2,7 |
| humulene epoxide II   | 1602 | -    | tr   | tr   | -    | -       |
| caryophylla-dien-ol-1 | 1638 | tr   | -    | tr   | tr   | -       |
| caryophylla-dien-ol-2 | 1646 | -    | -    | tr   | -    | -       |
| caryophylla-dien-ol-3 | 1647 | -    | -    | tr   | tr   | -       |
| Σύνολο                |      | 96,8 | 99,5 | 99,9 | 98,0 |         |
| Μονοτερπένια          |      | 59,1 | 84,1 | 70,7 | 56,8 |         |
| Οξυγ. Μονοτερπένια    |      | 12,2 | 10,1 | 17,1 | 27,2 |         |
| Σεσκιτερπένια         |      | 15,9 | 2,3  | 5,9  | 7,4  |         |
| Οξυγ. Σεσκιτερπένια   |      | 9,6  | 3,0  | 6,2  | 6,6  |         |
| Άλλα                  |      | tr   | tr   | tr   | tr   |         |

## Αποτελέσματα

### *Thymus teucrioides* subsp. *alpinus* - πληθυσμός 3

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού 3 από το όρος Μαυροβούνι, Ν. Ιωαννίνων, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 0,33-1,21% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με αρωματική οσμή. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 72 συστατικά που αποτελούσαν το 99,9% των αιθερίων ελαίων. Κυριαρχούσε το κλάσμα των μονοτερπενίων (οξυγονωμένα και μη) με κύριους μεταβολίτες το π-κυμένιο (23,1-36,9%), τη βορνεόλη (15,7-27,9%), τον οξεικό εστέρα του βορνυλίου (3,1-10,3%), και το καμφένιο (5,4-10,0%). Το κλάσμα των σεσκιτερπενίων κυμαινόταν σε ποσοστό 9,1-26,3% με κύρια συστατικά το οξείδιο του καρυοφυλλενίου (2,9-11,1%) και το *trans*-καρυοφυλλένιο (5,8-15,2%).

### *Thymus teucrioides* subsp. *alpinus* - πληθυσμός 4

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού 4 από το όρος Σμόλικα, Ν. Ιωαννίνων, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 0,56-1,9% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με χαρακτηριστική αρωματική οσμή. Συνολικά προσδιορίστηκαν 68 συστατικά που αποτελούσαν το 99,9% των αιθερίων ελαίων. Στα αιθέρια έλαια του πληθυσμού 4 του Ν. Τρικάλων κυριαρχούσε το κλάσμα των



μονοτερπενίων με κύριο αντιπρόσωπο το π-κυμένιο (52,2-77,4%), και ακολουθούσαν τα οξυγονωμένα μονοτερπένια με κυρίαρχη τη βορνεόλη (4,3-18,5%).

#### *Thymus teucrioides* subsp. *alpinus* - πληθυσμός 5

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού 5 από τις πηγές Αώου, Ν. Ιωαννίνων, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 0,44-1,67% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με αρωματική οσμή. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 66 συστατικά που συνιστούσαν το 99,0-99,9% των αιθέρων ελαίων. Κυρίαρχοσε το κλάσμα των μονοτερπενίων (οξυγονωμένων και μη) με κυρίαρχους μεταβολίτες το π-κυμένιο (22,5-58,7%), και τη βορνεόλη (9,4-33,5%). Τα σεσκιτερπένια συνολικά εμφανίστηκαν σε ποσοστά 11,5-27,3% με σημαντικούς μεταβολίτες το *trans*-καρνοφυλλένιο (5,5-16,2%) και το οξείδιο του καρνοφυλλενίου (3,1-11,1%).

#### *Thymus teucrioides* subsp. *alpinus* - πληθυσμός 7

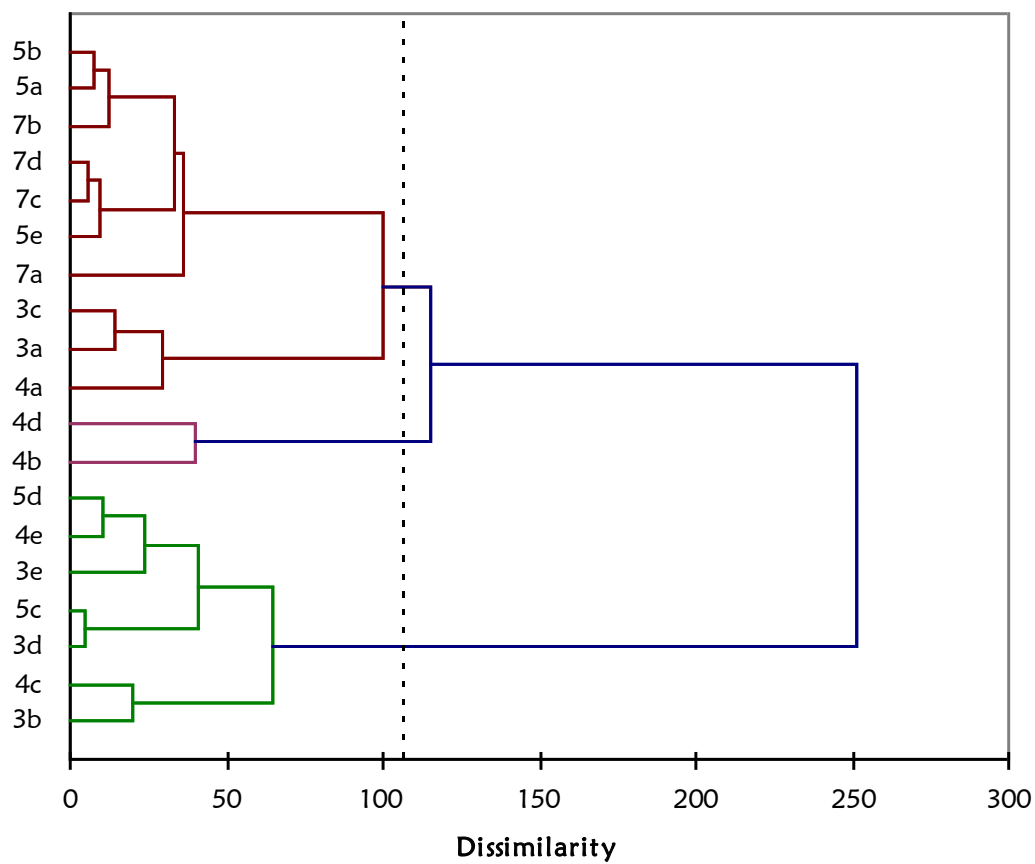
Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού 7 από το Ν. Τρικάλων, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 0,58-1,23% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με αρωματική οσμή. Συνολικά προσδιορίστηκαν 65 συστατικά που αποτελούσαν το 96,8-99,9% των αιθέρων ελαίων. Στα αιθέρια έλαια του πληθυσμού 7 κυρίαρχοσαν τα μονοτερπένια (οξυγονωμένα και μη): μεγαλύτερα ποσοστά εμφάνισαν το π-κυμένιο (51,7-79,1%), και η βορνεόλη (5,9-19,8%). Από τα σεσκιτερπένια αξιοσημείωτοι μεταβολίτες ήταν το *trans*-καρνοφυλλένιο (2,3-15,0%) και το οξείδιο του καρνοφυλλενίου (3,0-9,6%).

### Στατιστική ανάλυση

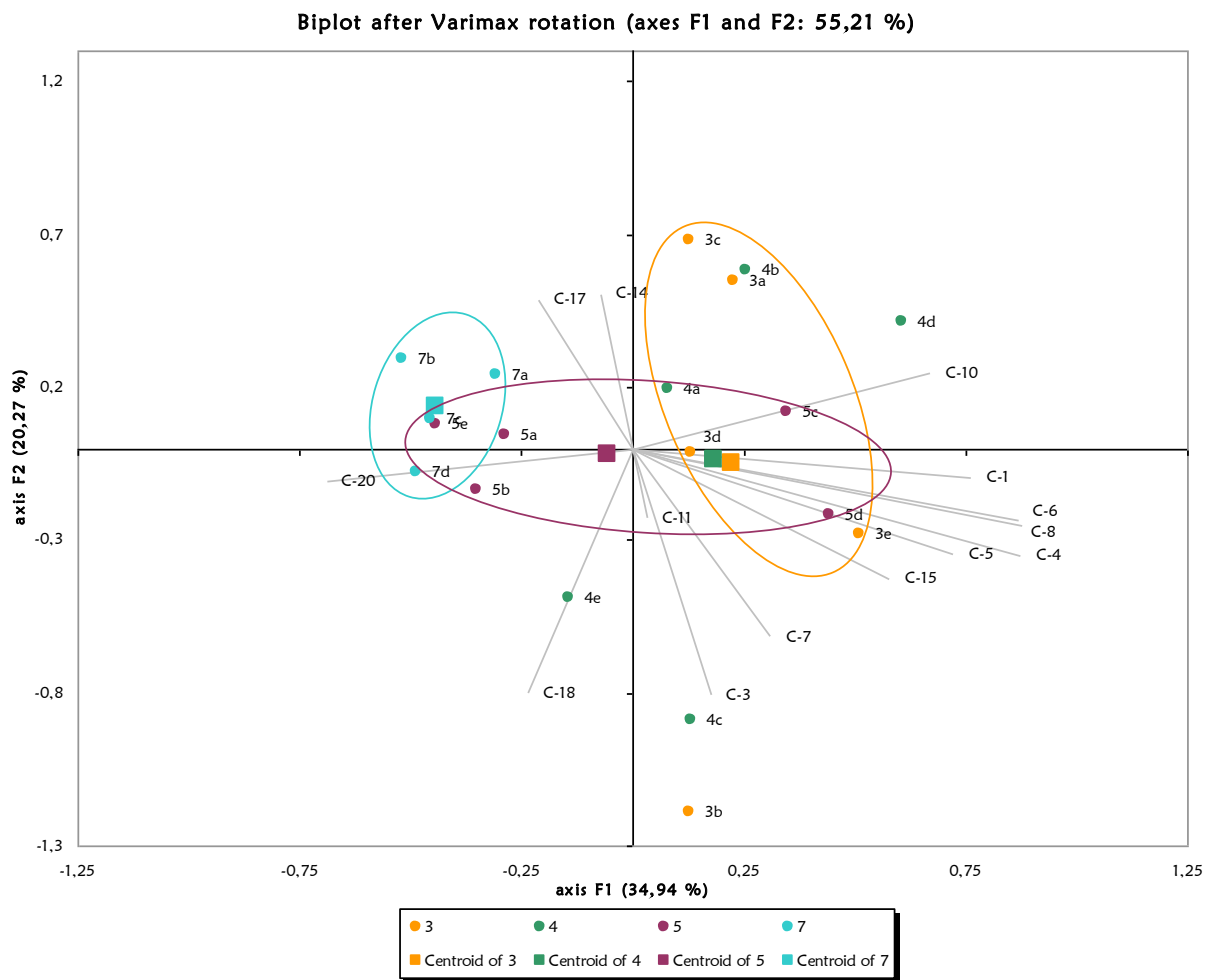
Τόσο από το δενδρόγραμμα (Εικ. 16) όσο και από το διάγραμμα της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) - (Εικ. 17), (άξονες F1 και F2, ποσοστό 55,21%) φαίνεται ότι οι τρεις πληθυσμοί (3, 4 και 5) του *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* εμφανίζουν μεγάλη ενδοπληθυσμιακή παραλλακτικότητα.

Μετά από στατιστική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων (ANOVA & Post Hoc Tests) παρατηρήθηκε ότι παρουσιάζεται στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση σε ένα τουλάχιστον από τους πληθυσμούς του υποείδους *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* και συγκεκριμένα στους μεταβολίτες: π-κυμένιο, βορνεόλη, γ-τερπινένιο, *trans*-καρνοφυλλένιο και οξικό εστέρα της βορνεόλης (βλ. Παράρτημα).

*Th. teucroides* subsp. *alpinus*



**Εικ. 16.** Δενδρόγραμμα των ατόμων του *Th. teucroides* subsp. *alpinus* από το Ν. Ιωαννίνων, όρη Μαυροβούνι (3), Σμόλικας (4), πηγές Αώου (5) και Ν. Τρικάλων (7).



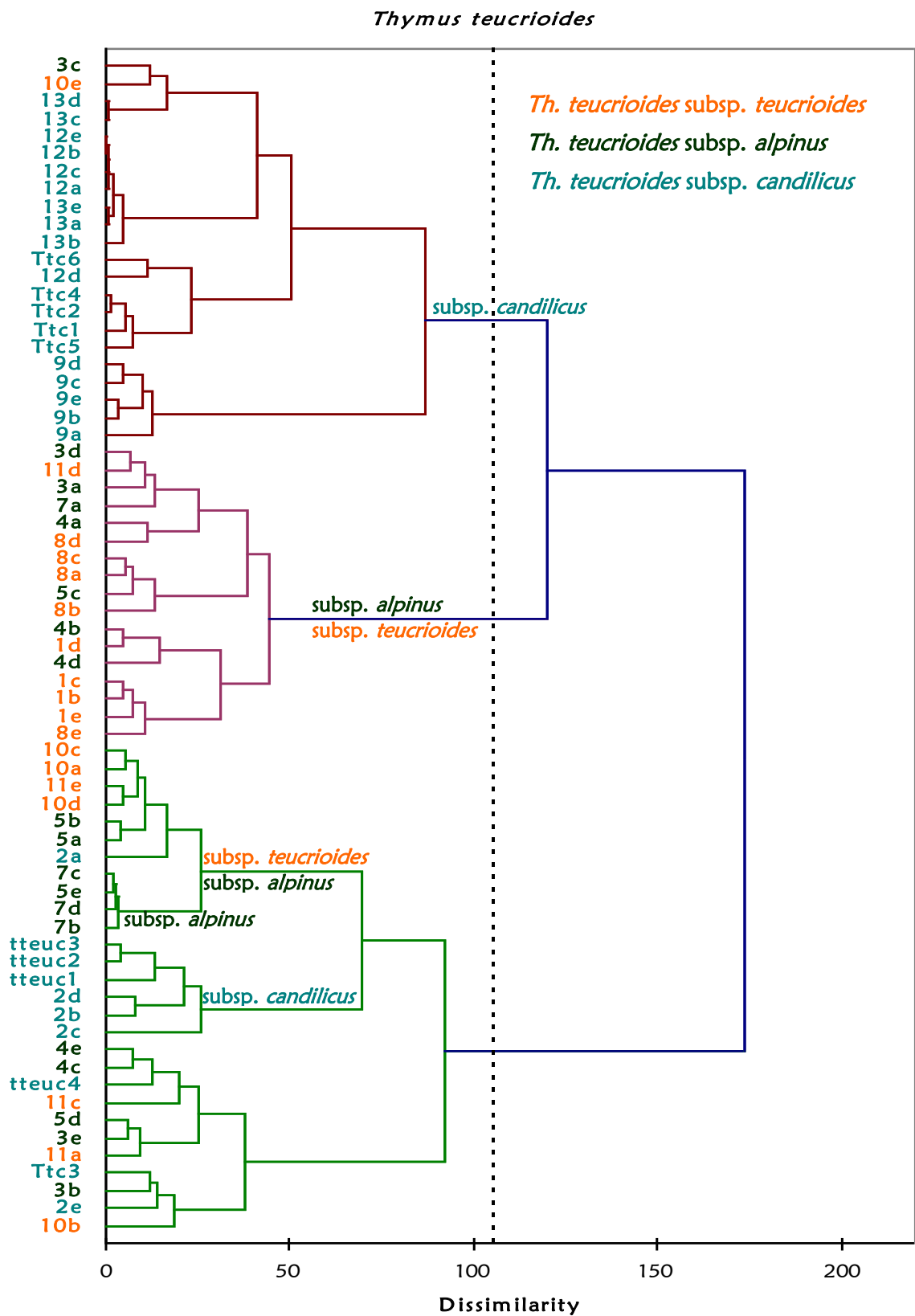
**Εικ. 17.** Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) απεικόνιση (biplot) των ατόμων των πληθυσμών του *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* και των συστατικών των αιθερίων ελαίων τους ως προς τους άξονες F1 και F2 (55,21%).

### 3.2.6 Υποείδη του *Th. teucrioides* - Στατιστική ανάλυση

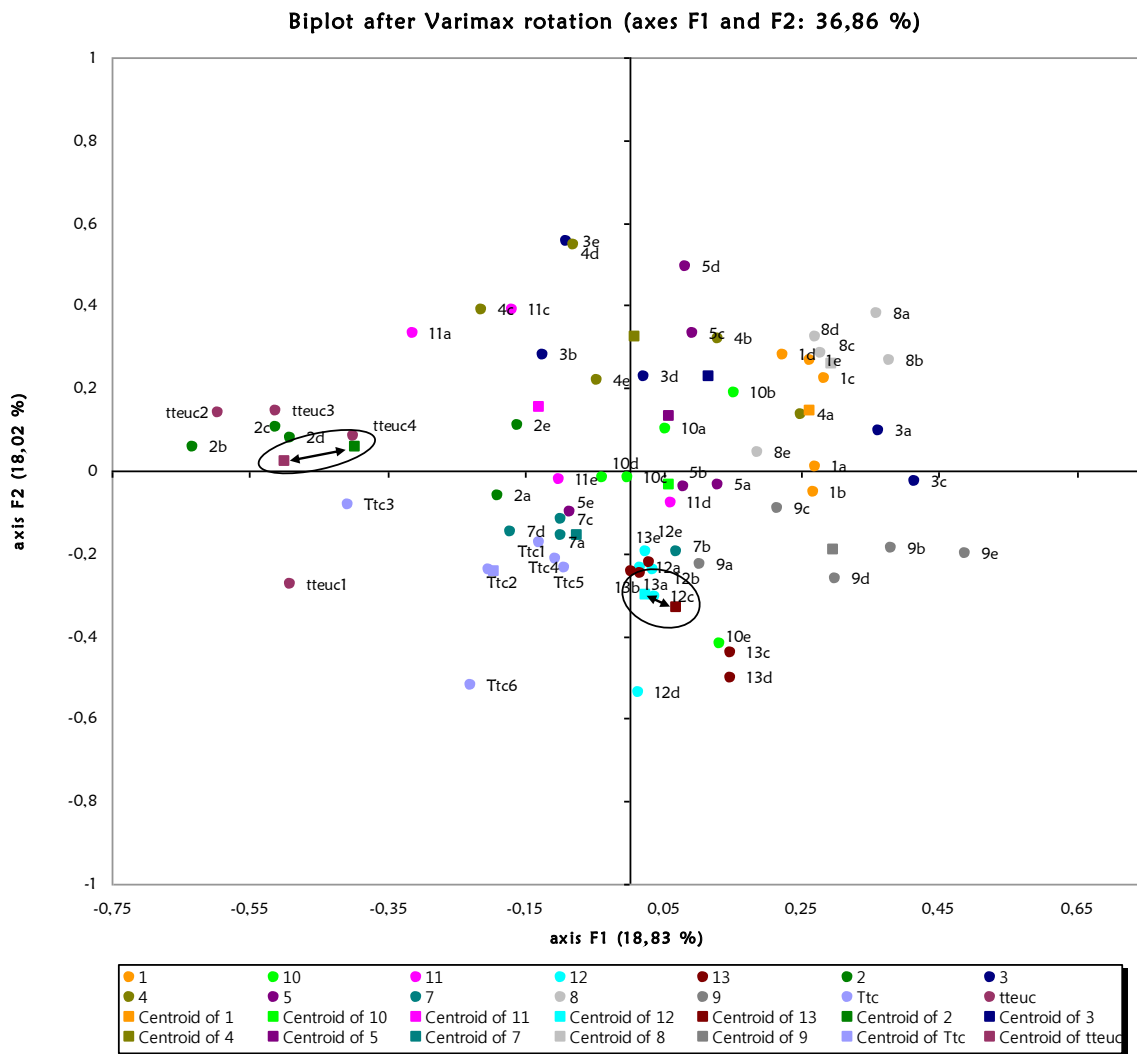
Στο δένδρόγραμμα (Εικ. 18) απεικονίζονται όλα τα άτομα των υποειδών του είδους *Th. teucrioides* (με εξαίρεση τα άτομα του ενδιάμεσου). Από το δένδρόγραμμα προκύπτουν 2 διακριτές κύριες ομάδες, οι οποίες διακλαδίζονται στη συνέχεια σε δύο μικρότερες έκαστη. Παρατηρείται ότι τα άτομα του υποείδους *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* ομαδοποιούνται σε δύο μικρότερες υποομάδες, μια σε κάθε κύρια ομάδα. Από το διάγραμμα της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών), διακρίνονται τα κεντροειδή των πληθυσμών 12 και 13 καθώς και των πληθυσμών 2 και tteuc τα οποία, έχουν τα κεντροειδή τους πολύ κοντά (Εικ. 19) δείχνοντας παρόμοια σύσταση των αιθερίων ελαίων στα ζεύγη αυτών των πληθυσμών.

Από το δένδρόγραμμα (Εικ. 18) γίνεται εμφανές ότι το υποείδος *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* εμφανίζει τη μικρότερη ενδοπληθυσμιακή παραλλακτικότητα, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (Εικ. 20), όπου, με εξαίρεση τα άτομα των πληθυσμών 2 και tteuc, τα σημεία των περισσότερων ατόμων του υποείδους βρίσκονται κοντά στο κεντροειδές του υποείδους στο οποίο ανήκουν.

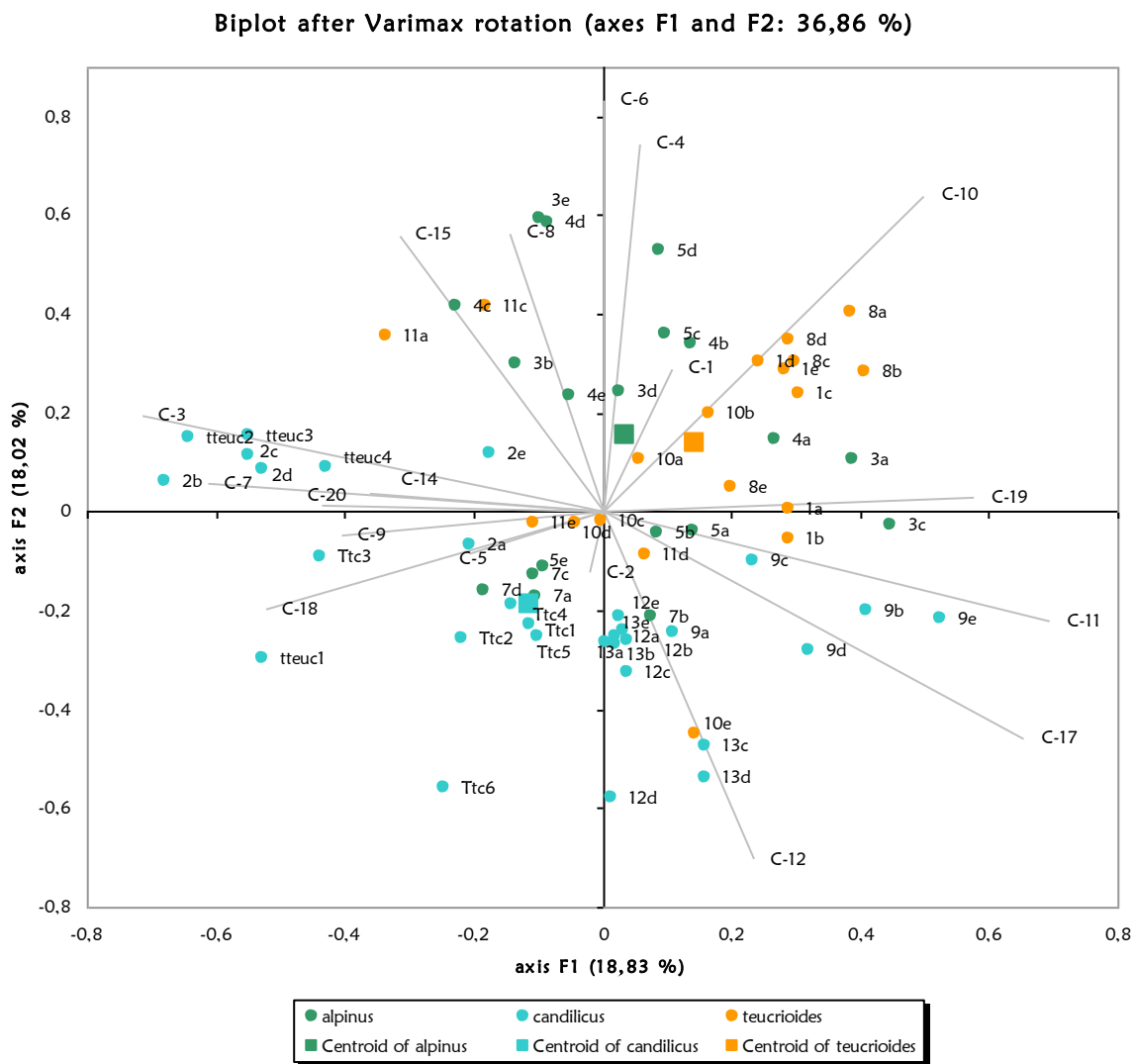
Μετά από στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων (ANOVA & Post Hoc Tests) προέκυψαν στατιστικά σημαντικές διαφορές σε αρκετά πτητικά συστατικά των αιθερίων ελαίων των υποειδών του *Th. teucrioides* (βλ. Παράρτημα).



Εικ. 18. Δενδρόγραμμα των ατόμων των υποειδών του *Th. teucrioides*



Εικ. 19. Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) απεικόνιση (biplot) των ατόμων των πληθυσμών των υποειδών του *Th. teucroides* και των συστατικών των αιθερίων ελαίων τους ως προς τους άξονες F1 και F2 (36,86%). Τα διαφορετικά χρώματα συμβολίζουν τα άτομα (και τα κεντροειδή) των διαφορετικών πληθυσμών όλων των υποειδών του *Th. teucroides* που μελετήθηκαν.



**Εικ. 20.** Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) απεικόνιση (biplot) των ατόμων των πληθυσμών των υποειδών του *Th. teucroides* και των συστατικών των αιθερίων ελαίων τους ως προς τους άξονες F1 και F2 (36,86%). Τα διαφορετικά χρώματα συμβολίζουν τα άτομα (και τα κεντροειδή) των διαφορετικών υποειδών που μελετήθηκαν.

### 3.2.7 *Thymus teucrioides* Boiss. & Spruner inter subsp. *alpinus* Hartvig et subsp. *candilicus* (Beauverd) Hartvig

Το ενδιάμεσο *Thymus teucrioides* Boiss. & Spruner inter subsp. *alpinus* Hartvig et subsp. *candilicus* (Beauverd) Hartvig συλλέχθηκε από το Ν. Ιωαννίνων. Η χημική σύσταση των αιθερίων ελαίων δίνεται στον κάτωθι πίνακα.

Πιν. 107. Χημική σύσταση (%) των αιθερίων ελαίων του *Th. teucrioides* Boiss. & Spruner inter subsp. *alpinus* Hartvig et subsp. *candilicus* (Beauverd) Hartvig

| Χημικά συστατικά       | RI   | 6a (%) | 6b (%) | 6c (%) | 6d (%) | 6e (%) | M.O. ± Τυπική απόκλιση |
|------------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------|
| α-thujene              | 925  | 0,8    | tr     | tr     | 0,6    | tr     | 0,3±0,4                |
| α-pinene               | 934  | 2,1    | 1,3    | 1,3    | 1,8    | 1,4    | 1,6±0,4                |
| camphene               | 950  | 4,1    | 1,6    | 2,6    | 3,4    | 2,7    | 2,9±0,9                |
| benzaldehyde           | 956  | tr     | -      | -      | tr     | -      | -                      |
| sabinene               | 971  | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| 1-octen-3-ol           | 973  | tr     | tr     | -      | tr     | -      | -                      |
| β-pinene               | 974  | tr     | tr     | tr     | 0,7    | tr     | 0,1±0,3                |
| 3-octanone             | 979  | tr     | tr     | -      | -      | tr     | -                      |
| myrcene                | 988  | tr     | tr     | tr     | -      | tr     | -                      |
| 3-octanol              | 989  | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| α-phellandrene         | 1002 | tr     | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| δ-3-carene             | 1008 | tr     | tr     | tr     | -      | tr     | -                      |
| α-terpinene            | 1014 | tr     | tr     | tr     | tr     | tr     | -                      |
| p-cymene               | 1020 | 51,8   | 69,5   | 59,6   | 37,4   | 33,8   | 50,4±15,0              |
| limonene               | 1024 | 2,3    | tr     | 0,7    | tr     | tr     | 0,6±1,0                |
| benzene acetaldehyde   | 1038 | tr     | -      | tr     | tr     | tr     | -                      |
| γ-terpinene            | 1054 | 3,2    | 1,8    | 6,9    | 3,9    | 3,3    | 3,8±1,9                |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | tr     | tr     | -      | 0,7    | tr     | 0,1±0,3                |
| terpinolene            | 1084 | tr     | -      | tr     | tr     | tr     | -                      |
| p-cymenene             | 1089 | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| linalool               | 1091 | -      | 2,2    | -      | -      | tr     | 0,4±1,0                |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr     | -      | -      | tr     | tr     | -                      |
| nonanal                | 1100 | tr     | tr     | -      | -      | tr     | -                      |
| α-thujone              | 1101 | -      | tr     | -      | -      | -      | -                      |
| cis-p-menth-2-en-1-ol  | 1118 | tr     | tr     | -      | -      | tr     | -                      |
| α-campholenal          | 1123 | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| camphor                | 1141 | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| borneol                | 1164 | 18,9   | 6,3    | 5,0    | 22,0   | 15,8   | 13,6±7,6               |
| terpinen-4-ol          | 1173 | 1,3    | 0,9    | tr     | 1,5    | tr     | 0,7±0,7                |
| p-cymen-8-ol           | 1178 | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| pinocarvone            | 1159 | -      | tr     | -      | -      | -      | -                      |
| α-terpineol            | 1184 | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| cis dehydrocarvone     | 1189 | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| octanol acetate        | 1210 | tr     | -      | -      | -      | tr     | -                      |
| trans carveol          | 1212 | -      | tr     | -      | -      | -      | -                      |
| bornyl formate         | 1218 | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| thymol methyl ether    | 1230 | 3,3    | tr     | tr     | 4,1    | 8,2    | 3,1±3,4                |
| cuminyl aldehyde       | 1236 | tr     | tr     | -      | tr     | tr     | -                      |
| carvacrol methyl ether | 1237 | tr     | tr     | -      | 2,0    | tr     | 0,4±0,9                |



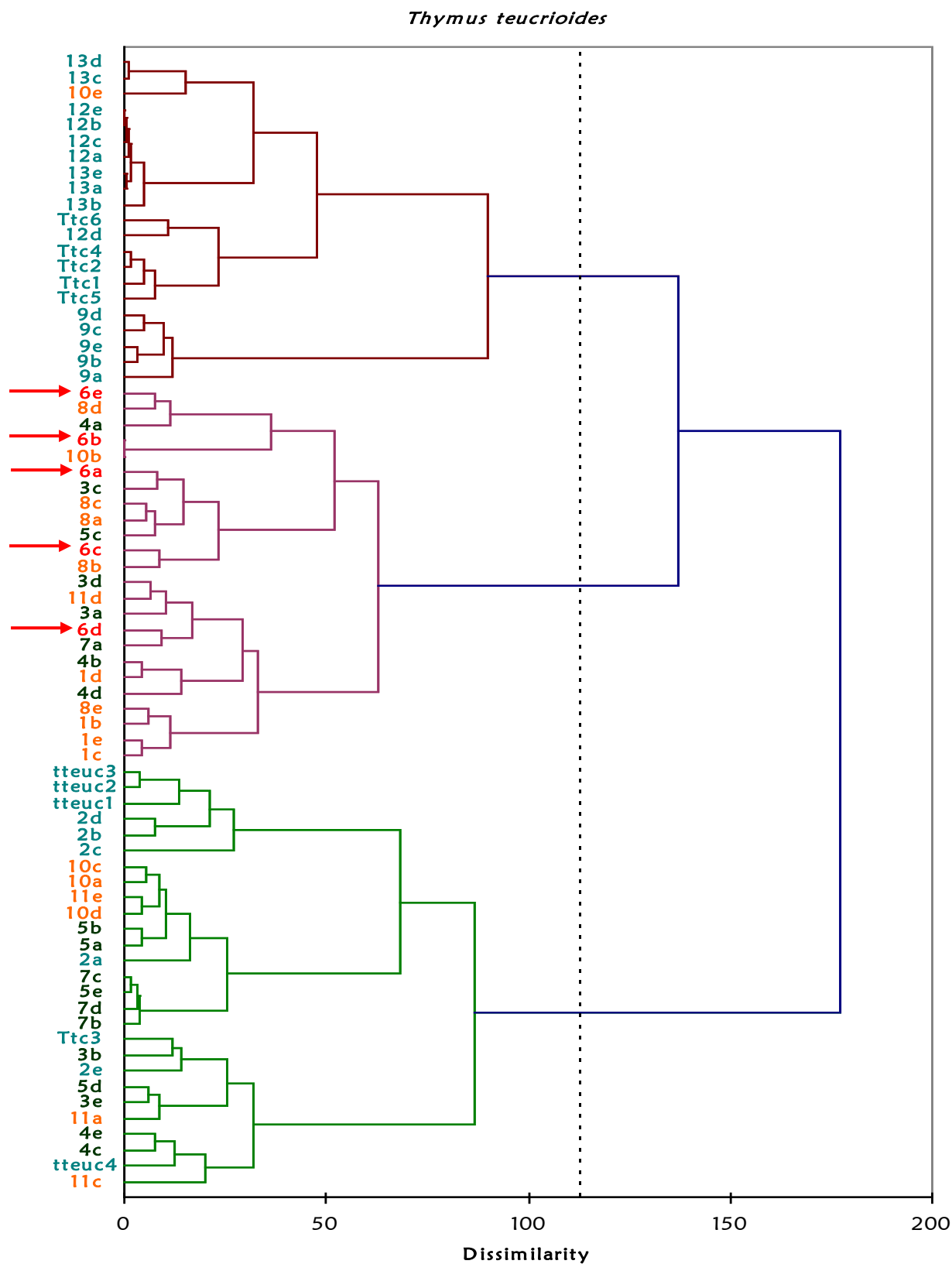
|                             |      |      |      |      |      |      |         |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|---------|
| thymoquinone                | 1247 | -    | 1,1  | -    | tr   | -    | 0,2±0,5 |
| dehydroedulan II            | 1248 | -    | tr   | -    | -    | -    | -       |
| carvenone                   | 1253 | tr   | tr   | -    | -    | -    | -       |
| bornyl acetate              | 1286 | 2,7  | tr   | 1,6  | 4,5  | 3,0  | 2,4±1,7 |
| thymol                      | 1288 | tr   | 0,8  | 1,1  | 0,9  | 5,2  | 1,6±2,1 |
| carvacrol                   | 1298 | tr   | 2,2  | tr   | 0,9  | 2,9  | 1,2±1,3 |
| thymol acetate              | 1349 | -    | tr   | -    | tr   | tr   | -       |
| eugenol                     | 1357 | -    | -    | -    | tr   | -    | -       |
| carvacrol acetate           | 1370 | -    | -    | -    | tr   | -    | -       |
| α-copaene                   | 1374 | -    | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| <i>trans</i> -β-damascenone | 1384 | -    | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| β-bourbonene                | 1387 | tr   | -    | -    | tr   | -    | -       |
| β-elemene                   | 1389 | tr   | tr   | -    | -    | -    | -       |
| <i>cis</i> -caryophyllene   | 1406 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| <i>trans</i> -caryophyllene | 1416 | 6,4  | 3,8  | 11,3 | 9,1  | 15,8 | 9,3±4,6 |
| β-copaene                   | 1429 | tr   | -    | -    | -    | tr   | -       |
| β-copaene                   | 1429 | tr   | -    | -    | -    | tr   | -       |
| α-humulene                  | 1450 | tr   | -    | tr   | tr   | tr   | -       |
| γ-muurolene                 | 1475 | tr   | -    | tr   | -    | tr   | -       |
| <i>allo</i> -aromadendrene  | 1459 | -    | tr   | -    | -    | -    | -       |
| ar-curcumene                | 1479 | -    | tr   | -    | -    | -    | -       |
| germacrene D                | 1482 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| β-ionone                    | 1487 | tr   | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| α-selinene                  | 1494 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| α-muurolene                 | 1501 | tr   | tr   | -    | -    | -    | -       |
| β-bisabolene                | 1505 | tr   | 1,3  | 2,2  | 0,7  | tr   | 0,8±0,9 |
| γ-cadinene                  | 1514 | tr   | -    | -    | -    | tr   | -       |
| δ-cadinene                  | 1520 | tr   | tr   | tr   | -    | tr   | -       |
| ( <i>E</i> )-α-bisabolene   | 1540 | -    | -    | 3,1  | -    | -    | 0,6±1,4 |
| α-calacorene                | 1543 | tr   | tr   | -    | -    | tr   | -       |
| caryophyllene oxide         | 1580 | 3,0  | 7,1  | 4,5  | 5,7  | 7,8  | 5,6±1,9 |
| caryophylla-dien-ol-1       | 1638 | -    | tr   | tr   | tr   | tr   | -       |
| caryophylla-dien-ol-2       | 1646 | -    | tr   | -    | tr   | -    | -       |
| caryophylla-dien-ol-3       | 1647 | -    | -    | -    | tr   | -    | -       |
| Σύνολο                      | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 |         |
| Μονοτερπένια                | 64,3 | 74,2 | 71,1 | 47,8 | 41,2 |      |         |
| Οξυγον. Μονοτερπένια        | 26,2 | 13,5 | 7,7  | 36,6 | 35,1 |      |         |
| Σεοκίτερπένια               | 6,4  | 5,1  | 16,6 | 9,8  | 15,8 |      |         |
| Οξυγον. Σεοκίτερπένια       | 3,0  | 7,1  | 4,5  | 5,7  | 7,8  |      |         |

## Αποτελέσματα

Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του πληθυσμού 6, παραλήφθηκαν αιθέρια έλαια με απόδοση 0,17-0,93% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με έντονη αρωματική οσμή. Συνολικά προσδιορίστηκαν 73 συστατικά που αποτελούσαν το 99,9% των αιθερίων ελαίων. Το μεγαλύτερο ποσοστό καταλάμβαναν τα μονοτερπένια με κυρίαρχους μεταβολίτες το π-κυμένιο (33,8-69,5%) και τη βορνεόλη (5,0-22,0%), ενώ από το κλάσμα των σεοκίτερπενίων, αξιοσημείωτο ποσοστό εμφάνισαν το *trans*-καρυοφυλλένιο (3,8-15,8%) και το οξείδιο του καρυοφυλλενίου (3,0-7,8%).

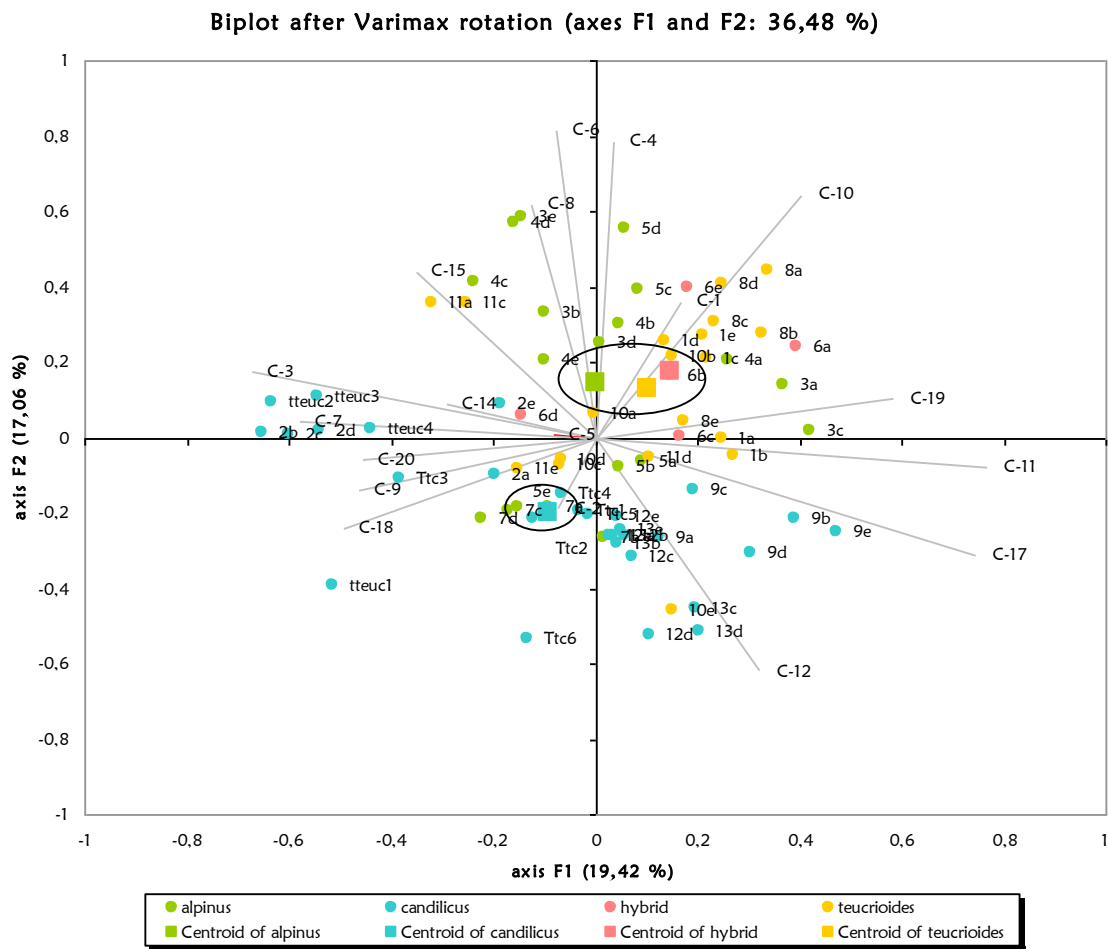
### Στατιστική ανάλυση

Από το δένδρογραμμα (Εικ. 21) προκύπτει ότι, όσον αφορά τη χημική σύσταση των αιθερίων ελαίων τους, τα άτομα του ενδιάμεσου *Th. teucrioides* inter subsp. *alpinus* et subsp. *candilicus* κατατάσσονται σε μία υποομάδα μαζί με άτομα των υποειδών *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* και *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides*, τα οποία, στο σύνολό τους, διαφοροποιούνται σαφώς από τα άτομα των διαφόρων πληθυσμών του υποείδους *Th. teucrioides* subsp. *candilicus*. Οι παρατηρήσεις αυτές απεικονίζονται και στο διάγραμμα της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) - (Εικ. 22), όπου φαίνεται ότι το κεντροειδές του υβριδίου βρίσκεται κοντά στα κεντροειδή των υποειδών *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* και *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides*, ενώ το κεντροειδές του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* απέχει αρκετά από τα υπόλοιπα.



Εικ. 21. Δενδρόγραμμα των ατόμων του *Th. teucrioides* Boiss. & Spruner inter subsp. *alpinus* Hartvig et subsp. *candilicus* (Beauverd) Hartvig και των τριών υποειδών του *Th. teucrioides*

*Th. teucrioides* subsp. *candilicus*      *Th. teucrioides* subsp. *alpinus*      *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides*  
*Th. teucrioides* inter subsp. *alpinus* et subsp. *candilicus*



**Εικ. 22.** Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) απεικόνιση (biplot) των ατόμων των πληθυσμών των υποειδών της sectio *Teucroides* και των συστατικών των αιθερίων ελαίων τους ως προς τους άξονες F1 και F2 (36,48%).

### 3.2.7 *Thymus teucrioides* Boiss. & Spruner inter subsp. *teucrioides* et subsp. *candilicus* (Beauverd) Hartvig

Από το είδος *Th. teucrioides* Boiss. & Spruner inter subsp. *teucrioides* et subsp. *candilicus* (Beauverd) Hartvig έχει μελετηθεί επίσης ένας πληθυσμός από το όρος Κράτσοβο (Ν. Τρικάλων), ο οποίος δεν συλλέχθηκε ως ξεχωριστά άτομα και επομένως δεν έχει συμπεριληφθεί στη στατιστική ανάλυση. Στον Πιν. 108 αναφέρεται η χημική σύσταση του αιθερίου ελαίου του.

Πιν. 108. Χημική σύσταση (%) του αιθερίου ελαίου του *Th. teucrioides* inter subsp. *teucrioides* et subsp. *candilicus*

| Χημικά συστατικά       | RI   | teca (%) |
|------------------------|------|----------|
| α-thujene              | 925  | 1,6      |
| α-pinene               | 934  | 1,7      |
| camphene               | 950  | 1,8      |
| n-heptanol             | 962  | tr       |
| sabinene               | 971  | tr       |
| 1-octen-3-ol           | 973  | tr       |
| β-pinene               | 974  | tr       |
| myrcene                | 988  | tr       |
| 3-octanol              | 989  | tr       |
| α-phellandrene         | 1002 | tr       |
| α-terpinene            | 1014 | tr       |
| p-cymene               | 1020 | 73,9     |
| limonene               | 1024 | tr       |
| β-phellandrene         | 1025 | tr       |
| benzene acetaldehyde   | 1038 | tr       |
| γ-terpinene            | 1054 | 10,1     |
| cis-sabinene hydrate   | 1065 | tr       |
| p-cymenene             | 1089 | tr       |
| linalool               | 1091 | tr       |
| trans-sabinene hydrate | 1093 | tr       |
| camphor                | 1141 | tr       |
| borneol                | 1164 | 3,3      |
| terpinen-4-ol          | 1173 | tr       |
| α-terpineol            | 1184 | tr       |
| cis-dehydrocarvone     | 1189 | tr       |
| octanol acetate        | 1210 | tr       |
| thymol methyl ether    | 1230 | 1,3      |
| cuminyl aldehyde       | 1236 | tr       |
| carvacrol methyl ether | 1237 | 1,4      |

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

|                             |      |      |
|-----------------------------|------|------|
| bornyl acetate              | 1286 | tr   |
| thymol                      | 1288 | 3,3  |
| carvacrol                   | 1298 | tr   |
| β-bourbonene                | 1387 | tr   |
| <i>trans</i> -caryophyllene | 1416 | 1,5  |
| α-humulene                  | 1450 | tr   |
| <i>allo</i> -aromadendrene  | 1459 | tr   |
| germacrene D                | 1482 | tr   |
| β-ionone                    | 1487 | tr   |
| β-bisabolene                | 1505 | tr   |
| δ-cadinene                  | 1520 | tr   |
| caryophyllene oxide         | 1580 | tr   |
| salvial-4(14)-en-1-one      | 1691 | tr   |
| humulene epoxide II         | 1602 | tr   |
| Σύνολο                      |      | 99,9 |

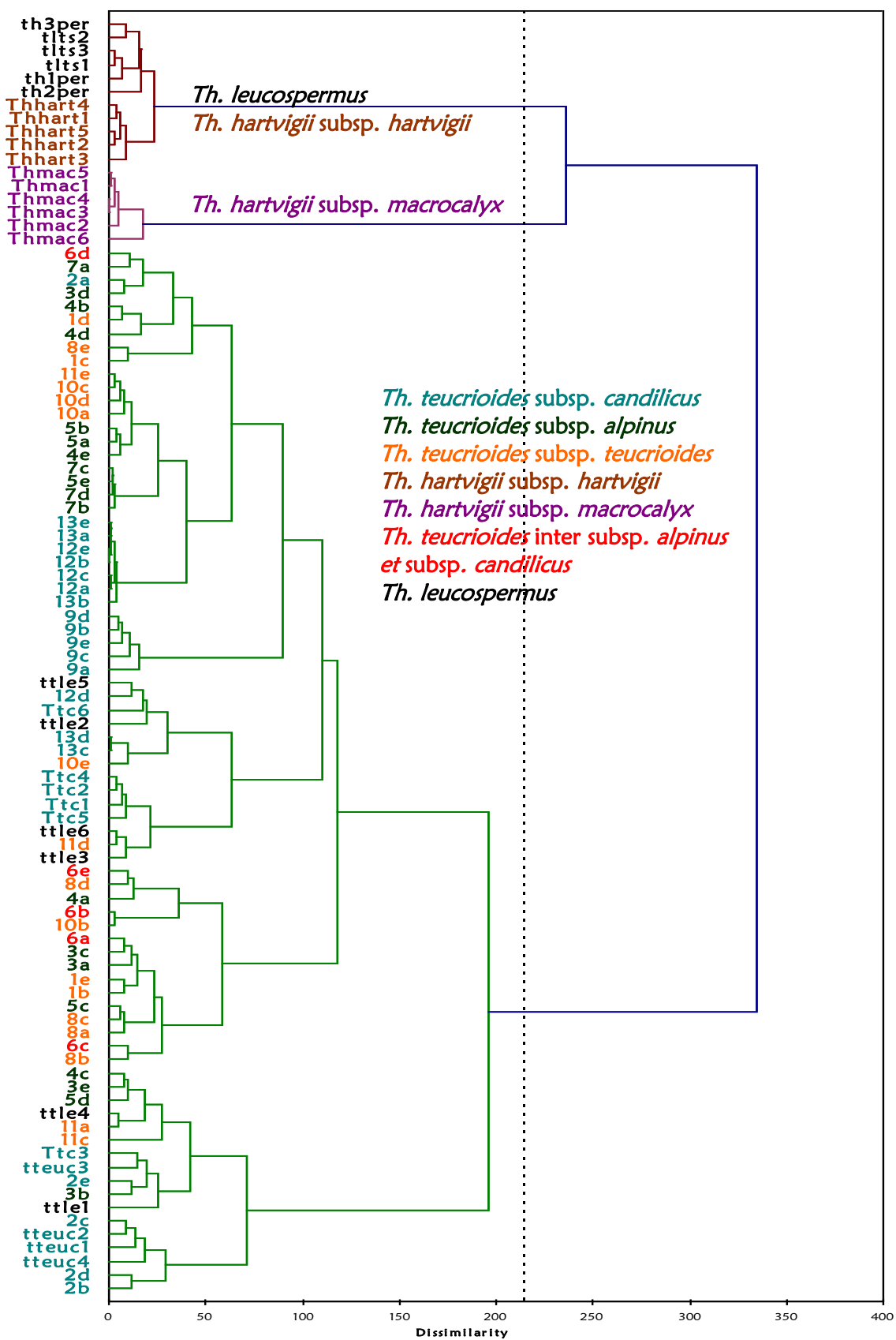
Μετά από απόσταξη με υδρατμούς των υπεργείων τμημάτων ατόμων του ενδιάμεσου *Th. teucrioides* inter subsp. *teucrioides* et subsp. *candilicus*, παραλήφθηκε αιθέριο έλαιο με απόδοση 0,8% (ο/β), κίτρινου χρώματος, με έντονη αρωματική οσμή. Συνολικά προσδιορίστηκαν 43 συστατικά που αποτελούσαν το 99,9% του αιθερίου ελαίου. Το μεγαλύτερο ποσοστό καταλάμβαναν τα μονοτερπένια με κυρίαρχους μεταβολίτες το π-κυμένιο (73,9%) και το γ-τερπινένιο (10,1%). Ο προσδιορισμός του ως ενδιάμεσου των *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides* et subsp. *candilicus* υποστηρίζεται βάσει των κύριων χημικών συστατικών.

### 3.2.8 Sectio *Teucrioides*

Στο δένδρογραμμα (Εικ. 23), όπου εμφανίζονται όλοι οι πληθυσμοί της sectio *Teucrioides*, παρατηρούνται δύο διακριτές κύριες ομάδες. Στη μία κύρια ομάδα ανήκουν οι δύο πληθυσμοί του *Th. leucospermus*, οι οποίοι προέρχονται από το όρος Περιστερί, καθώς και οι πληθυσμοί των δύο υποειδών subsp. *macrocalyx* και subsp. *hartvigii* του είδους *Th. hartvigii*. Η κύρια αυτή ομάδα είναι διακριτή και στο διάγραμμα της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (Εικ. 24). Στην άλλη κύρια ομάδα ανήκουν όλα τα υποείδη του είδους *Th. teucrioides*. Αξιοσημείωτη είναι η μεγάλη διαφοροποίηση του υποείδους *Th. hartvigii* subsp. *macrocalyx* η οποία εκτός του δένδρογραμματος επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (Εικ. 24 και Εικ. 25).

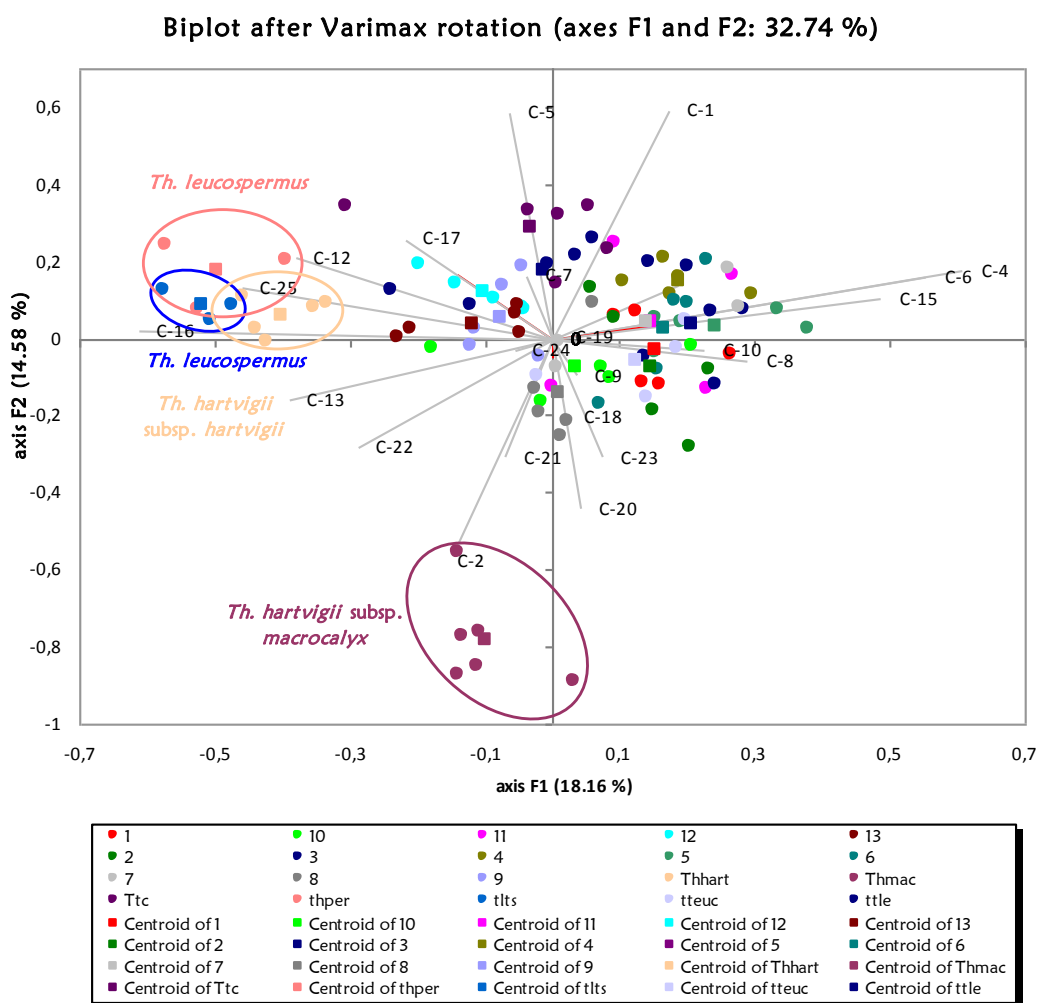
Τέλος στα παρακάτω διαγράμματα (Εικ. 26 και Εικ. 27) διακρίνονται ανά πληθυσμό και ανά συστατικό ο μέσος όρος και οι διακυμάνσεις (ελάχιστο και μέγιστο) των ατόμων των πληθυσμών.

Μετά από στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων (ANOVA & Post Hoc Tests) προέκυψαν στατιστικά σημαντικές διαφορές σε όλα τα πτητικά συστατικά (με εξαίρεση το μεθυλεστέρα της θυμόλης) σε ένα τουλάχιστον από τα αιθέρια έλαια των πληθυσμών που εξετάστηκαν (βλ. Παράρτημα).

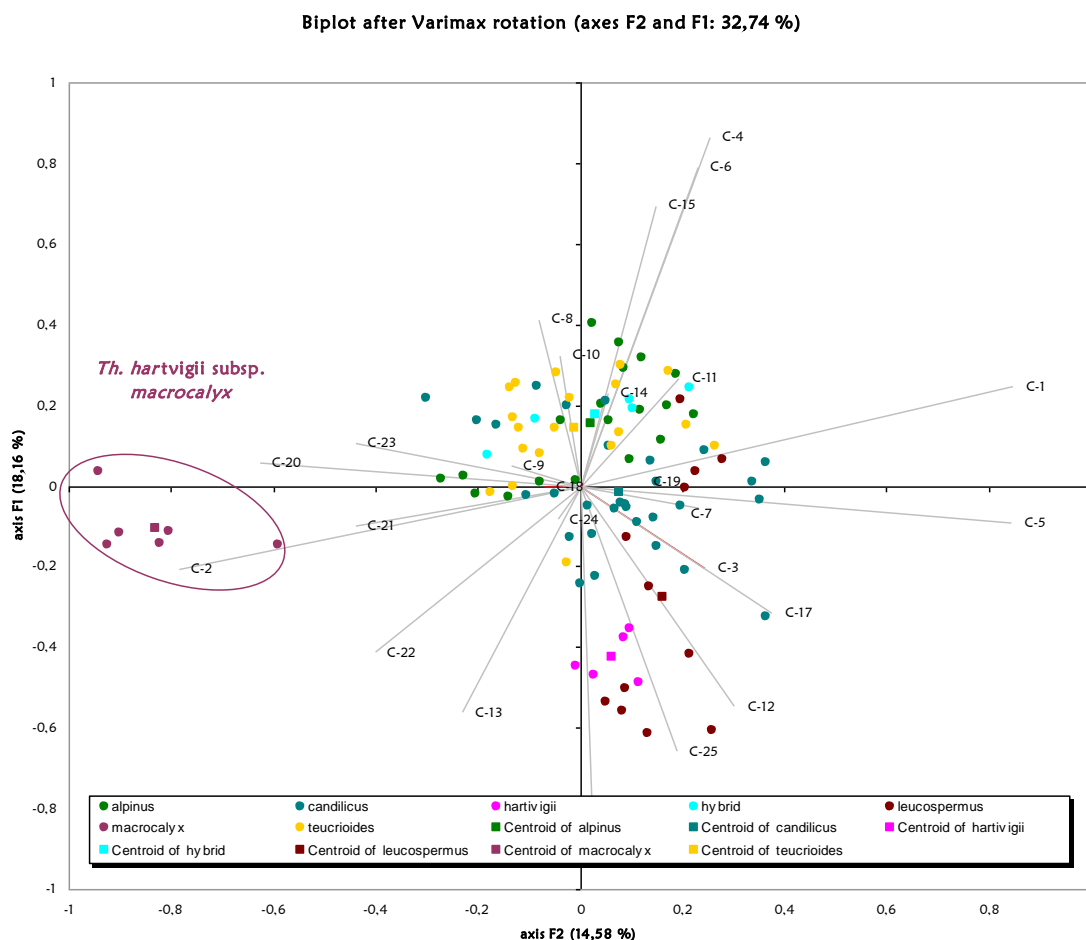


Εικ. 23. Δενδρογράμμα όλων των ατόμων των μελετηθέντων πληθυσμών της sectio *Teucrioides*





**Εικ. 24.** Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) απεικόνιση (biplot) των ατόμων όλων των μελετηθέντων πληθυσμών της sectio *Teucrioides* και των συστατικών των αιθερίων ελαίων τους ως προς τους άξονες F1 και F2 (32,74%). Τα διαφορετικά χρώματα συμβολίζουν τα άτομα (και τα κεντροειδή) των διαφορετικών πληθυσμών της sectio *Teucrioides* που μελετήθηκαν.



**Εικ. 25.** Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) απεικόνιση (biplot) των ατόμων όλων των μελετηθέντων πληθυσμών της sectio *Teucroides* και των συστατικών των αιθερίων ελαίων τους ως προς τους άξονες F2 και F3 (27,45%). Τα διαφορετικά χρώματα συμβολίζουν τα άτομα (και τα κεντροειδή) των διαφορετικών υποειδών που μελετήθηκαν.

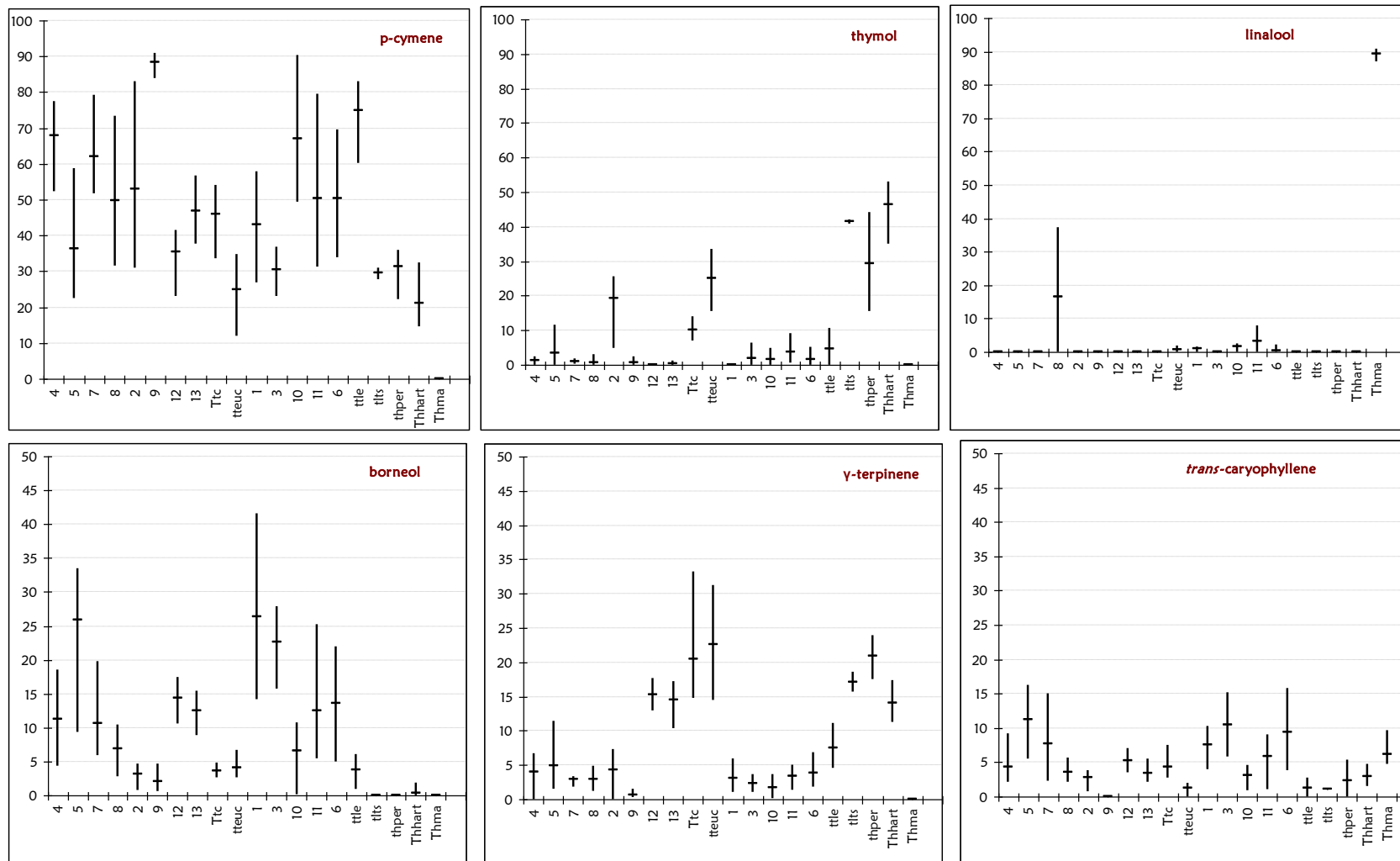
Στα διαγράμματα (Εικ. 26-Εικ. 27) διακρίνονται τα ποσοστά των μεταβολιτών και το εύρος των τιμών τους (ελάχιστο-μέγιστο) σε όλους τους πληθυσμούς που μελετήθηκαν. Από τα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι το υποείδος *Th. hartvigii subsp. macrocalyx* ανήκει στο χημειότυπο λιναλοόλης, ενώ το υποείδος *Th. hartvigii subsp. hartvigii* στο χημειότυπο θυμόλης + π-κυμενίου.

Από τους εξετασθέντες πληθυσμούς του υποείδους *Th. teucroides subsp. candilicus* οι πληθυσμοί 2 (συλλογή Ν. Κοζάνης) και 9 (συλλογή Ν. Φθιώτιδας) ανήκουν στο χημειότυπο π-κυμενίου ενώ οι υπόλοιποι τέσσερις [12, 13 (Ν. Ευβοίας), Ttc (Ν. Φθιώτιδας), tteuc (Ν. Βοιωτίας)] ανήκουν στο χημειότυπο π-κυμενίου - γ-τερπινενίου.

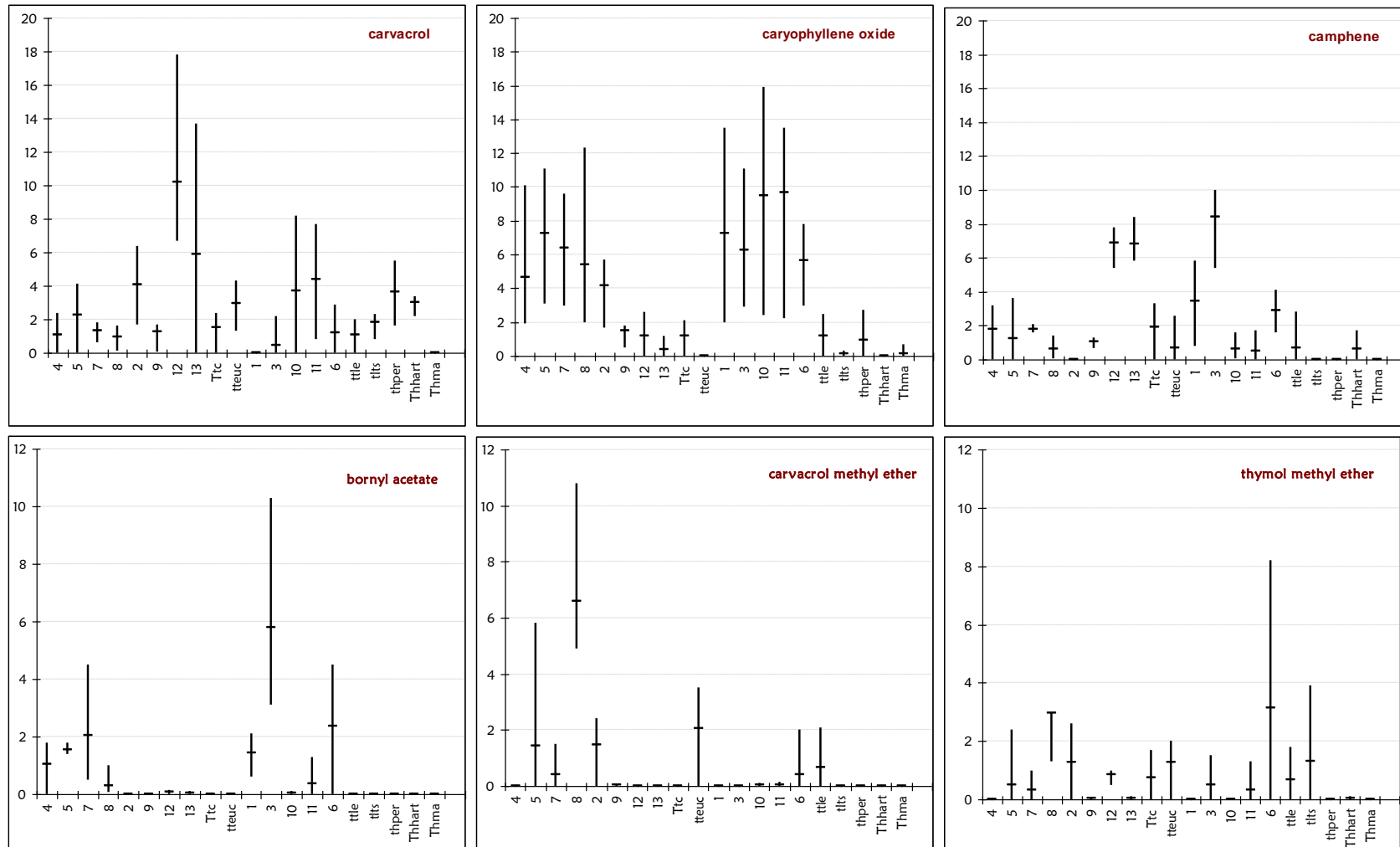
Οι τρεις από τους τέσσερις πληθυσμούς του *Th. teucroides subsp. teucroides* ανήκουν στο χημειότυπο π-κυμενίου ενώ ο τέταρτος (1 - Ν. Καστοριάς), ο οποίος ανήκει στο χημειότυπο π-κυμενίου + βορνεόλης. Οι δύο (4 και 7) από τους τέσσερις

πληθυσμούς του *Th. teucroides* subsp. *alpinus* ανήκουν στο χημειότυπο π-κυμενίου ενώ οι άλλοι δύο (3 και 5) ανήκουν στο χημειότυπο π-κυμενίου + βορνεόλης.

Ο πληθυσμός *Th. leucospermus* (Παρνασσός), ανήκει στο χημειότυπο π-κυμενίου ενώ οι πληθυσμοί του *Th. leucospermus* από το όρος Περιστέρι (Thper) και του *Th. hartwigii* subsp. *hartwigii* περιέχουν αξιοσημείωτο ποσοστό θυμόλης (>40%) και ανήκουν στο χημειότυπο θυμόλης και π-κυμενίου.



Εικ. 26. Διαγράμματα όπου φαίνεται η μέση τιμή έκαστου συστατικού και οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές που παρατηρούνται στα άτομα του κάθε πληθυσμού.



Εικ. 27. Διαγράμματα όπου φαίνεται η μέση τιμή έκαστου συστατικού και οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές που παρατηρούνται στα άτομα του κάθε πληθυσμού.

### 3.2 Ταυτοποίηση των δευτερογενών μεταβολιτών από το *Th. teucrioides* subsp. *candilicus*

Το φυτό *Thymus teucrioides* subsp. *candilicus* υποβλήθηκε σε χρωματογραφικούς διαχωρισμούς με αποτέλεσμα την απομόνωση 41 δευτερογενών μεταβολιτών.

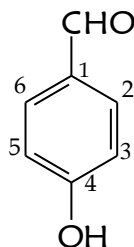
Η απόδοση της δομής των απομονωμένων μεταβολιτών βασίστηκε στην ανάλυση των φασματοσκοπικών τους δεδομένων (NMR, MS, UV, IR) και στη σύγκρισή τους με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, όπου υπήρχαν.

Στη συνέχεια περιγράφονται αναλυτικά οι δευτερογενείς μεταβολίτες και τα φασματοσκοπικά τους δεδομένα.



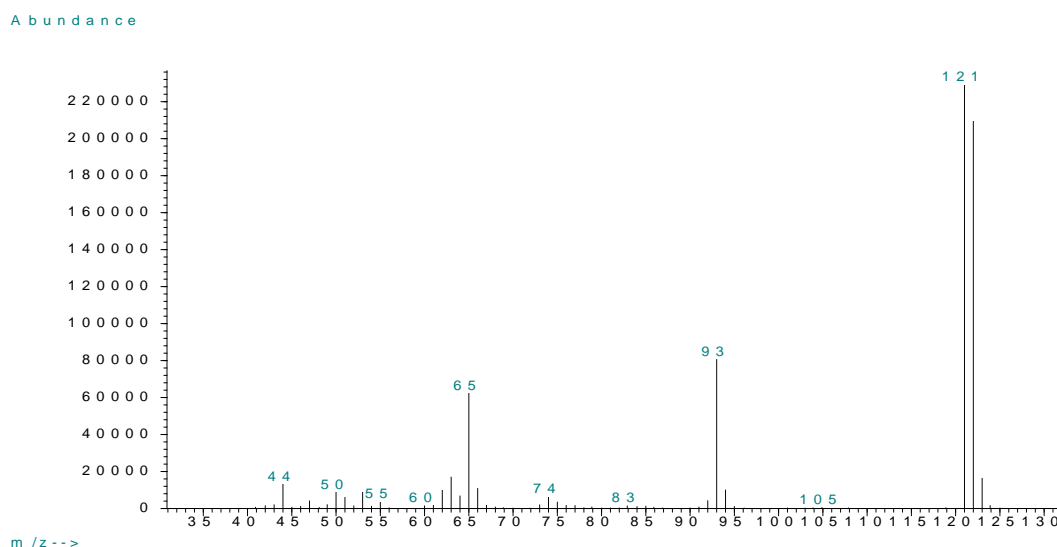
**Μεταβολίτης 1:** 4-Υδροξυ-βενζαλδεΰδη

Ο μεταβολίτης **1** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα συνολικής μάζας 0,4 mg και ταυτοποιήθηκε ως 4-υδροξυ-βενζαλδεΰδη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

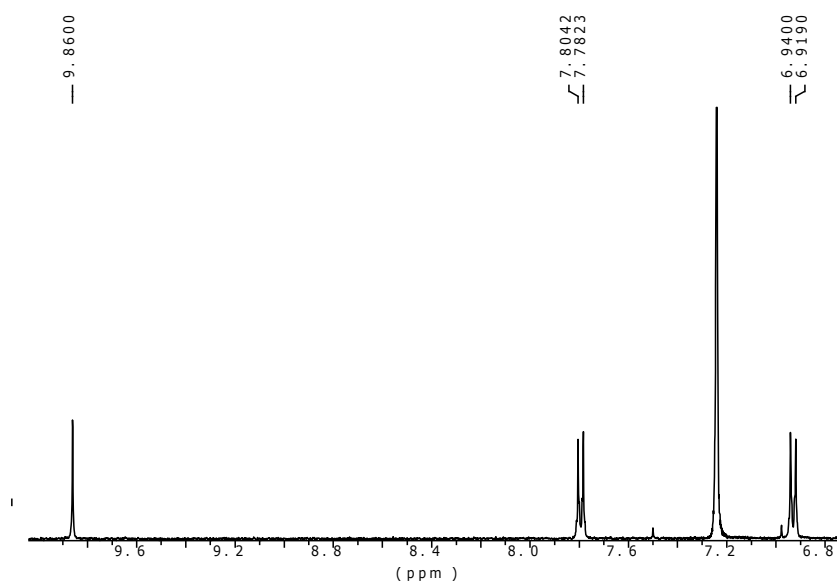
Μεταβολίτης **1**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **1** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_7H_6O_2$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **1** (Εικ. 28) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  122.

**Εικ. 28.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **1**

Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **1** (Εικ. 29) παρατηρήθηκαν: (i) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  9,86 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο μιας αλδεΰδομάδας, (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,79 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-3 και H-5 (8,7 Hz) και (iii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,93 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-2 και H-6 (8,4 Hz).



**Εικ. 29.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **1**

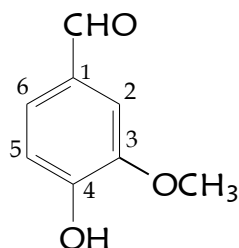
Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **1** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για την 4-υδροξυ-βενζαλδεΐδη (Shubina et al. 2005).

Ο μεταβολίτης **1** έχει απομονωθεί επίσης από τα φυτά *Clinoponium laxiflorum* (Kuo et al. 2000) και *Scutellaria barbata* (Shang et al. 2010).



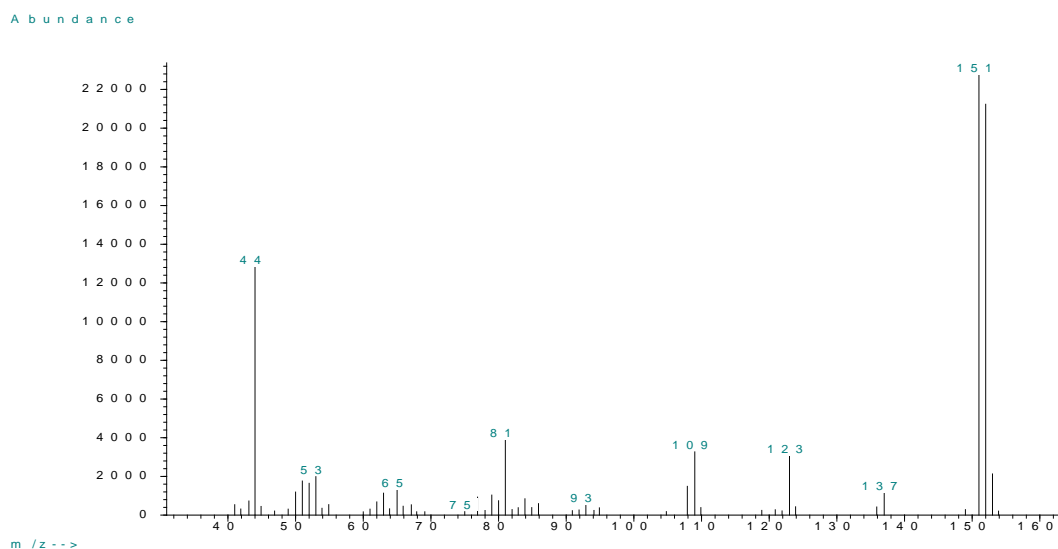
**Μεταβολίτης 2:** Βανιλίνη

Ο μεταβολίτης **2** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα συνολικής μάζας 0,4 mg και ταυτοποιήθηκε ως 4-υδροξυ-μεθοξυ-βενζαλδεύδη ή βανιλίνη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **2**

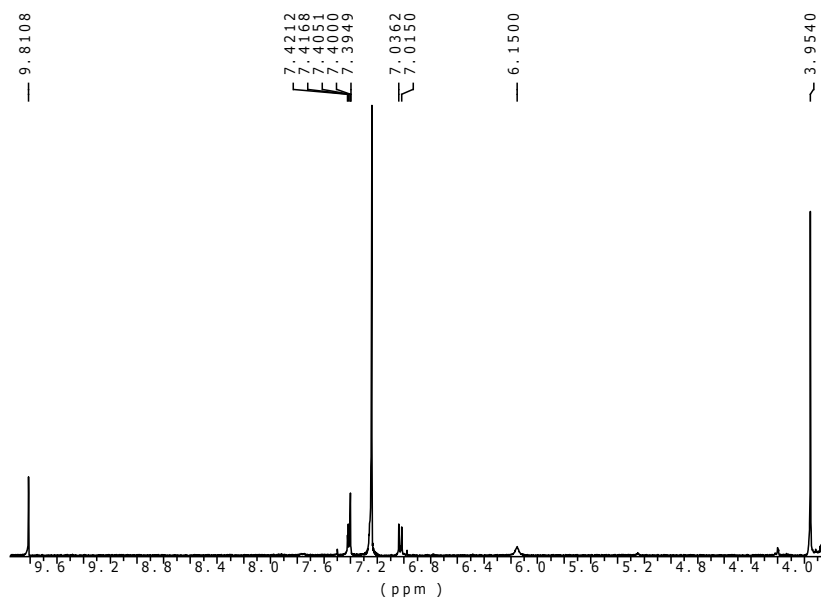
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **2** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_8H_8O_3$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **2** (Εικ. 30) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  152.

**Εικ. 30.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **2**

Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **2** (Εικ. 31) παρατηρήθηκαν: (i) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  9,81 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο μιας αλδεϋδομάδας, (ii) μία διπλή διπλών κορυφή σε  $\delta$  7,41 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο H-6

(6,7, 1,8 Hz), (iii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,40 ppm, η οποία ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο H-2 (2,1 Hz), (iv) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,02 ppm, η οποία ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο H-5 (8,5 Hz), (v) μία ευρεία απλή κορυφή σε  $\delta$  6,19 ppm, η οποία ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο του υδροξυλίου και (vi) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  3,95 ppm, η οποία ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο μεθύλιο της μεθοξομάδας στη θέση 3.



Εικ. 31. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **2**

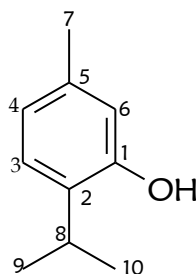
Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **2** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για την 4-υδροξυ-3-μεθοξυ-βενζαλδεύδη ή βανιλίνη (Ito et al. 2001).

Ο μεταβολίτης **2** έχει απομονωθεί επίσης ως συστατικό αιθερίων ελαίων από τα φυτά *Thymus vulgaris* (Guillen & Manzanos 1998), *Ocimum basilicum* (Politeo et al. 2007), *Satureja spicigera* (Gohari et al. 2006).

Στη βανιλίνη αποδίδονται αντιμυκητιασικές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται ως αρωματικό στην ζαχαροπλαστική, στα ποτά, στο φαγητό και στην αρωματοποιία (Harborne & Baxter 1993).

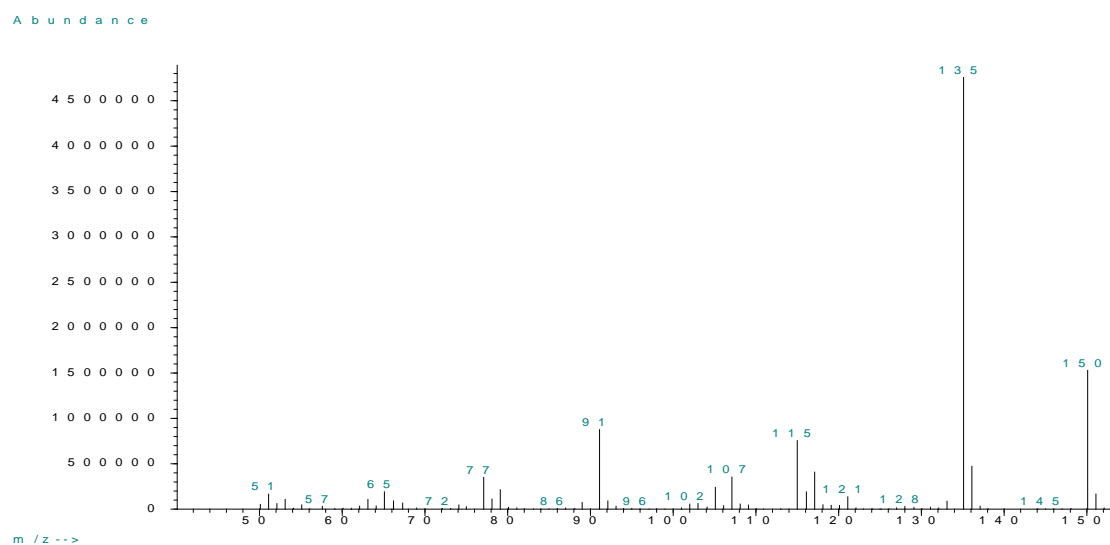
**Μεταβολίτης 3: Θυμόλη**

Ο μεταβολίτης **3** απομονώθηκε ως υπόλευκο υπόλειμμα συνολικής μάζας 13,1 mg και ταυτοποιήθηκε ως θυμόλη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **3**

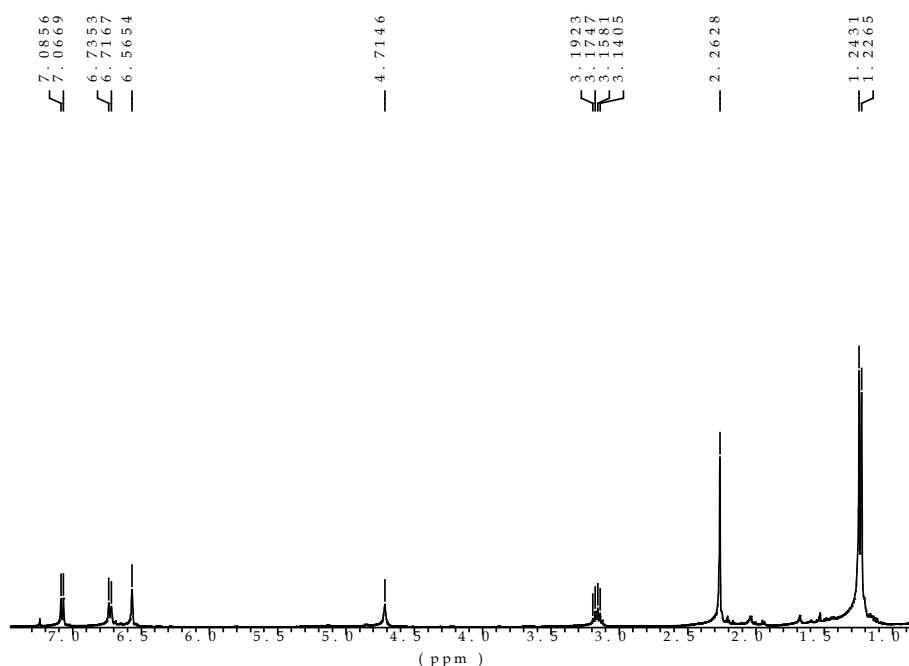
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **3** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{10}H_{14}O$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **3** (Εικ. 32) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  150.

**Εικ. 32.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **3**

Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **3** (Εικ. 33) παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,07 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-3 (7,5 Hz), (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,72 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-4 (7,5 Hz), (iii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  6,57 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο

H-6, (iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  4,72 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο του υδροξυλίου, (v) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  3,17 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο μεθίλιο της ισοπροπυλομάδας και (vi) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  2,26 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο αρωματικό μεθύλιο και (vii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  1,23 ppm (6,6 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για έξι πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλίων της ισοπροπυλομάδας.



Εικ. 33. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη 3

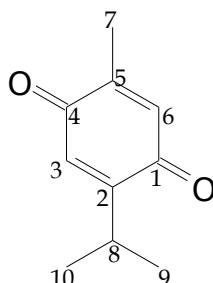
Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη 3 βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για τη θυμόλη (Gersbach & Reddy, 2002).

Ο μεταβολίτης 3 έχει απομονωθεί επίσης ως συστατικό αιθερίων ελαίων από πλήθος ειδών θυμαριού. Ενδεικτικά αναφέρονται τα είδη *Th. caespitatus* (Trindale et al 2009), *Th. capitatus* (Bounatirou et al. 2007), *Th. atticus*, *Th. samius*, *Th. parnassicus* (Tzakou & Constantinidis 2005), *Th. baeticus* (Saez 1998).

Η θυμόλη έχει αντισηπτικές (20 φορές πιο δραστική από τη φαινόλη) και αντιμυκητιστακές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται για να καταστρέφει τη μούχλα και για να διατηρεί βοτανικά και βιολογικά δείγματα καθώς επίσης και στην οδοντιατική. Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό του γαστρικού βλεννογόνου (Harborne & Baxter 1993).

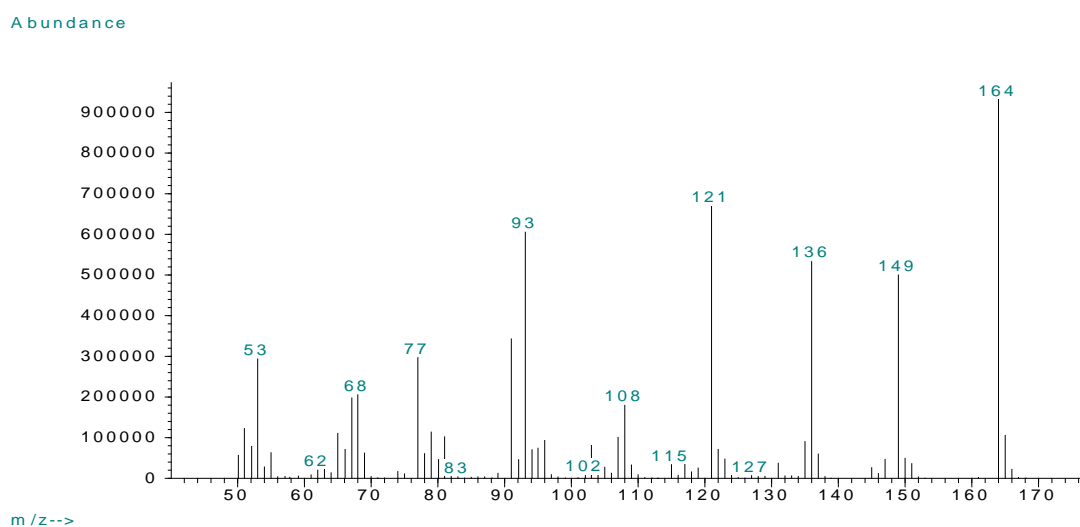
**Μεταβολίτης 4: Θυμοκινόνη**

Ο μεταβολίτης **4** απομονώθηκε ως κίτρινο υπόλειμμα συνολικής μάζας 0,7 mg και ταυτοποιήθηκε ως θυμοκινόνη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **4**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **4** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{10}H_{12}O_2$ .

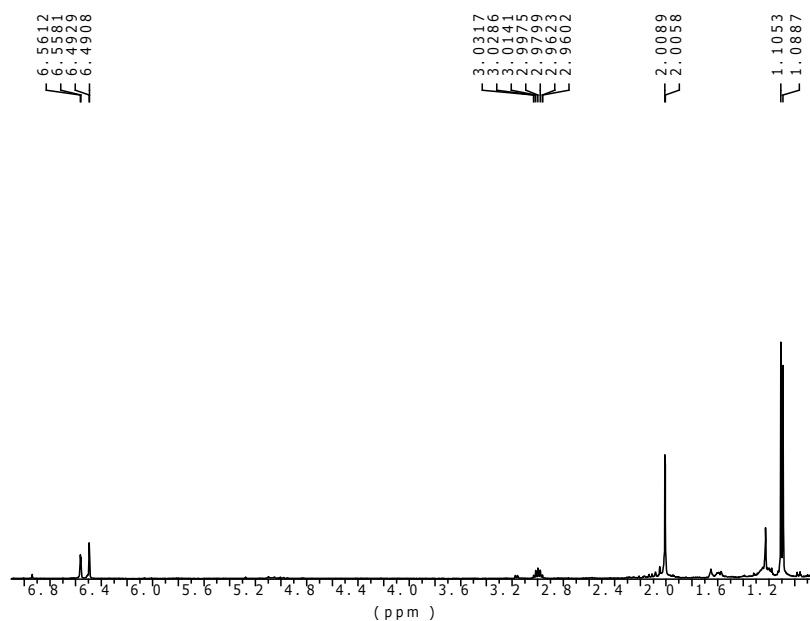
Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **4** (Εικ. 34) εμφάνισε μοριακούς ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  164.

**Εικ. 34.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **4**

Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **4** (Εικ. 35) παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,56 ppm (1,2 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-6, (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,49 ppm (0,8 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-3, (iii) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  2,99 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

μεθίνιο της ισοπροπυλομάδας, (iv) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  2,00 ppm (1,2 Hz), η οποία ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του μεθυλίου Me-7 και (v) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  1,09 ppm (7,0 Hz), η οποία ολοκληρώνει για έξι πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλίων της ισοπροπυλομάδας.



Εικ. 35. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη 4

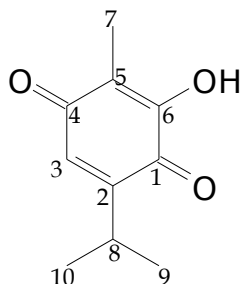
Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη 4 βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για τη θυμοκινόνη (Aldrich 1993).

Ο μεταβολίτης 4 έχει απομονωθεί ως συστατικό αιθερίου ελαίου από πληθώρα ειδών του γένους *Thymus*. Ενδεικτικά αναφέρονται τα εξής είδη: *Th. capitatus* (Jukic et al. 2007), *Th. hyemalis*, *Th. vulgaris* (Jordan et al. 2006), *Th. sipyleus* subsp. *sipyleus* var. *rosulans* (Tepe et al. 2005), *Th. spathulifolius* (Sokmen et al. 2004), *Th. quinquecostotus*, *Th. quinquecostotus* var. *japonica*, *Th. serpyllum* (Oh et al. 2008), *Th. caespititius* (Santos et al. 2005).

Από πειράματα πρόκλησης αρθρίτιδας σε αρουραίους έχει βρεθεί ότι η θυμοκινόνη έχει αντιφλεγμονώδη (Tekeoglu et al. 2006) και ισχυρή αντιοξειδωτική και προοξειδωτική δράση (Badary et al. 2003).

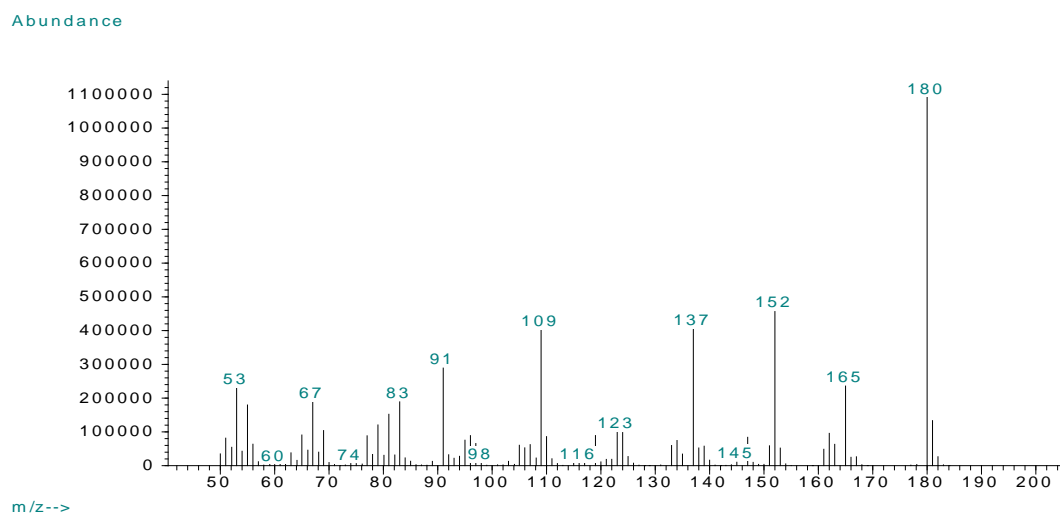
**Μεταβολίτης 5:** 6-Υδροξυ-θυμοκινόνη

Ο μεταβολίτης **5** απομονώθηκε ως κίτρινο κρυσταλλικό υπόλειμμα συνολικής μάζας 21,4 mg και ταυτοποιήθηκε ως 6-υδροξυ-θυμοκινόνη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

**Μεταβολίτης 5**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **5** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{10}H_{12}O_3$ .

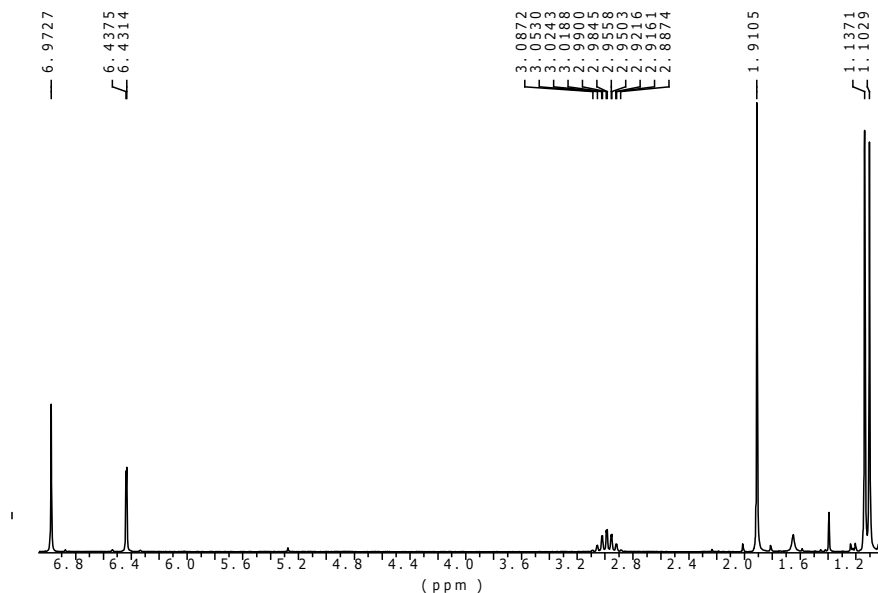
Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **5** (Εικ. 36) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  180.

**Εικ. 36.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **5**

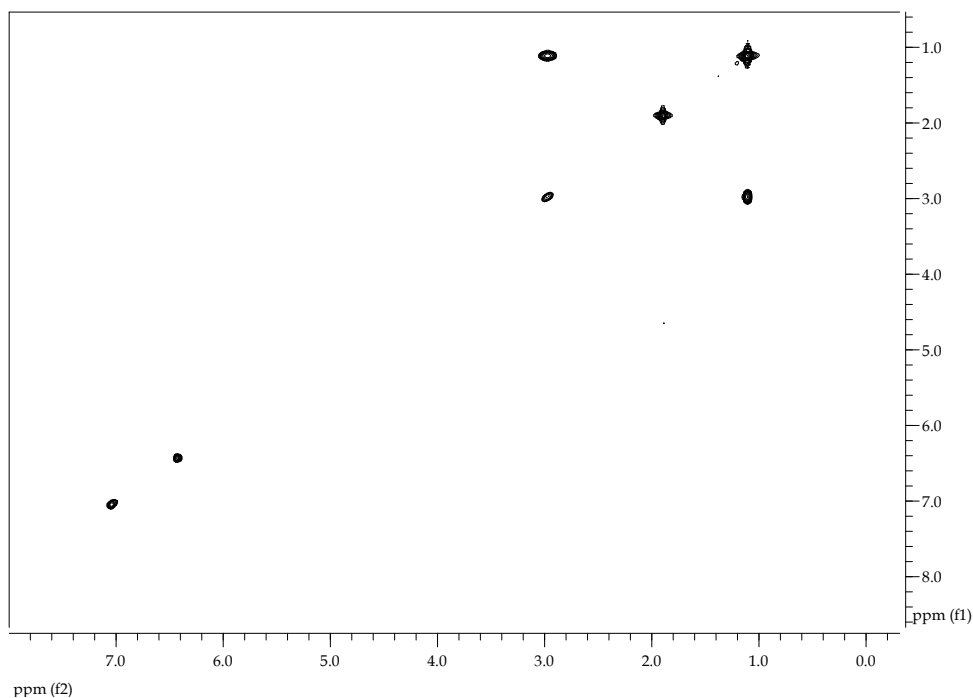
Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **5** (Εικ. 37) παρατηρήθηκαν: (i) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  6,97 ppm, η οποία ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο της υδροξυλομάδας, (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,43 ppm (1,2 Hz), η οποία ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

H-3, (iii) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  2,99 ppm που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο μεθίλιο της ισοπροπυλομάδας, (iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,91 ppm, η οποία ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του μεθυλίου Me-7 και (v) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  1,12 ppm (6,8 Hz), η οποία ολοκληρώνει για έξι πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλίων της ισοπροπυλομάδας.

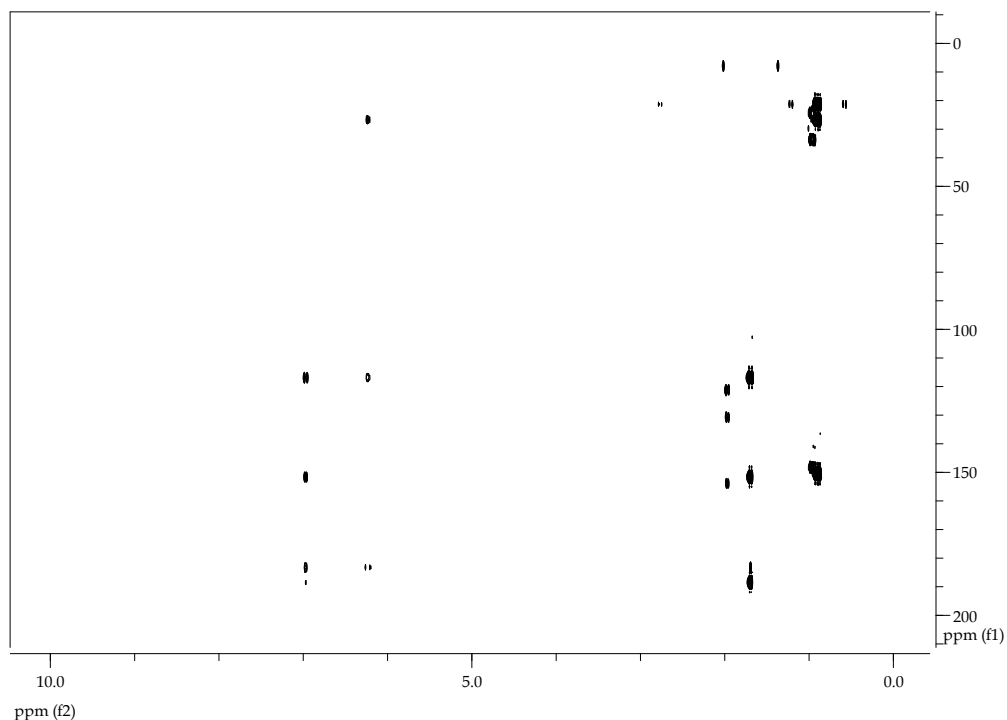


Εικ. 37. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη 5



Εικ. 38. Φάσμα COSY του μεταβολίτη 5





**Εικ. 39.** Φάσμα HMBC του μεταβολίτη 5

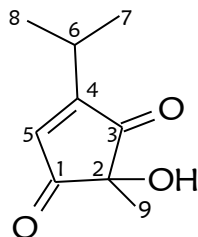
Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη 5 βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για τη 6-υδροξυ-θυμοκινόνη (Horiuchi et al. 1987). Από την μέχρι σήμερα βιβλιογραφία δεν έχει αναφερθεί ο μεταβολίτης αυτός ως φυσικό προϊόν.

**Πιν. 109.**  $^1\text{H}$  (400 MHz) και  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) NMR δεδομένα του μεταβολίτη 5

| #     | $^{13}\text{C}$ | $^1\text{H}$ |
|-------|-----------------|--------------|
| 1     | 188,2           |              |
| 2     | 150,4           |              |
| 3     | 132,3           | 6,43 d (1,2) |
| 4     | 183,2           |              |
| 5     | 116,7           |              |
| 6     | 151,4           |              |
| 7     | 7,8 s           | 1,91 s       |
| 8     | 26,6            | 2,99 m       |
| 9, 10 | 21,2 d          | 1,12 d (6,8) |

**Μεταβολίτης 6:** Θυμοκαντιλικίνη

Ο μεταβολίτης **6** απομονώθηκε ως υποκίτρινο υπόλειμμα συνολικής μάζας 14,9 mg.

Μεταβολίτης **6**

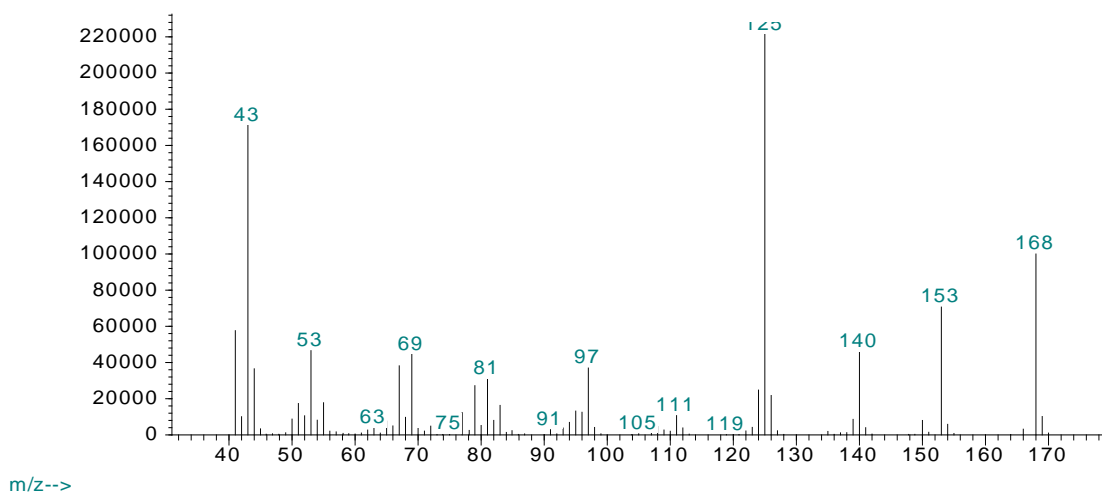
$[\alpha]_D +20^\circ$  (*c* 1,5, CHCl<sub>3</sub>)

UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$  247 nm

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **6** οδήγησε στον μοριακό τύπο C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>.

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **6** (Εικ. 40) εμφάνισε μοριακό ιόν [M]<sup>+</sup> σε *m/z* 168.

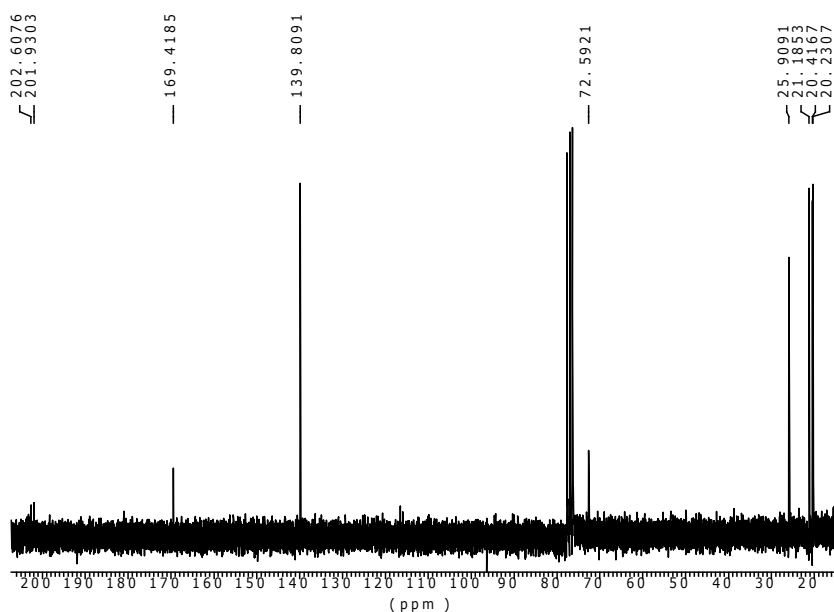
Abundance

**Εικ. 40.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **6**

Η έντονη ταινία απορρόφησης στα 1646 cm<sup>-1</sup> στο φάσμα υπερόθρου υπέδειξε ότι υπήρχαν άτομα οξυγόνου που βρίσκονταν στο μόριο με τη μορφή καρβονυλίου,

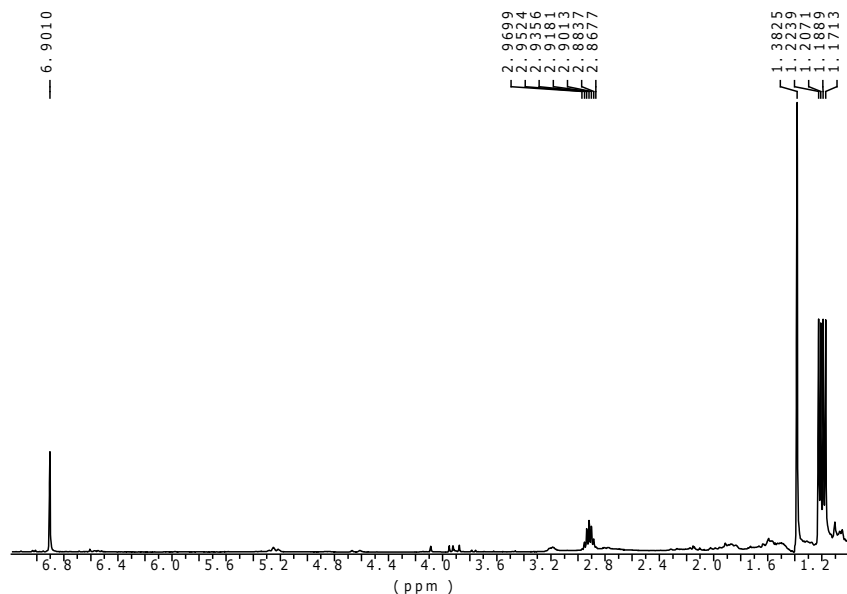
ενώ οι απορροφήσεις σε  $\nu_{\max}$  3439  $\text{cm}^{-1}$  υποδήλωναν την παρουσία υδροξυλίου στο μόριο.

Στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **6** (Εικ. 41) εμφανίσθηκαν εννέα κορυφές. Μεταξύ αυτών παρατηρήθηκαν δύο τεταρτοταγή καρβονυλικά άτομα άνθρακα σε  $\delta$  202,6 και 201,9 ppm, χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις για την παρουσία κετονομάδων στο μόριο, καθώς και δύο ολεφινικοί άνθρακες σε  $\delta$  169,4 και 139,8 ppm, εκ των οποίων ένας ήταν τεταρτοταγής, όπως ήταν εμφανές από τη σχετική ένταση της κορυφής του.



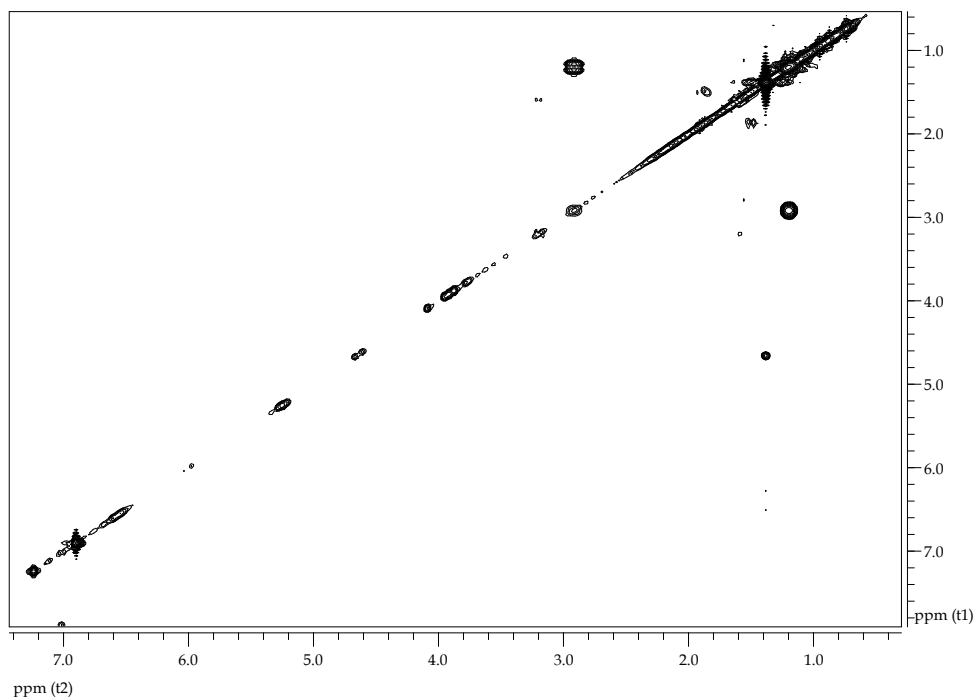
Εικ. 41. Φάσμα  $^{13}\text{C}$  του μεταβολίτη **6**

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **6** (Εικ. 42) παρατηρήθηκαν: (i) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  6,90 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο ολεφινικό πρωτόνιο H-5, (ii) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  2,92 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο μεθίλιο της ισοπροπυλομάδας, (iii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,38 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο μεθύλιο Me-9, (iv) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  1,22 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του μεθυλίου Me-7 (6,7 Hz) και (v) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  1,18 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του μεθυλίου Me-8 (7,0 Hz).

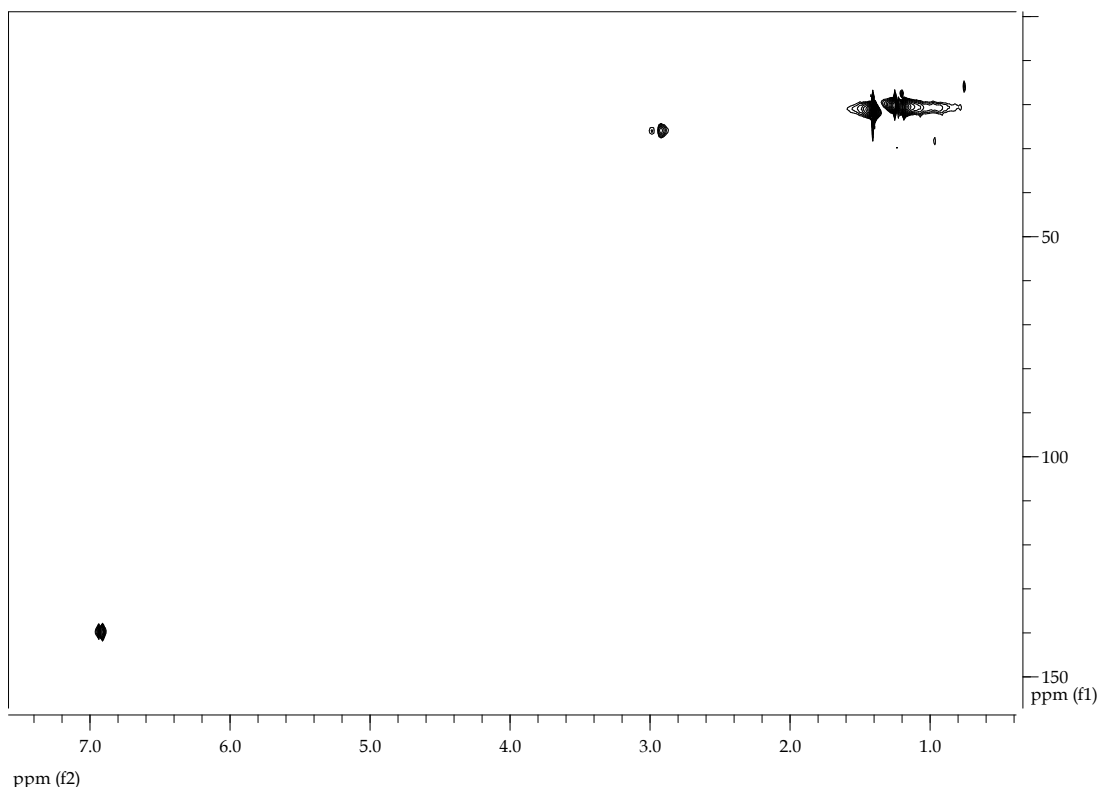


Εικ. 42. Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του μεταβολίτη 6

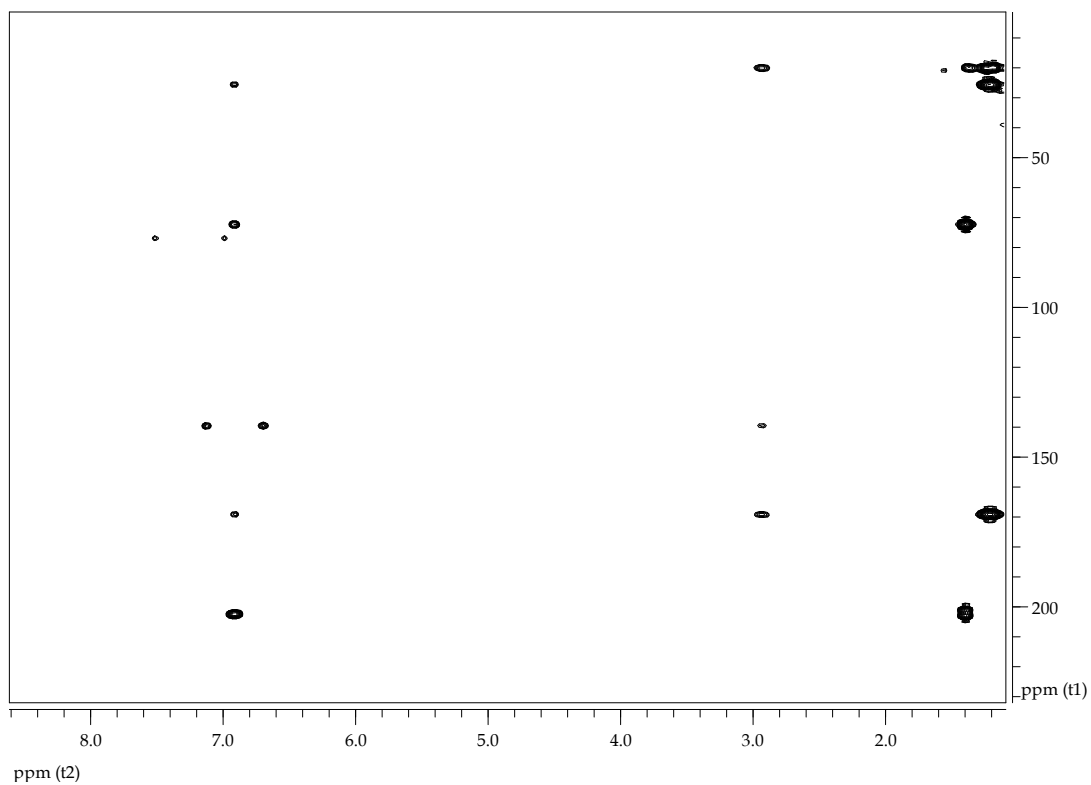
Οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονιωμένων ανθράκων και των πρωτονίων τους αποδόθηκαν με τη βοήθεια των διδιάστατων πειραμάτων COSY και HSQC (Εικ. 43 και Εικ. 44), ενώ με τη βοήθεια των συσχετίσεων που παρατηρήθηκαν στο ετεροπορηνικό φάσμα HMBC (Εικ. 45) προσδιορίστηκε πλήρως η θέση των ατόμων στο μόριο.



Εικ. 43. Φάσμα COSY του μεταβολίτη 6

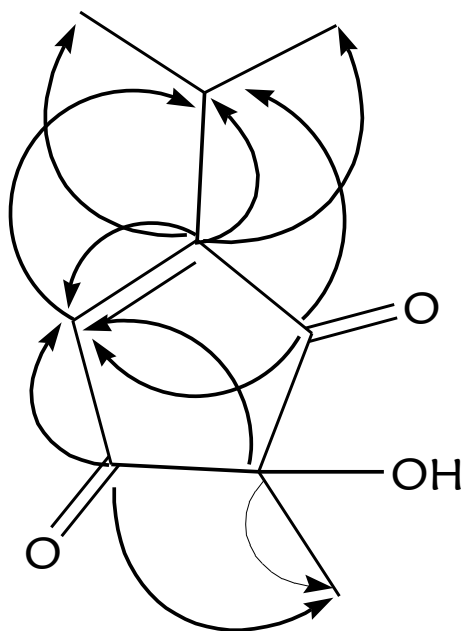


Εικ. 44. Φάσμα HSQC του μεταβολίτη 6



Εικ. 45. Φάσμα HMBC του μεταβολίτη 6

Οι ετεροπυρηνικές συζεύξεις των ανθράκων C-1 και C-2 με τα πρωτόνια H-5 και H<sub>3</sub>-9, του άνθρακα C-3 με το H-5 και το H-6, του άνθρακα C-5 με το πρωτόνιο H-6 ολοκλήρωσαν τον πενταμελή δακτύλιο. Οι ομοπυρηνικές συζεύξεις των πρωτονίων H-6 και H<sub>3</sub>-7 και H-6 και H<sub>3</sub>-8, που παρατηρούνται στο φάσμα COSY, αποδεικνύουν την παρουσία της ισοπροπυλομάδας. Οι ετεροπυρηνικές συζεύξεις του άνθρακα C-4 με τα πρωτόνια H-5, H-6, H<sub>3</sub>-7 και H<sub>3</sub>-8 καθορίζουν τη θέση της ισοπροπυλομάδας στον άνθρακα C-4 (Εικ. 46).



Εικ. 46. Χαρακτηριστικές συσχετίσεις HMBC για τον μεταβολίτη 6

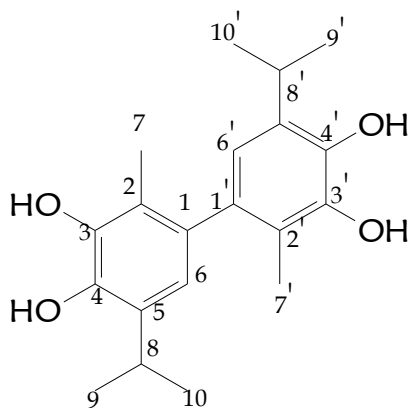
Σύγκριση των φασματοσκοπικών δεδομένων του μεταβολίτη 6 με αυτά της βιβλιογραφίας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για νέο φυσικό προϊόν.

**Πιν. 110** .  $^1\text{H}$  (400 MHz) και  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) NMR δεδομένα του μεταβολίτη **6**

|    | $^{13}\text{C}$ | $^1\text{H}$ | HMBC       | COSY |
|----|-----------------|--------------|------------|------|
| 1. | 202,6 q         |              | 5, 9       |      |
| 2. | 72,6 q          |              | 5, 9       |      |
| 3. | 201,9 q         |              | 5, 6       |      |
| 4. | 169,4 q         |              | 5, 6, 7, 8 |      |
| 5. | 139,8 t         | 6,9 s        | 6          |      |
| 6. | 25,9 t          | 2,92 m       | 5, 7, 8    | 7, 8 |
| 7. | 20,2 s          | 1,22 d (6,7) | 6, 8       | 6    |
| 8. | 20,4 s          | 1,18 d (7,0) | 6, 7       | 6    |
| 9. | 21,2 s          | 1,38 s       |            |      |

**Μεταβολίτης 7:** 3,4,3',4'-Τετρα-υδροξύ-5,5'-δι-ισοπροπυλο-2,2'διμεθυλοδιφαινόλιο

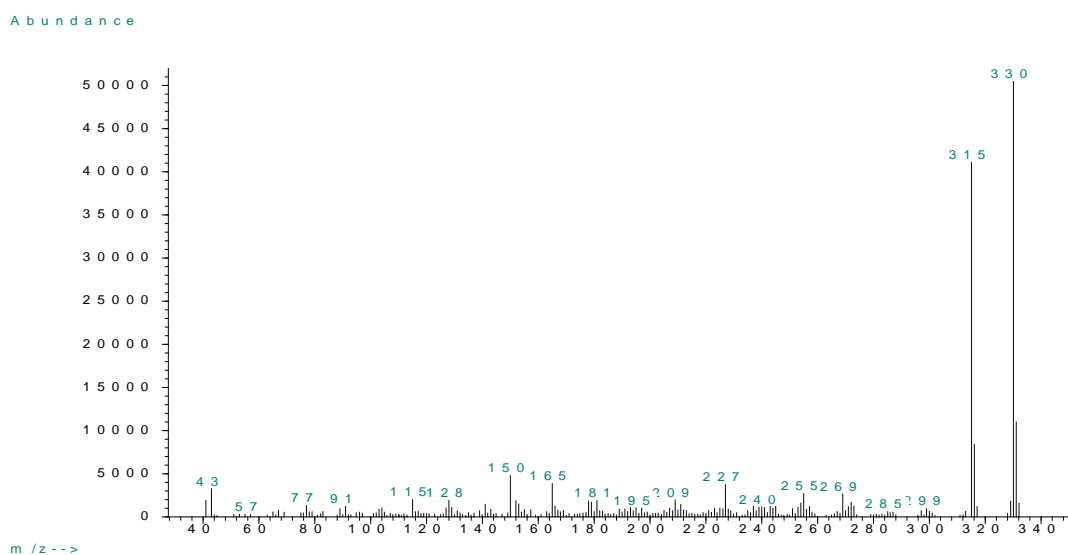
Ο μεταβολίτης 7 απομονώθηκε ως καφέ υπόλειμμα συνολικής μάζας 110,1 mg και ταυτοποιήθηκε ως 3,4,3',4'-τετρα-υδροξύ-5,5'-δι-ισοπροπυλο-2,2'διμεθυλοδιφαινόλιο κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.



Μεταβολίτης 7

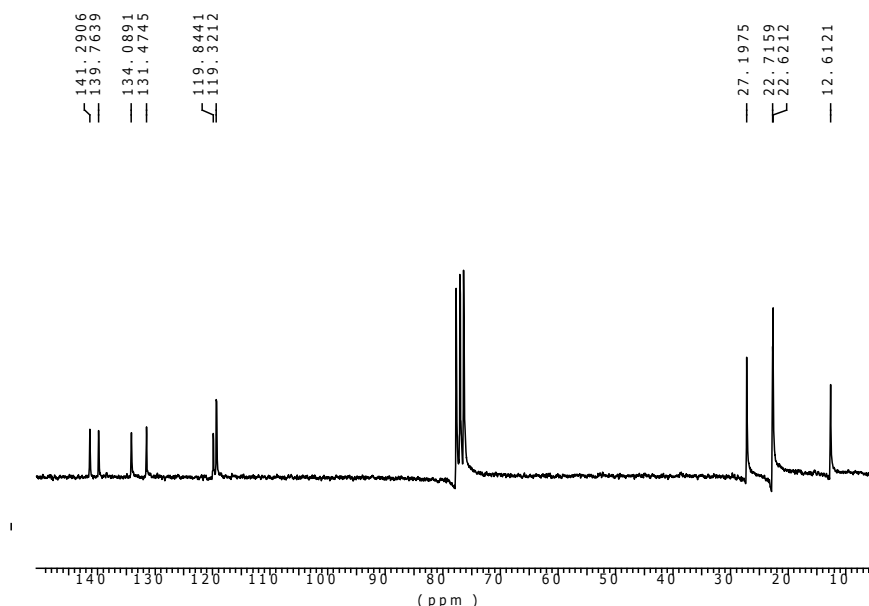
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη 7 οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{20}H_{26}O_4$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη 7 (Εικ. 47) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  330.

**Εικ. 47.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη 7

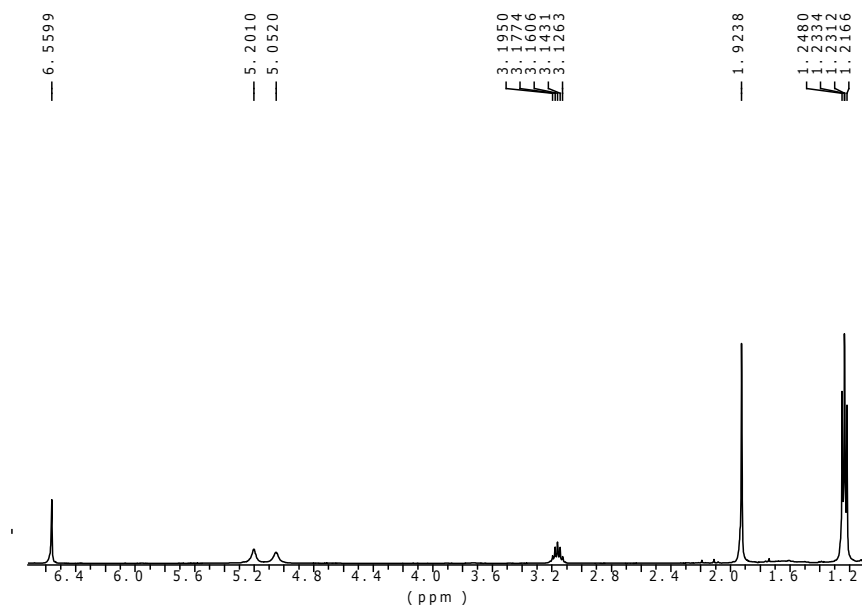


Στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **7** (Εικ. 48) παρατηρήθηκαν 10 κορυφές. Λαμβάνοντας υπόψη το μοριακό βάρος της ουσίας και τον αριθμό ανθράκων διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για ένα διμερές.



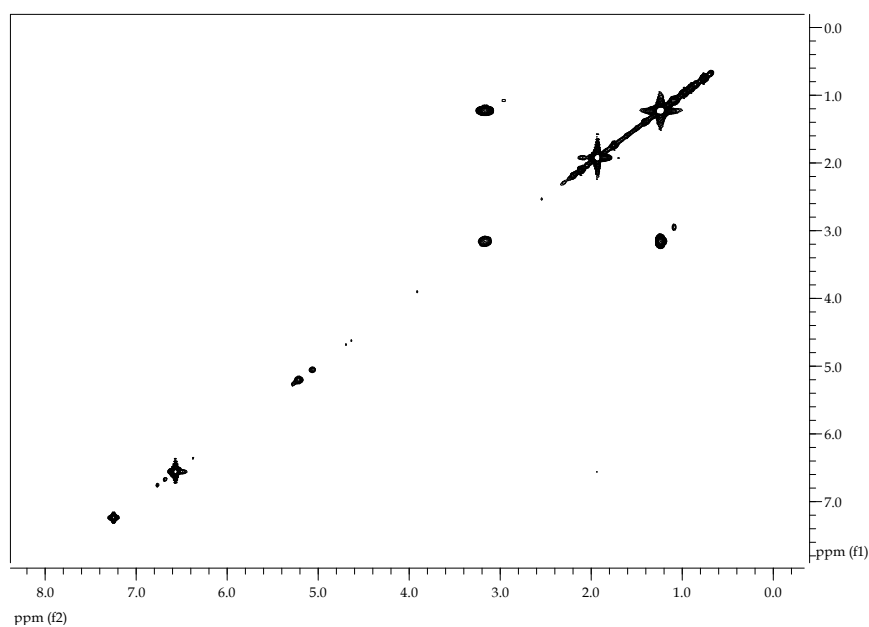
**Εικ. 48.** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του μεταβολίτη **7**

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **7** (Εικ. 49) παρατηρήθηκαν: (i) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  6,56 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα ολεφινικά πρωτόνια H-6 και H-6', (ii) δύο ευρείες απλές κορυφές σε  $\delta$  5,20 και 5,05 ppm, οι οποίες ολοκλήρωναν για δύο πρωτόνια η κάθε μία και αντιστοιχούσαν στα πρωτόνια των υδροξυλομάδων, (iii) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  3,16 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυνίων H-8 και στο H-8', (iv) δύο διπλές κορυφές σε  $\delta$  1,24 ppm και 1,23 ppm (6,7 Hz), οι οποίες ολοκλήρωναν για έξι πρωτόνια η κάθε μία και αντιστοιχούσαν στα πρωτόνια των μεθυλίων των ισοπροπυλομάδων, (v) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,92 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των αρωματικών των μεθυλίων.

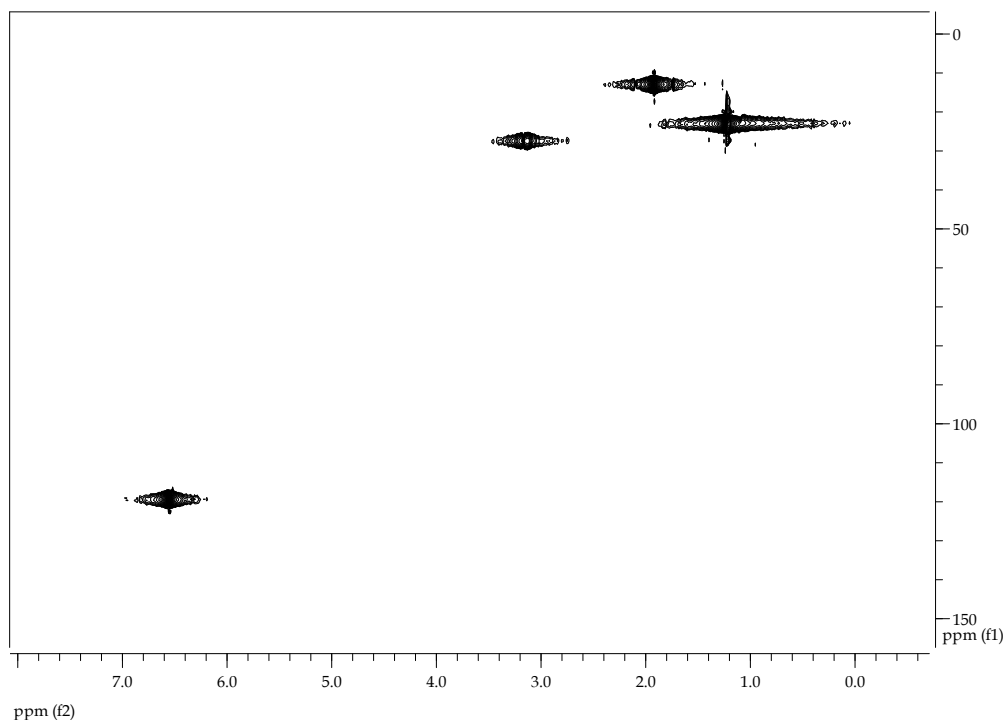


Εικ. 49. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη 7

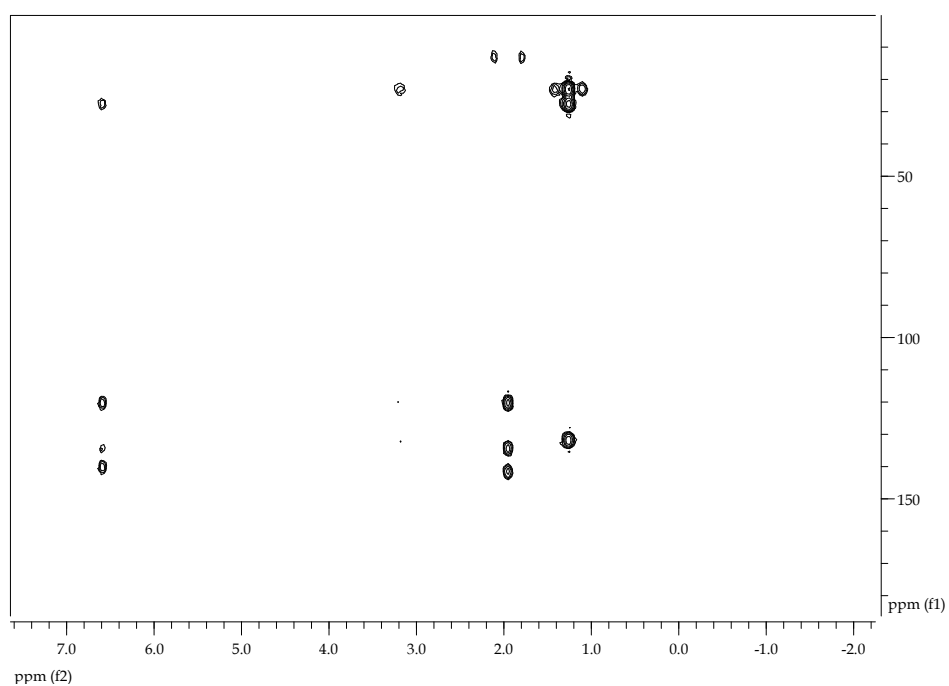
Η διοδιάστατη δομή του μεταβολίτη 7 αποδόθηκε με τη βοήθεια των φασμάτων COSY, HSQC και HMBC (Εικ. 50-Εικ. 52)-(Πιν. 111).



Εικ. 50. Φάσμα COSY του μεταβολίτη 7



Εικ. 51. Φάσμα HSQC του μεταβολίτη 7



Εικ. 52. Φάσμα HMBC του μεταβολίτη 7

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη 7 βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για το 3,4,3',4'-τετρα-υδρόξυ-5,5'-δι-ισοπροπυλο-2,2'διμεθυλοδιφαινυλίου (Miyura et al. 1989).

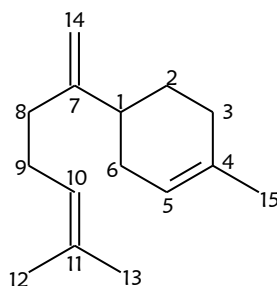
Ο μεταβολίτης αυτός έχει απομονωθεί επίσης από το φυτό *Thymus vulgaris* (Fecka et al 2008, Miura et al. 1989, Haraguchi et al. 1996).

**Πιν. 111.**  $^1\text{H}$  (400 MHz) και  $^{13}\text{C}$  (200 MHz) NMR δεδομένα του μεταβολίτη 7

|         | $^{13}\text{C}$ | $^1\text{H}$ |
|---------|-----------------|--------------|
| 1, 1'   | 134,1           |              |
| 2, 2'   | 119,8           |              |
| 3, 3'   | 139,8           | 5,05 br s    |
| 4, 4'   | 141,3           | 5,20 br s    |
| 5, 5'   | 131,5           |              |
| 6, 6'   | 119,3           | 6,56 s       |
| 7, 7'   | 12,6            | 1,92 s       |
| 8, 8'   | 27,2            | 3,16 m       |
| 9, 9'   | 22,6            | 1,23 d (6,7) |
| 10, 10' | 22,7            | 1,24 d (6,7) |

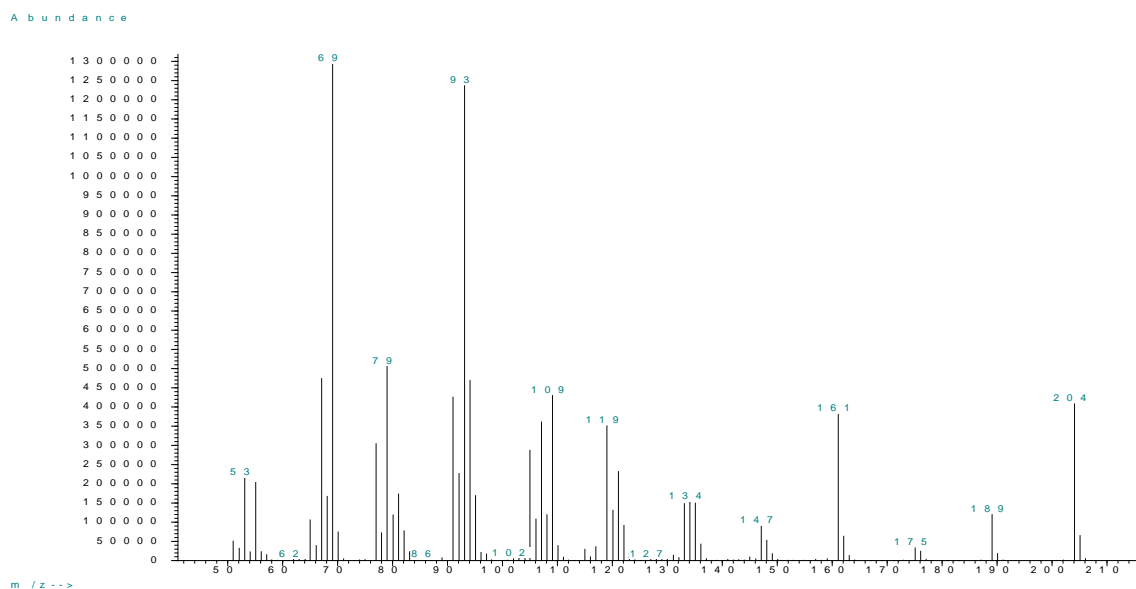
**Μεταβολίτης 8: β-Μπιζαμπολένιο**

Ο μεταβολίτης **8** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα συνολικής μάζας 4,2 mg και ταυτοποιήθηκε ως β-μπιζαμπολένιο κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

**Μεταβολίτης 8**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **8** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{15}H_{24}$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **8** (Εικ. 53) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  204.

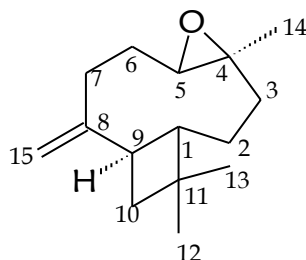
**Εικ. 53. Φάσμα μάζας του μεταβολίτη 8**

Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **8** (Εικ. 54) παρατηρήθηκαν: (i) μία ευρεία απλή κορυφή σε  $\delta$  5,39 ppm που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-5, (ii) μία ευρεία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  5,11 ppm που



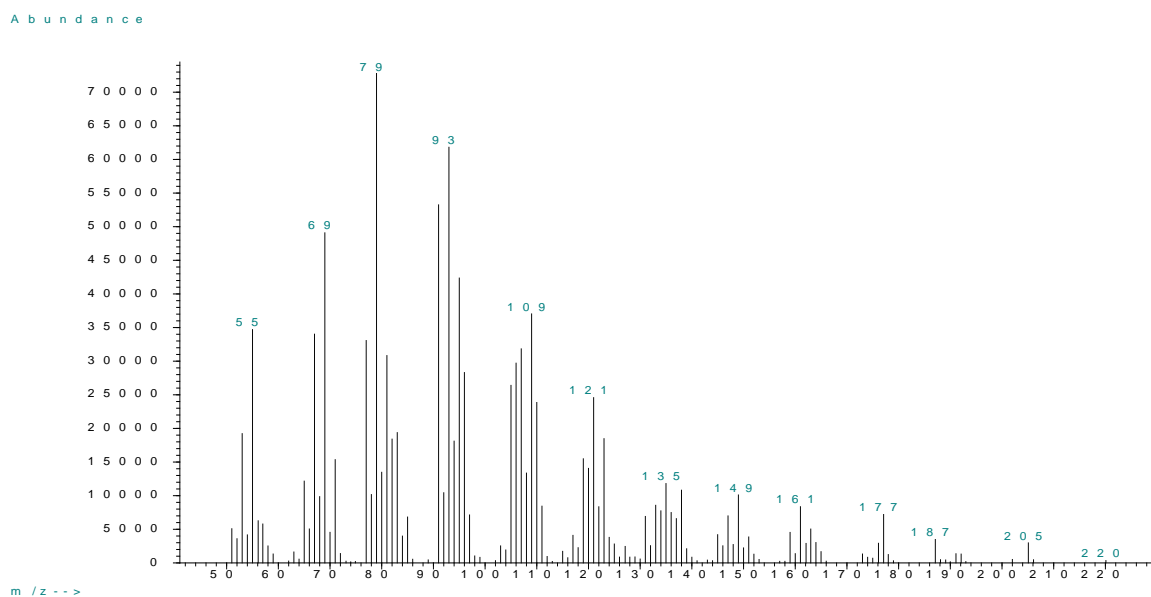
**Μεταβολίτης 9:** Οξείδιο του καρυοφυλλενίου

Ο μεταβολίτης **9** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα συνολικής μάζας 1,5 mg και ταυτοποιήθηκε ως το οξείδιο του καρυοφυλλενίου κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **9**

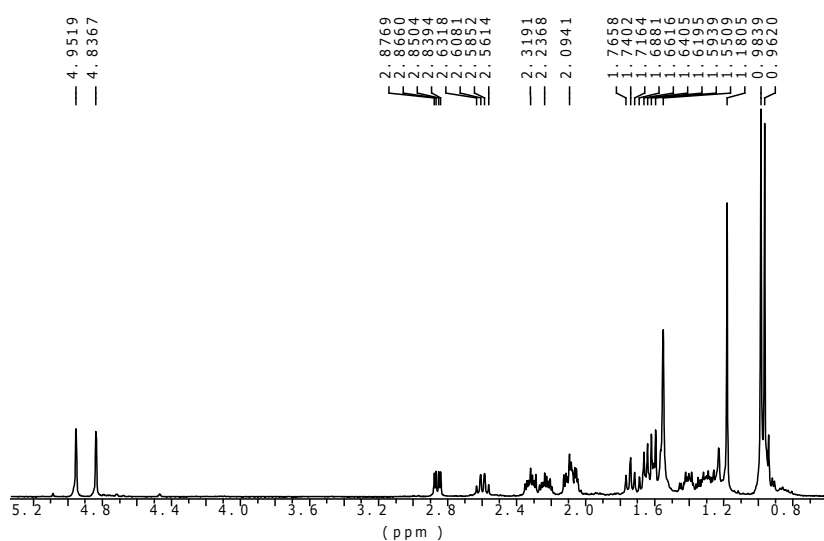
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **9** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{15}H_{24}O$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **9** (Εικ. 55) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  220.

**Εικ. 55.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **9**

Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **9** (Εικ. 56) παρατηρήθηκαν: (i) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  4,95 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο H-15 $\beta$ , (ii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  4,85 ppm,

η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο H-15α, (iii) μία διπλή διπλών κορυφή σε  $\delta$  2,85 ppm (10,6, 4,4 Hz), που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-5, (iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,18 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο μεθύλιο Me-14, (v) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  0,98 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο μεθύλιο Me-13, (vi) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  0,96 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο μεθύλιο Me-12.



Εικ. 56. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **9**

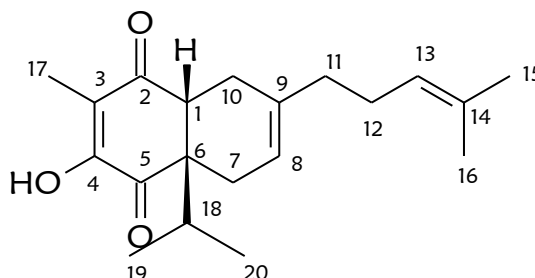
Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **9** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για το οξύδιο του καρνοφylleniού (De Oliveria Chaves & De Oliveria Santos 2002).

Ο μεταβολίτης **9** έχει απομονωθεί επίσης ως συστατικό αιθερίων ελαίων από πολλά είδη του γένους *Thymus*. Ενδεικτικά αναφέρονται τα παρακάτω είδη: *Thymus vulgaris*, *Th. hyemalis* (Jordan et al. 2006), *Th. daenensis* subsp. *daenensis* και *Th. kotschyanus* (Nickavar et al. 2005), *Th. samius*, *Th. atticus*, *Th. parnassicus* (Tzakou & Constantinidis 2005), *Th. caramanicus* (Nejad Ebrahimi et al. 2008).



**Μεταβολίτης 10:** Θυμοπρενόνη

Ο μεταβολίτης **10** απομονώθηκε ως λευκό υπόλειμμα συνολικής μάζας 6,1 mg και ταυτοποιήθηκε κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

**Μεταβολίτης 10**

$[\alpha]_D +1,48$  (*c* 2,7, CHCl<sub>3</sub>)

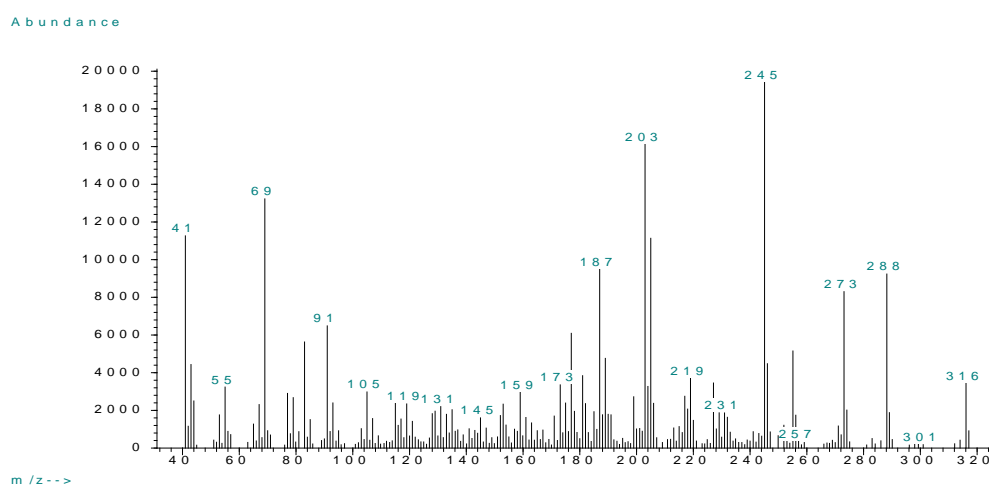
UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$  287 nm

HR-ESIMS 317.2099

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **10** οδήγησε στον μοριακό τύπο C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>.

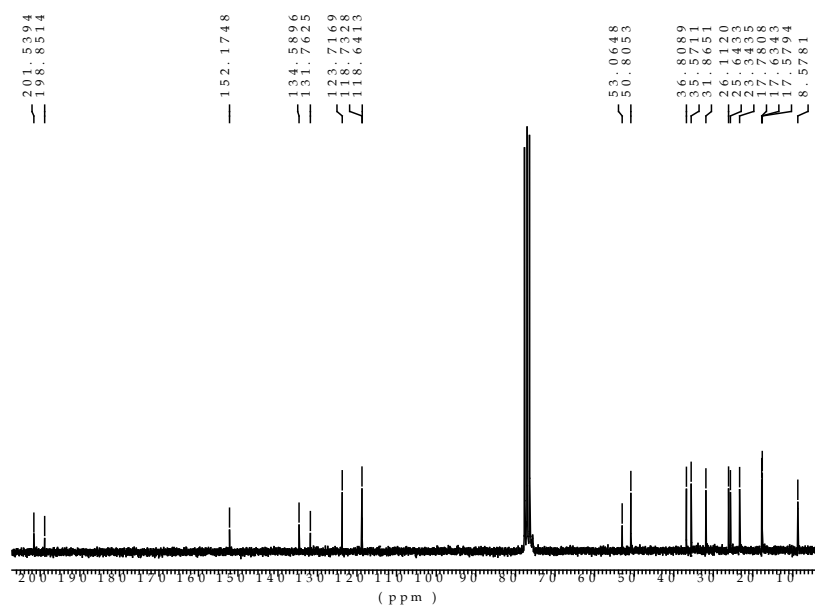
Η έντονη ταινία απορρόφησης στους 1664 cm<sup>-1</sup> στο φάσμα υπερόθρου υπέδειξε ότι άτομα οξυγόνου βρίσκονταν στο μόριο με τη μορφή καρβονυλίου, ενώ η απορρόφηση σε  $\nu_{\max}$  3247 cm<sup>-1</sup> υποδηλώνει την παρουσία υδροξυλικής ομάδας στο μόριο.

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **10** εμφάνισε μοριακό ιόν [M]<sup>+</sup> σε *m/z* 316.



**Εικ. 57.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **10**

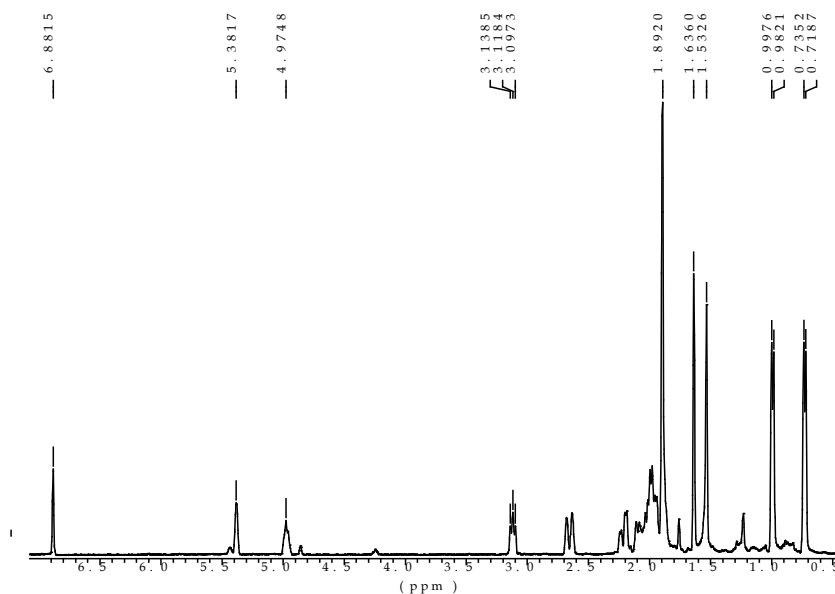
Στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **10** εμφανίστηκαν 20 κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούσαν σε πέντε πρωτοταγή, τέσσερα δευτεροταγή, τέσσερα τριτοταγή και επτά τεταρτοταγή άτομα άνθρακα. Μεταξύ αυτών παρατηρήθηκαν δύο τεταρτοταγή, καρβονυλικά άτομα άνθρακα σε  $\delta$  198,8 και 201,5 ppm, χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις για την παρουσία κετονομάδας στο μόριο, καθώς και έξι ολεφινικών ατόμων άνθρακα σε  $\delta$  152,2, 134,6, 131,8, 123,7, 118,7 και 118,6 ppm, εκ' των οποίων τα τέσσερα ήταν τεταρτοταγή ( $\delta$  152,2, 134,6, 131,8 και 118,6 ppm) και τα δύο τριτοταγή ( $\delta$  118,7 and 123,7).



Εικ. 58. Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του μεταβολίτη **10**

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **10** παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  0,73 ppm (6,95 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  0,99 ppm (6,58 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (iii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,53 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,64 ppm που ολοκλήρωνε τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (v) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,89 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (vi) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  3,12 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα μεθίνιο, (vii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  4,97 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα μεθίνιο, (viii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  5,38 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο

και αντιστοιχούσε σε ένα μεθίλιο, (ix) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  6,89 ppm που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο της υδροξυομάδας.



**Εικ. 59.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **10**

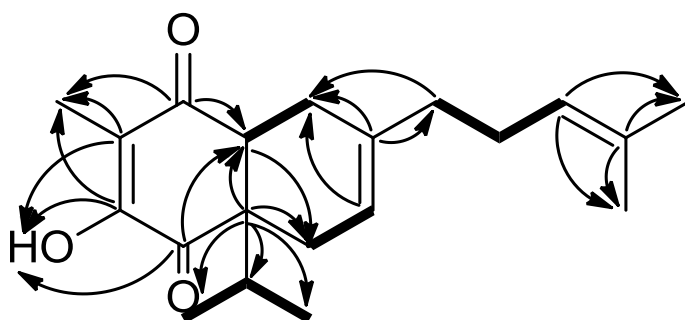
Λαμβάνοντας υπόψη τους τρεις διπλούς δεσμούς και τα δύο καρβονύλια, τα οποία αντιστοιχούν σε πέντε από τους επτά βαθμούς ακορεστότητας του μεταβολίτη, το υπό εξέταση μόριο έπρεπε να είναι δικυκλικό.

Η διοδιάστατη χημική δομή του μεταβολίτη **10** αποδόθηκε με τη βοήθεια των φασμάτων HMBC, HSQC και COSY (Εικ. 61-Εικ. 63) - (Πιν. 112).

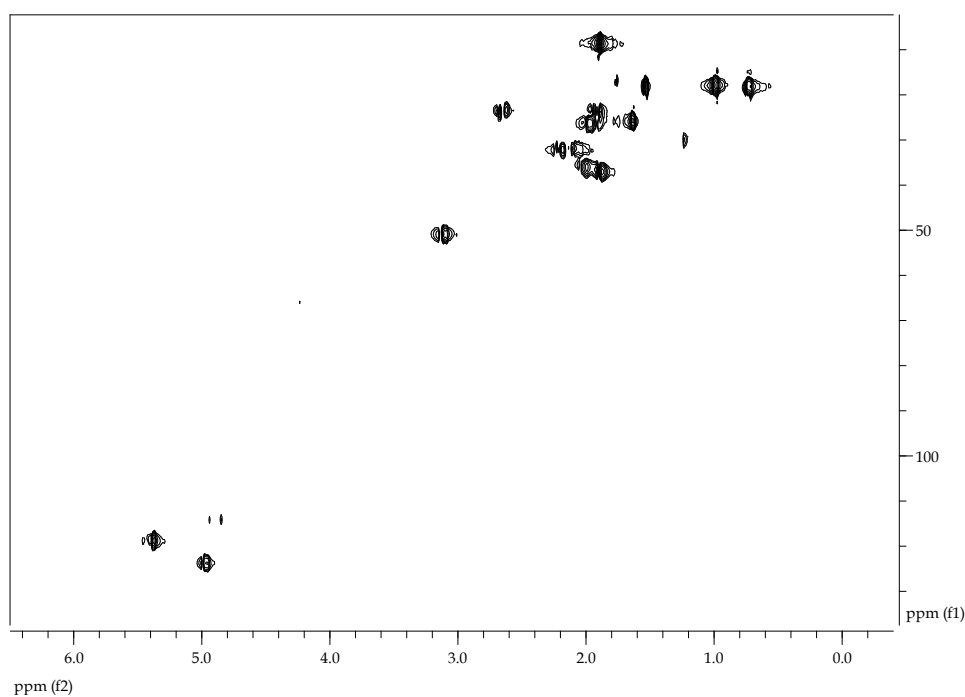
Οι ετεροπυρηνικές συζεύξεις των ανθράκων C-2, C-3 και C-4 με τα πρωτόνια του μεθυλίου H<sub>3</sub>-17, του άνθρακα C-5 με το υδροξύλιο στη θέση 4 και των ανθράκων C-2, C-5 και C-6 με το πρωτόνιο H-1 που παρατηρούνται στο φάσμα HMBC επιβεβαιώνουν τη δομή των έξι πρώτων ατόμων άνθρακα του πρώτου δακτυλίου. Οι ετεροπυρηνικές συζεύξεις του άνθρακα C-6 με τα πρωτόνια H-18, H<sub>3</sub>-19 και H<sub>3</sub>-20 καθώς και οι ομοπυρηνικές συζεύξεις των πρωτονίων H-18 και H<sub>3</sub>-19 και H-18 και H<sub>3</sub>-20 αποδεικνύουν την παρουσία της ισοπροπυλομάδας και την τοποθετούν στον άνθρακα C-6. Επιπλέον οι ομοπυρηνικές συζεύξεις των πρωτονίων H-1 και H<sub>2</sub>-10 και H<sub>2</sub>-7 και H-8 σε συνδυασμό με τις ετεροπυρηνικές συζεύξεις των ανθράκων C-1 και C-6 με το πρωτόνιο H<sub>2</sub>-7 και των ανθράκων C-8 και C-9 με το πρωτόνιο H<sub>2</sub>-10 επιβεβαιώνει το δεύτερο δακτύλιο. Οι ομοπυρηνικές συζεύξεις των πρωτονίων H<sub>2</sub>-11 και H<sub>2</sub>-12 και H<sub>2</sub>-12 και H<sub>2</sub>-13 που παρατηρούνται στο φάσμα COSY σε συνδυασμό με τις

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

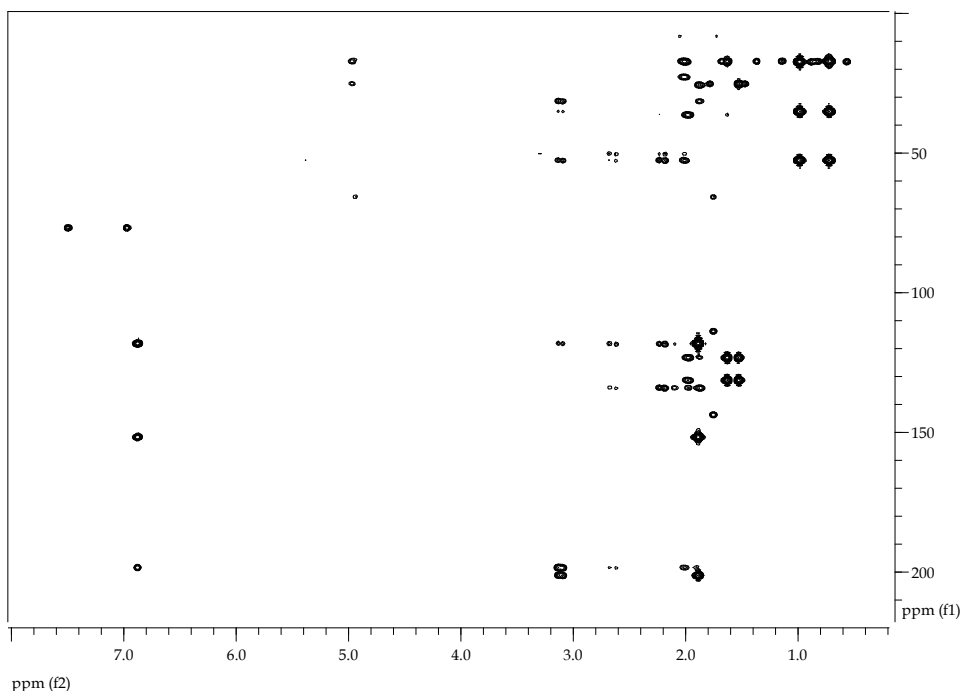
ετεροπυρηνικές συζεύξεις των ανθράκων C-13 και C-14 με το πρωτόνιο H<sub>3</sub>-16 υποδηλώνουν την παρουσία πλευρικής αλυσίδας ενώ οι ετροπυρηνικές συσχετίσεις του άνθρακα C-9 με τα πρωτόνια H<sub>2</sub>-11 και του άνθρακα C-11 με τα πρωτόνια H<sub>2</sub>-10 υποδεικνύουν τη θέση της στον άνθρακα C-9. Επιπρόσθετα, οι συζεύξεις που προκύπτουν από το φάσμα NOESY των πρωτονίων H-1/H-10β, H-7α/H-8, H-7α/H<sub>3</sub>-20, H-7β/H-8, H-7β/H<sub>3</sub>-19, H-8/H<sub>2</sub>-11 και H-10β/H<sub>2</sub>-11 παρείχαν επιβεβαίωση για την τοποθέτηση της πλευρικής αλυσίδας στον άνθρακα C-9 (Εικ. 60).



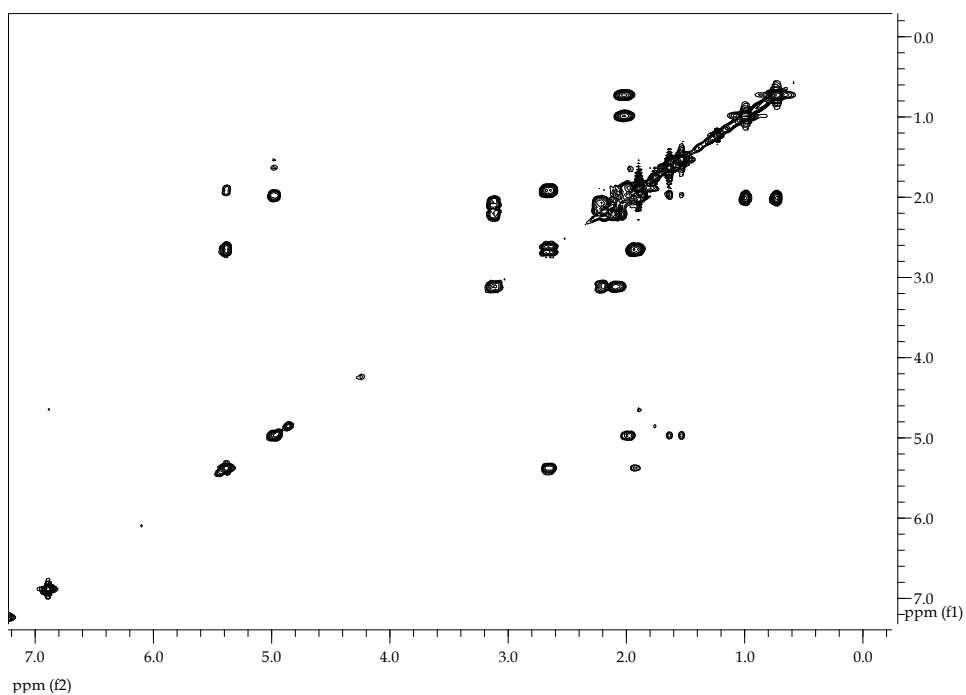
**Εικ. 60.** Συζεύξεις COSY και χαρακτηριστικές συσχετίσεις HMBC για τον μεταβολίτη 10



**Εικ. 61.** Φάσμα HSQC του μεταβολίτη 10

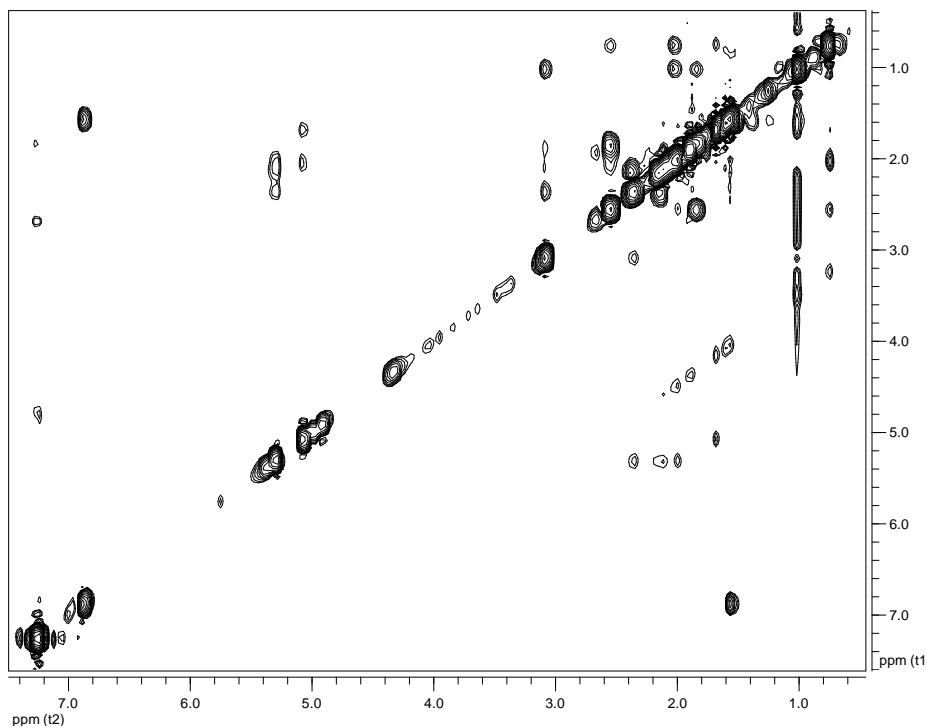


Εικ. 62. Φάσμα HMBC του μεταβολίτη 10

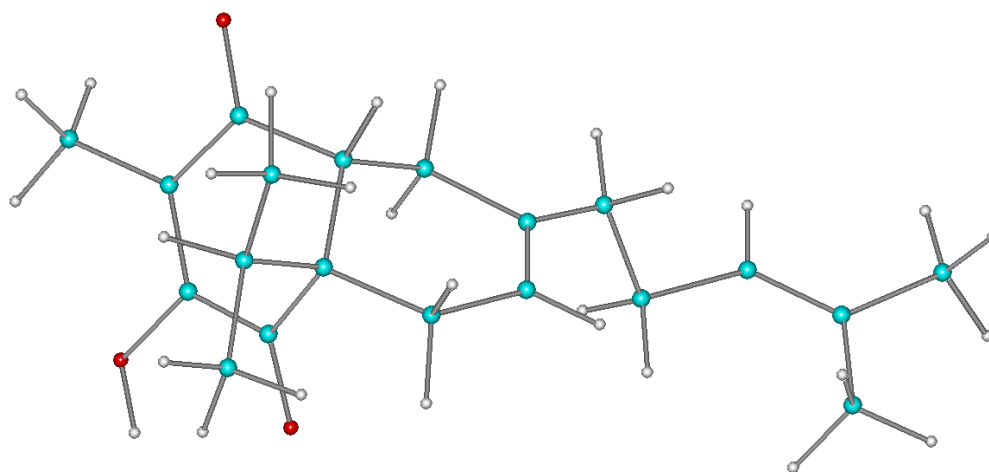


Εικ. 63. Φάσμα COSY του μεταβολίτη 10

Η αλληλεπίδραση των πρωτονίων H-1/H<sub>3</sub>-19 που παρατηρήθηκε στο φάσμα NOESY υποδεικνύει τη συμπίκνωση των δύο δακτυλίων ως *cis* και τη σχετική στεreoχημεία του μεταβολίτη **11** στους άνθρακες C-1 και C-6 ως 1R\*, 6R\* (Εικ. 65).



Εικ. 64. Φάσμα NOESY του μεταβολίτη **10**



Εικ. 65. Στεreoχημική διαμόρφωση του μεταβολίτη **10**

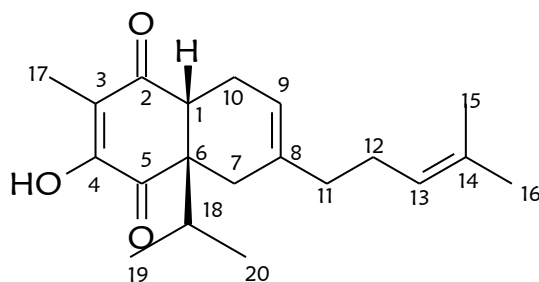
Σύγκριση των φασματοσκοπικών δεδομένων του μεταβολίτη **10** με αυτά της βιβλιογραφίας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για νέο φυσικό προϊόν με πρωτότυπο ανθρακικό σκελετό.

**Πιν. 112.**  $^1\text{H}$  (400 MHz) και  $^{13}\text{C}$  (200 MHz) NMR δεδομένα του μεταβολίτη **10**

|     | $^{13}\text{C}$ | $^1\text{H}$                      | HMBC                 | COSY     |
|-----|-----------------|-----------------------------------|----------------------|----------|
| 1.  | 50,8            | 3,12 dd (10,2, 6,8)               | 7                    | 10α, 10β |
| 2.  | 201,5           |                                   | 1, 17                |          |
| 3.  | 118,6           |                                   | 17, OH               |          |
| 4.  | 152,2           |                                   | 17, OH               |          |
| 5.  | 198,8           |                                   | 1, 7, OH             |          |
| 6.  | 53,1            |                                   | 1, 7, 10, 18, 19, 20 |          |
| 7.  | 23,3            | α 2,66 dd (17,6 4,0)<br>β 1,93 m  | 8, 18                | 8        |
| 8.  | 118,7           | 5,38 br s                         | 7, 10                | 7α, 7β   |
| 9.  | 134,6           |                                   | 10, 11               |          |
| 10. | 31,9            | α 2,08 m<br>β 2,22 dd (18,0, 6,5) | 1, 8, 11             | 1        |
| 11. | 36,8            | 1,89 m                            | 12                   | 12       |
| 12. | 26,1            | 1,99 m                            | 11, 13               | 11, 13   |
| 13. | 123,7           | 4,97 br t (6,9)                   | 12, 15, 16           | 12       |
| 14. | 131,8           |                                   | 12, 15, 16           |          |
| 15. | 17,6            | 1,53 s                            | 13, 16               |          |
| 16. | 25,6            | 1,64 s                            | 13, 15               |          |
| 17. | 8,6             | 1,89 s                            |                      |          |
| 18. | 35,6            | 2,01 m                            | 1, 19, 20            | 19, 20   |
| 19. | 17,8            | 0,99 d (6,9)                      | 20                   | 18       |
| 20. | 17,8            | 0,73 d (6,9)                      | 19                   | 18       |
| OH  |                 | 6,88 br s                         |                      |          |

**Μεταβολίτης 11:** Ισοθυμοπρενόνη

Ο μεταβολίτης **11** απομονώθηκε ως λευκό υπόλειμμα συνολικής μάζας 3,1 mg και ταυτοποιήθηκε κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

**Μεταβολίτης 11**

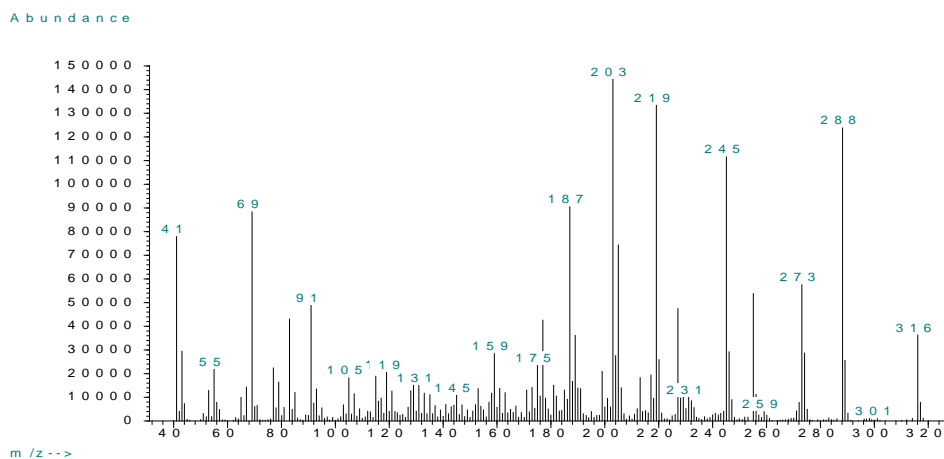
$[\alpha]_D +1,54$  ( $c$  0,13  $\text{CHCl}_3$ )

UV ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  287 nm

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **11** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$ .

Η έντονη ταινία απορρόφησης στους  $1654\text{ cm}^{-1}$  στο φάσμα υπερόθρου υπέδειξε ότι άτομα οξυγόνου βρίσκονταν στο μόριο με τη μορφή καρβονυλίου, ενώ η απορρόφηση σε  $\nu_{\text{max}}$   $3479\text{ cm}^{-1}$  υποδηλώνει την παρουσία υδροξυλίων στο μόριο.

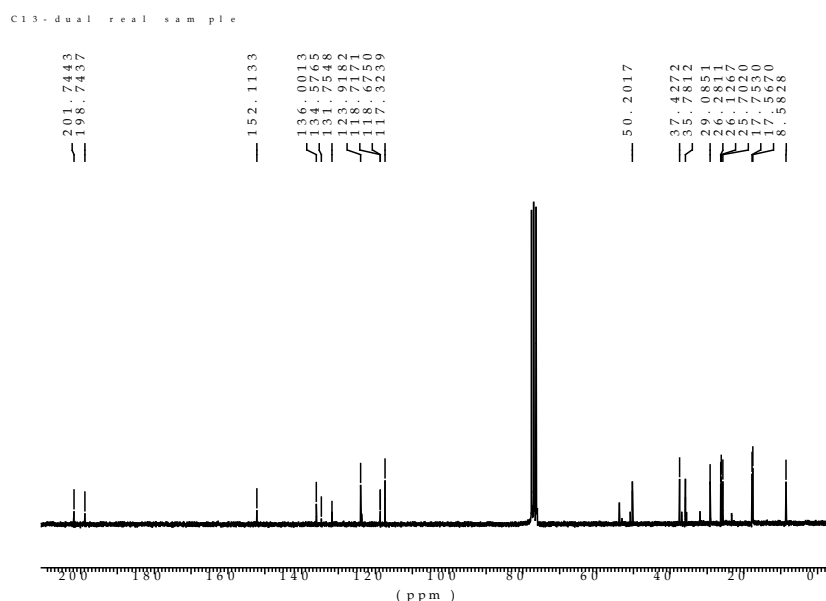
Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **11** (Εικ. 66) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[\text{M}]^+$  σε  $m/z$  316.



**Εικ. 66.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **11**



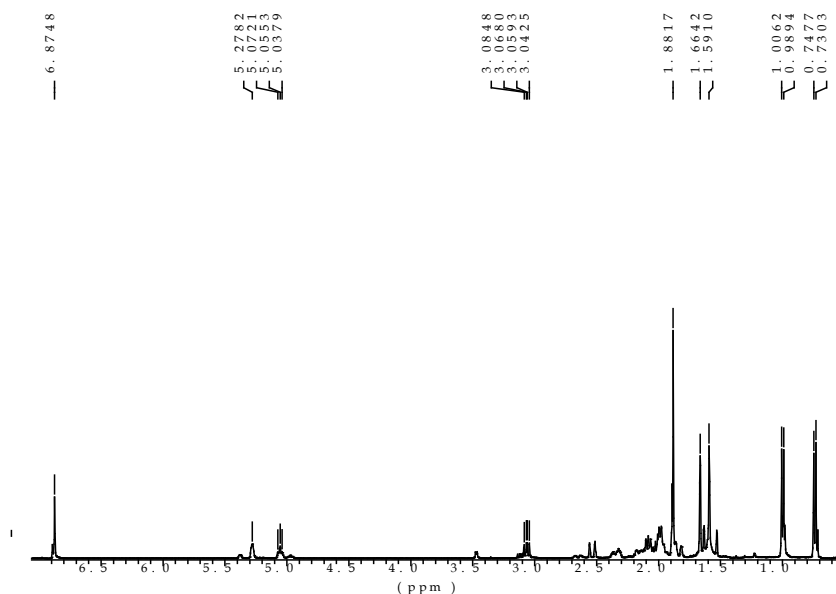
Στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **11** (Εικ. 67) εμφανίστηκαν 20 κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούσαν σε πέντε πρωτοταγή, τέσσερα δευτεροταγή, τέσσερα τριτοταγή και επτά τεταρτοταγή άτομα άνθρακα. Μεταξύ αυτών παρατηρήθηκαν δύο καρβονυλικά άτομα άνθρακα σε  $\delta$  198,7 και 201,7 ppm, χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις για την παρουσία κετονομάδας στο μόριο, καθώς και έξι ολεφινικών ατόμων άνθρακα, εκ των οποίων τα τέσσερα ήταν τεταρτοταγή σε  $\delta$  152,1, 136,0, 131,7 και 118,7 ppm και τα δύο τριτοταγή σε  $\delta$  123,9 και 117,3 ppm.



Εικ. 67. Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του μεταβολίτη **11**

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **11** (Εικ. 68) παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  0,74 ppm (7,0 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  1,00 ppm (6,71 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (iii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,59 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,66 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (v) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,88 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (vi) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  3,06 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα μεθίλιο, (vii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  5,05 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα ολεφινικό μεθίλιο, (viii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  5,28

ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα ολεφινικό μεθίλιο, (ix) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  6,87 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο της υδροξυλομάδας.

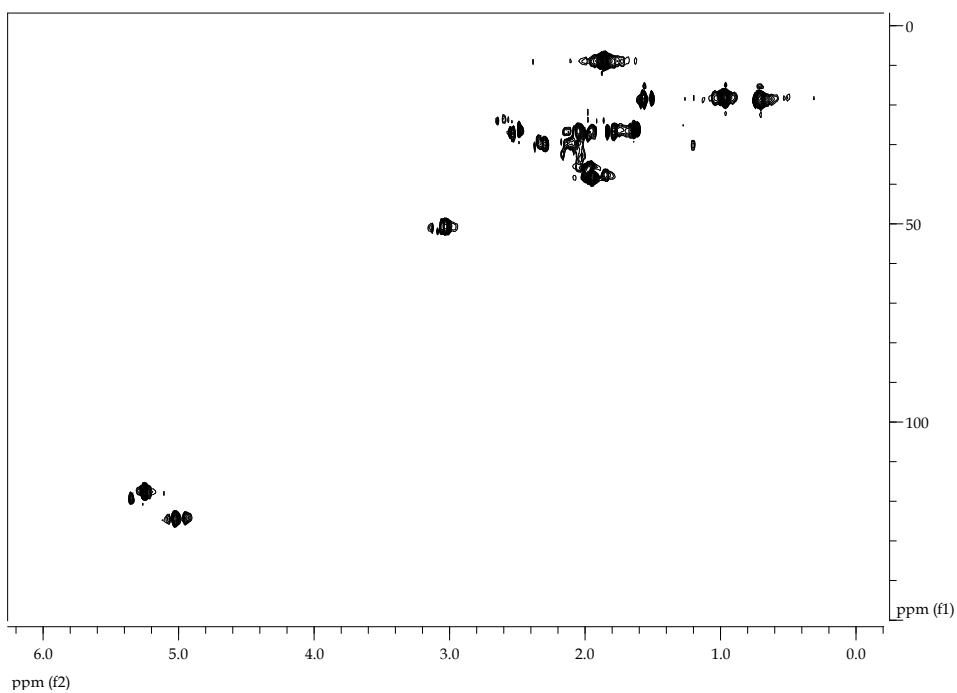


**Εικ. 68.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **11**

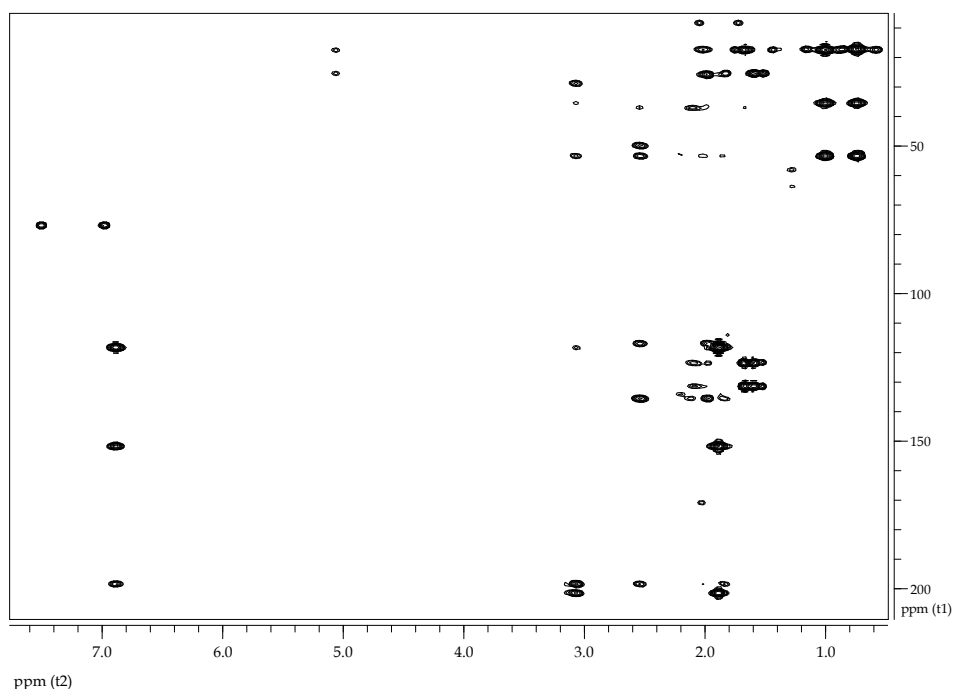
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων του  $^1\text{H}$  NMR και του  $^{13}\text{C}$  NMR καθώς επίσης και του φάσματος μάζας υψηλής ευκρίνειας υποδηλώνει τον ίδιο μοριακό τύπο με αυτόν του μεταβολίτη **10**, ενώ η ανάλυση των φασματοσκοπικών δεδομένων των δύο μεταβολιτών υποδεικνύει την ομοιότητα μεταξύ τους.

Η διοδιάστατη χημική δομή του μεταβολίτη **11** αποδόθηκε με τη βοήθεια των φασμάτων HMBC, HSQC, COSY και NOESY (Εικ. 69-Εικ. 71, Εικ. 73) – (Πιν. 113).

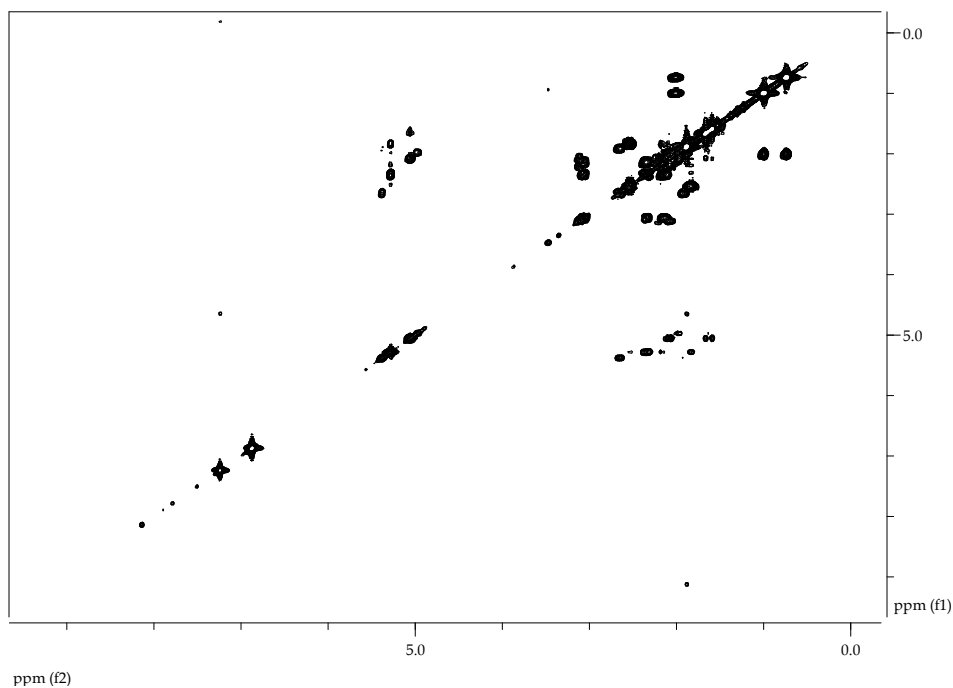
Οι ομοπυρηνικές συζεύξεις των πρωτονίων H-1 και H<sub>2</sub>-10 και H-9 και H<sub>2</sub>-10 σε συνδυασμό με τις ετεροπυρηνικές συζεύξεις των ανθράκων C-1, C-6, C-8 και C-11 με το πρωτόνιο H<sub>2</sub>-7 και των ανθράκων C-8 και C-9 με το πρωτόνιο H<sub>2</sub>-11 υποδεικνύει την διαφορά μεταξύ του μεταβολίτη **10** και του μεταβολίτη **11** στη θέση της πλευρικής αλυσίδας του δεύτερο δακτυλίου στη θέση C-8 αντί της θέσης C-9. Στην περίπτωση αυτή η τοποθέτηση της πλευρικής αλυσίδας στον άνθρακα C-8 επαληθεύτηκε από τις NOE συσχετίσεις των πρωτονίων H-1/H-10β, H-7α/H<sub>3</sub>-20, H-7α/H<sub>2</sub>-11, H-7β/H<sub>3</sub>-19, H-9/H-10α, H-9/H-10β, H-9/H<sub>2</sub>-11 και H-9/H<sub>2</sub>-12 που προκύπτουν από το φάσμα NOESY (Εικ. 72).



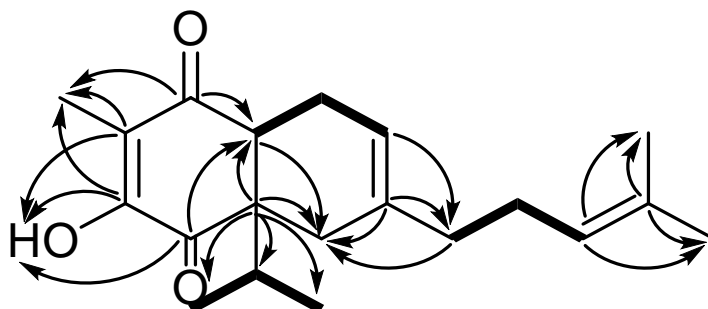
Εικ. 69. Φάσμα HSQC του μεταβολίτη 11



Εικ. 70. Φάσμα HMBC του μεταβολίτη 11

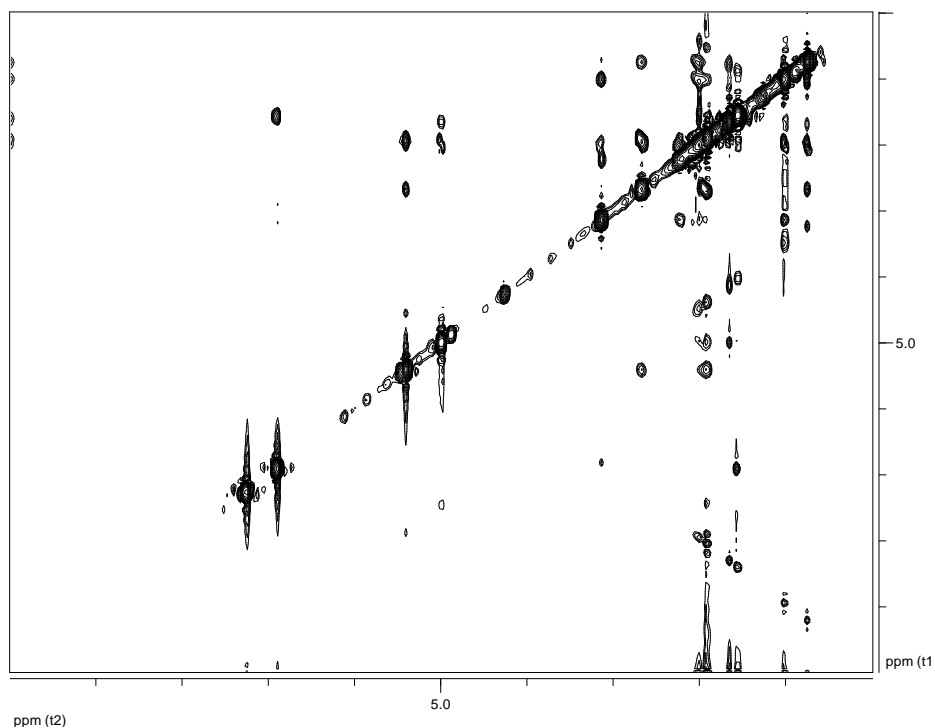


Εικ. 71. Φάσμα COSY του μεταβολίτη **11**

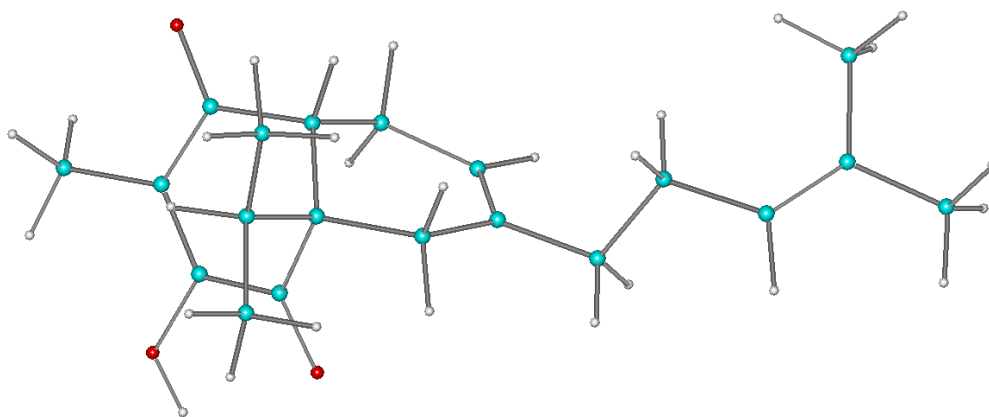


Εικ. 72. Συζεύξεις COSY και χαρακτηριστικές συσχετίσεις HMBC για τον μεταβολίτη **11**

Η αλληλεπίδραση των πρωτονίων H-1/H<sub>3</sub>-19 που παρατηρήθηκε στο φάσμα NOESY υποδεικνύει τη συμπύκνωση των δύο δακτυλίων ως *cis* και τη σχετική στεreoχημεία του μεταβολίτη **11** στους άνθρακες C-1 και C-6 ως 1R\*, 6R\* (Εικ. 74).



Εικ. 73. Φάσμα NOESY του μεταβολίτη 11



Εικ. 74. Στεροχημική διαμόρφωση του μεταβολίτη 11

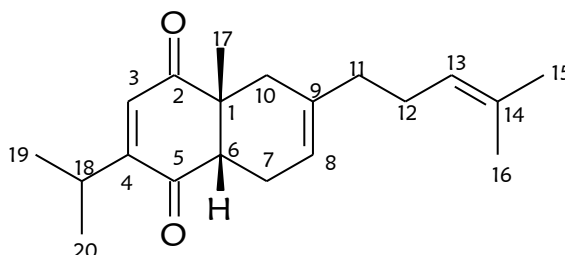
Σύγκριση των φασματοσκοπικών δεδομένων του μεταβολίτη 11 με αυτά της βιβλιογραφίας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για νέο φυσικό προϊόν με πρωτότυπο ανθρακικό σκελετό.

**Πιν. 113:**  $^1\text{H}$  (400 MHz) και  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) NMR δεδομένα του μεταβολίτη **11**

|     | $^{13}\text{C}$ | $^1\text{H}$                                    | HMBC             | COSY                     |
|-----|-----------------|---|------------------|--------------------------|
| 1.  | 50,2            | 3,06 dd (10,1, 6,8)                             | 7                | 10                       |
| 2.  | 201,7           |   | 1, 17            |                          |
| 3.  | 118,7           |   | 1, 17, HO        |                          |
| 4.  | 152,1           |   | 17, HO           |                          |
| 5.  | 198,7           |   | 1, 7, HO,        |                          |
| 6.  | 53,8            |   | 1, 7, 18, 19, 20 |                          |
| 7.  | 26,3            | $\alpha$ 2,53 d (17,4)<br>$\beta$ 1,84 d (17,4) |                  |                          |
| 8.  | 136,0           |   | 7, 11, 12        |                          |
| 9.  | 117,3           | 5,28 br s                                       | 7, 11            | 10 $\alpha$ , 10 $\beta$ |
| 10. | 29,1            | $\alpha$ 2,15 m<br>$\beta$ 2,35 m               | 1                | 1, 9                     |
| 11. | 37,4            | 1,97 m  | 7, 12            | 12                       |
| 12. | 26,1            | 2,08 m  |                  | 11, 13                   |
| 13. | 123,9           | 5,05 br t (6,8)                                 | 12, 15, 16       | 12                       |
| 14. | 131,7           |   | 12, 15, 16       |                          |
| 15. | 17,8            | 1,59 s  | 13, 16           |                          |
| 16. | 25,7            | 1,66 s  | 13, 15           |                          |
| 17. | 8,6             | 1,88 s  |                  |                          |
| 18. | 35,8            | 2,02 m  | 1, 19, 20        | 19, 20                   |
| 19. | 17,6            | 1,00 d(6,8)                                     | 18, 20           | 18                       |
| 20. | 17,8            | 0,74 d (6,8)                                    | 18, 19           | 18                       |
| OH  |                 | 6,87 br s                                       |                  |                          |

**Μεταβολίτης 12:** Καντιλικοπρενόνη

Ο μεταβολίτης **12** απομονώθηκε ως λευκό υπόλειμμα συνολικής μάζας 8,6 mg και ταυτοποιήθηκε κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

**Μεταβολίτης 12**

$[\alpha]_D -1,11$  ( $c$  0,63,  $\text{CHCl}_3$ )

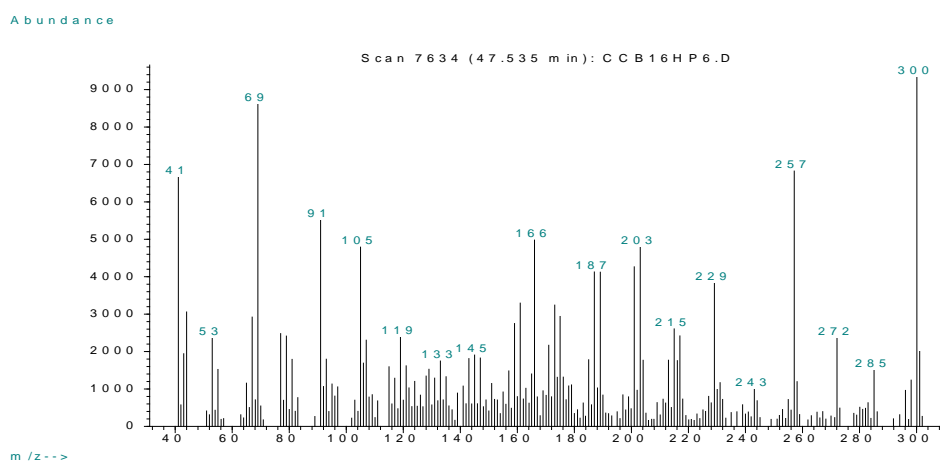
UV ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  247 nm

HR-ESIMS 301.2151

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **12** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$ .

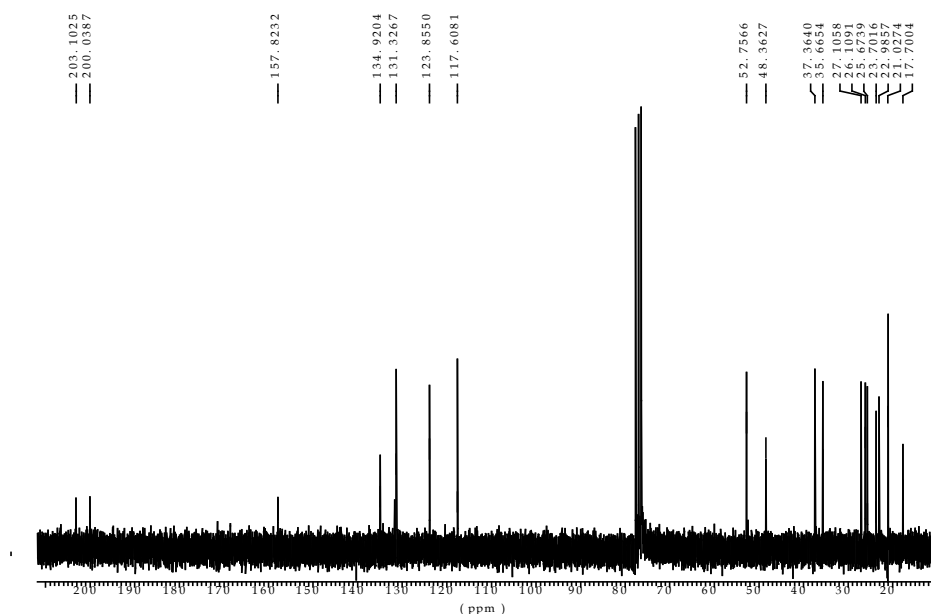
Η έντονη ταινία απορρόφησης στους  $1682\text{ cm}^{-1}$  στο φάσμα υπεράθρου υπέδειξε ότι τα άτομα οξυγόνου βρίσκονταν στο μόριο με τη μορφή καρβonyλίου.

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **12** εμφάνισε μοριακό ιόν  $[\text{M}]^+$  σε  $m/z$  300.



**Εικ. 75.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **12**

Στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **12** (Εικ. 76) εμφανίστηκαν 20 κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούσαν σε πέντε πρωτοταγή, τέσσερα δευτεροταγή, πέντε τριτοταγή και έξι τεταρτοταγή άτομα άνθρακα. Μεταξύ αυτών παρατηρήθηκαν δύο καρβονυλικά άτομα άνθρακα σε  $\delta$  200,0 και 203,1 ppm, χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις για την παρουσία κετονομάδας στο μόριο, καθώς και έξι ολεφινικών ατόμων άνθρακα, εκ των οποίων τα τρία ήταν τεταρτοταγή σε  $\delta$  157,8 ppm, 134,9 και 131,6 ppm και τα τρία τριτοταγή σε  $\delta$  131,3, 123,8 και 117,6 ppm.

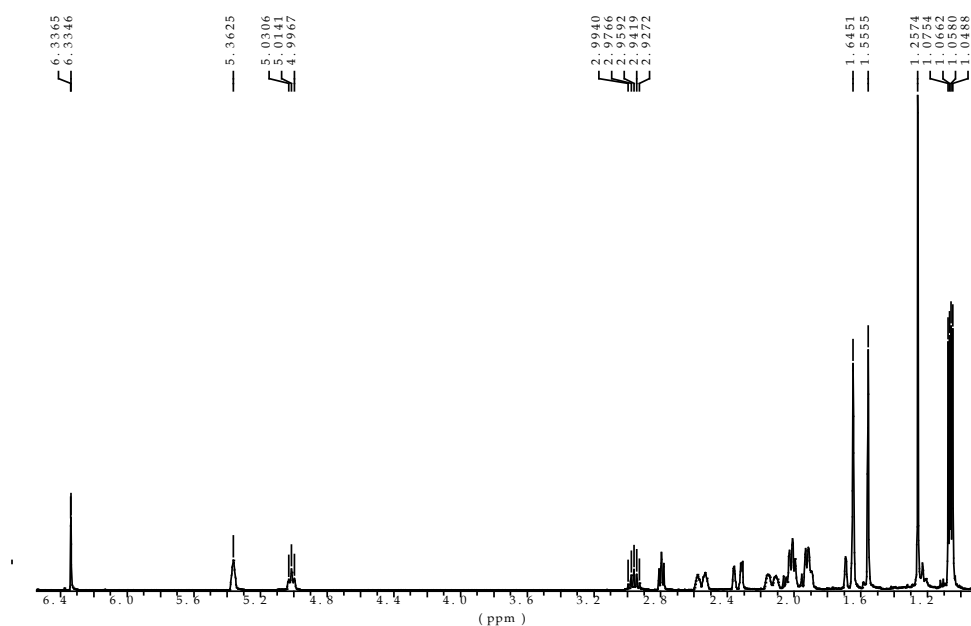


**Εικ. 76.** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του μεταβολίτη **12**

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **12** (Εικ. 77) παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  1,06 ppm (6,8 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  1,08 ppm (6,8 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (iii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,26 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,56 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (v) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,64 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (vi) μία ευρεία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  5,01 ppm (6,9 Hz) που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα ολεφινικό μεθίλιο, (vii) μία ευρεία απλή κορυφή σε  $\delta$  5,36 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα ολεφινικό μεθίλιο, (viii)



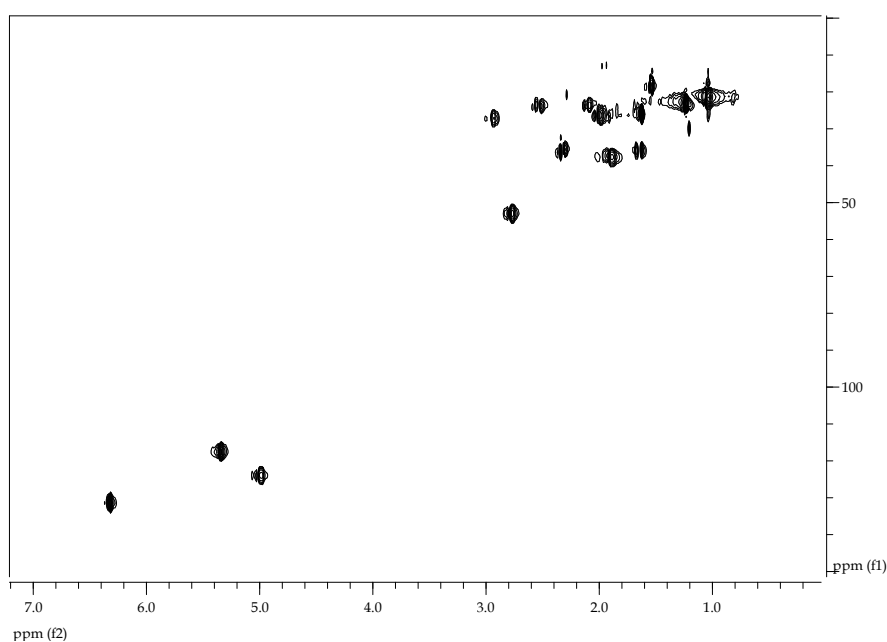
μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,33 ppm (0,8 Hz) που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα ολεφινικό μεθίλιο.



**Εικ. 77.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **12**

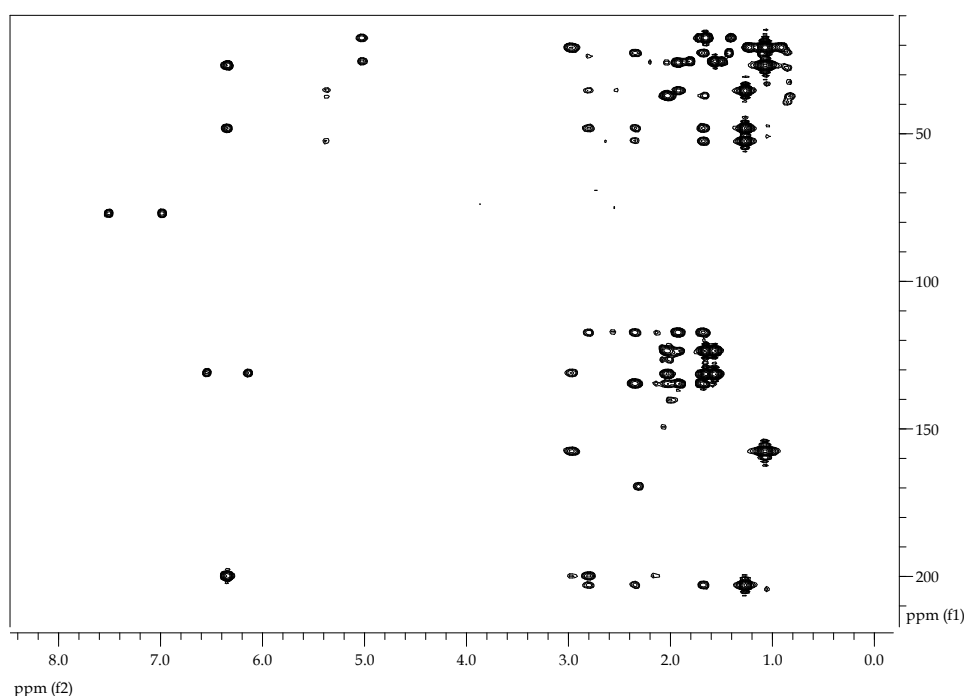
Λαμβάνοντας υπόψη τους τρεις διπλούς δεσμούς και τα δύο καρβονύλια, τα οποία αντιστοιχούν σε πέντε από τους επτά βαθμούς ακορεστότητας του μεταβολίτη, το υπό εξέταση μόριο έπρεπε να είναι δικυκλικό.

Η δισδιάστατη χημική δομή του μεταβολίτη **11** αποδόθηκε με τη βοήθεια των φασμάτων HMBC, HSQC, COSY και NOESY (Εικ. 78-Εικ. 80, Εικ. 81) – (Πιν. 114).

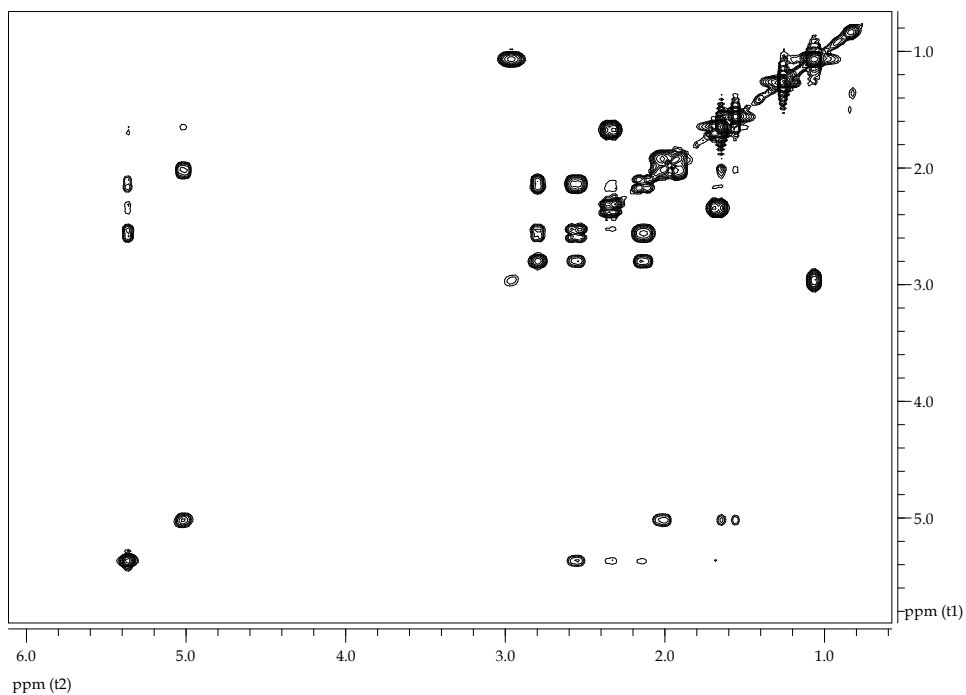


**Εικ. 78.** Φάσμα HSQC του μεταβολίτη **12**

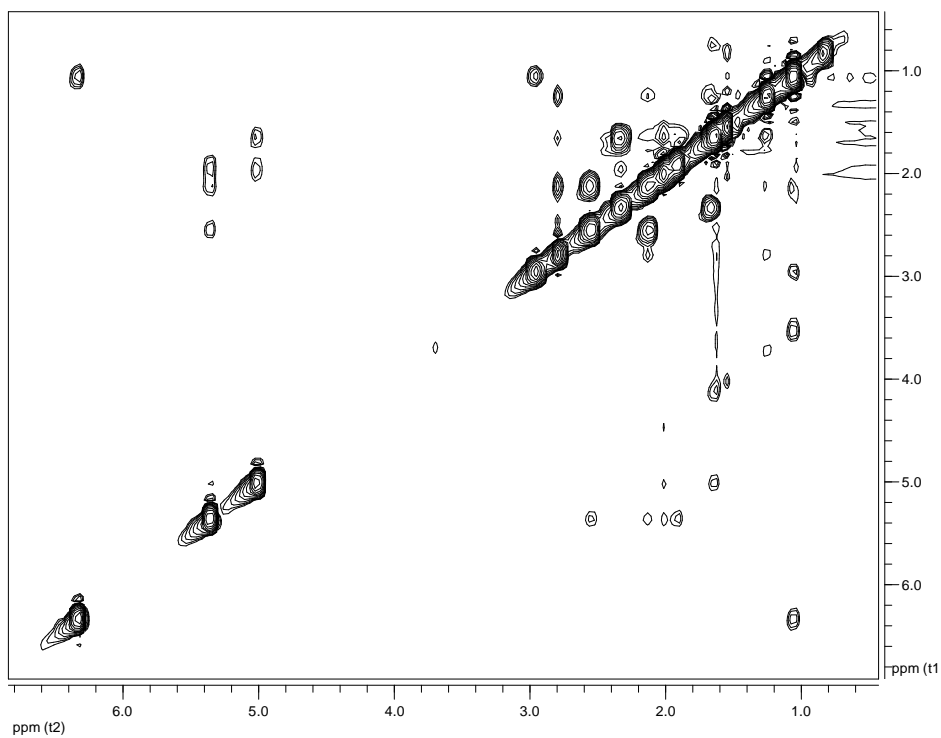
Οι ετεροπυρηνικές συζεύξεις των ανθράκων C-1, C-5 και C-18 με το πρωτόνιο H-3, του άνθρακα C-4 με τα πρωτόνια H-18, H<sub>3</sub>-19 και H<sub>3</sub>-20, του άνθρακα C-5 με τα πρωτόνια H-6 και H-18, και του άνθρακα C-1 με το πρωτόνιο H-6, που παρατηρούνται στο φάσμα HMBC, σε συνδυασμό με τις ομοπυρηνικές συζεύξεις των πρωτονίων H-18 και H<sub>3</sub>-19 και H-18 και H<sub>3</sub>-20 επιβεβαιώνουν τη δομή του πρώτου δακτυλίου και αποδεικνύουν την παρουσία της ισοπροπυλομάδας στον άνθρακα C-4. Οι ομοπυρηνικές συζεύξεις των πρωτονίων H-6 και H<sub>2</sub>-7 και H<sub>2</sub>-7 και H-8 που παρατηρούνται στο φάσμα COSY, καθώς επίσης και οι συσχετίσεις στο φάσμα HMBC του άνθρακα C-6 με το πρωτόνιο H-8 και των ανθράκων C-1, C-8 και C-9 με τα πρωτόνια H<sub>2</sub>-10 επιβεβαιώνουν το δεύτερο δακτύλιο. Επιπλέον οι συσχετίσεις των ανθράκων C-1, C-2 και C-10 με τα πρωτόνια H<sub>3</sub>-17 τοποθετούν το αλειφατικό μεθύλιο στον άνθρακα C-1. Όπως στην περίπτωση του μεταβολίτη 10, οι ομοπυρηνικές συζεύξεις των πρωτονίων H<sub>2</sub>-11 και H<sub>2</sub>-12 και H<sub>2</sub>-12 και H-13, σε συνδυασμό με τις HMBC συσχετίσεις των ανθράκων C-13 and C-14 με τα πρωτόνια H<sub>3</sub>-15 και H<sub>3</sub>-16 υποδηλώνουν την παρουσία πλευρικής αλυσίδας, ενώ οι ετεροπυρηνικές συσχετίσεις των ανθράκων C-9 και C-10 με τα πρωτόνια H<sub>2</sub>-11 υποδεικνύουν τη θέση της στον άνθρακα C-9. Επιπρόσθετη επιβεβαίωση για τη θέση της πλευρικής αλυσίδας στον άνθρακα C-9 παρέχεται από τις NOE συσχετίσεις των πρωτονίων H-6/H-7a, H-6/H-7b, H-7a/H-8, H-7b/H-8, H-8/H<sub>2</sub>-11, H-10β/H<sub>2</sub>-12 και H-10β/H<sub>3</sub>-17 (Εικ. 82).



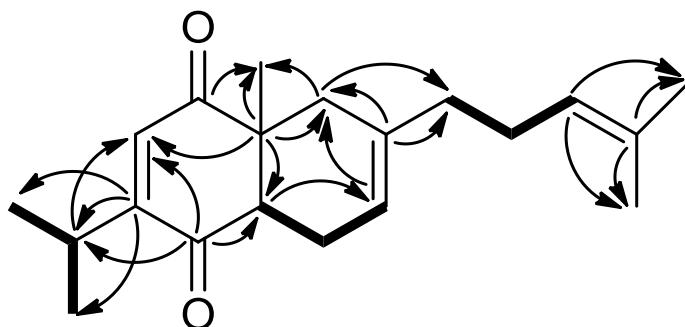
Εικ. 79. Φάσμα HMBC του μεταβολίτη 12



Εικ. 80. Φάσμα COSY του μεταβολίτη 12

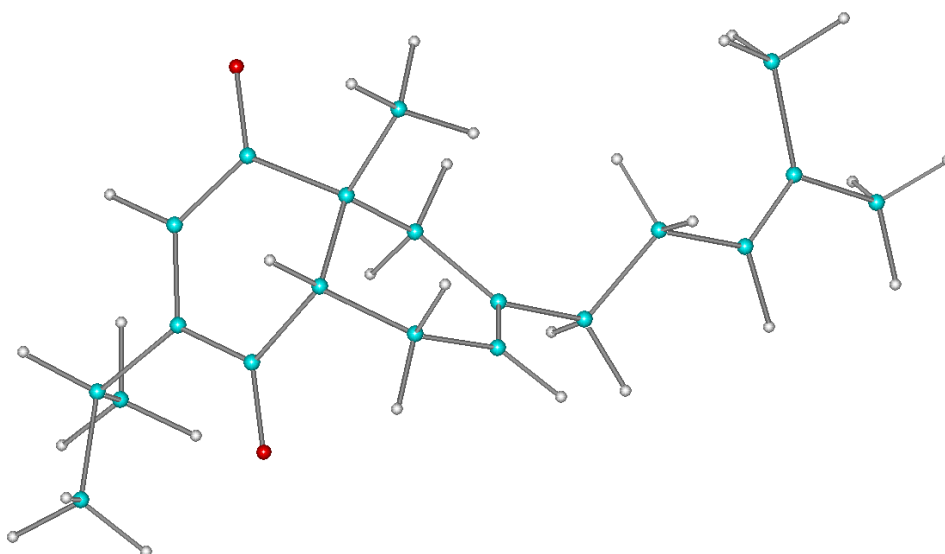


Εικ. 81. Φάσμα NOESY του μεταβολίτη 12



Εικ. 82. Συζεύξεις COSY και χαρακτηριστικές συσχετίσεις HMBC για τον μεταβολίτη **12**

Η αλληλεπίδραση των πρωτονίων H-6/H<sub>3</sub>-17 που παρατηρήθηκε στο φάσμα NOESY υποδεικνύει τη συμπόκνωση των δύο δακτυλίων ως *cis* και τη σχετική στερεοχημεία του μεταβολίτη **12** στους άνθρακες C-1 και C-6 ως 1R\*, 6S\* (Εικ. 83).



Εικ. 83. Στερεοχημική διαμόρφωση του μεταβολίτη **12**

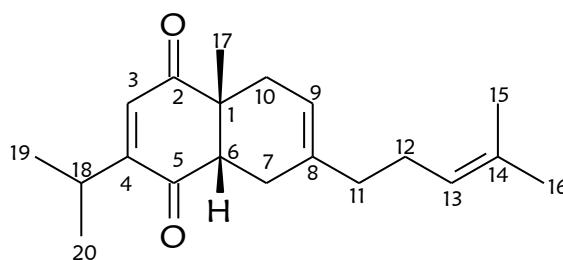
Σύγκριση των φασματοσκοπικών δεδομένων του μεταβολίτη **12** με αυτά της βιβλιογραφίας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για νέο φυσικό προϊόν με πρωτότυπο ανθρακικό σκελετό.

**Πιν. 114:**  $^1\text{H}$  (400 MHz) και  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) NMR δεδομένα του μεταβολίτη **12**

|     | $^{13}\text{C}$ | $^1\text{H}$                                    | HMBC             | COSY                 |
|-----|-----------------|---|------------------|----------------------|
| 1.  | 48,4            |   | 3, 6, 10, 17, 18 |                      |
| 2.  | 203,1           |   | 6, 10, 17        |                      |
| 3.  | 131,3           | 6,33 d (0,8)                                    | 18               |                      |
| 4.  | 157,8           |   | 18, 19, 20       |                      |
| 5.  | 200,0           |   | 3, 6, 18         |                      |
| 6.  | 52,8            | 2,80 t (5,8)                                    | 8, 7, 10, 17     | 7                    |
| 7.  | 23,7            | a 2,57 m<br>b 2,14 m                            | 6                | 6, 7b, 8<br>6, 7a, 8 |
| 8.  | 117,6           | 5,36 br s                                       | 7, 10, 11        | 7                    |
| 9.  | 134,9           |   | 10, 11, 12       |                      |
| 10. | 35,7            | $\alpha$ 2,34 d (17,4)<br>$\beta$ 1,68 d (17,4) | 7, 8, 11, 17     | 10b<br>10a           |
| 11. | 37,4            | 1,93 m  | 8, 10, 12, 17    | 12                   |
| 12. | 26,1            | 2,02 m  | 11               | 11, 13               |
| 13. | 123,8           | 5,01 br t (6,9)                                 | 11, 12, 15, 16   | 12                   |
| 14. | 131,6           |   | 12, 15, 16       |                      |
| 15. | 17,7            | 1,56 s  | 13, 16           |                      |
| 16. | 25,7            | 1,64 s  | 11, 12, 13, 15   |                      |
| 17. | 23,0            | 1,26 s  | 10               |                      |
| 18. | 27,1            | 2,97 sept d (6,8, 0,8)                          | 3, 19, 20        | 19                   |
| 19. | 21,0            | 1,06 d(6,8)                                     | 18, 20           | 18                   |
| 20. | 21,0            | 1,07 d (6,8)                                    | 18, 19           |                      |

**Μεταβολίτης 13: Ισοκαντιλικοπρενόνη**

Ο μεταβολίτης **13** απομονώθηκε ως λευκό υπόλειμμα συνολικής μάζας 5,0 mg και ταυτοποιήθηκε κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

**Μεταβολίτης 13**

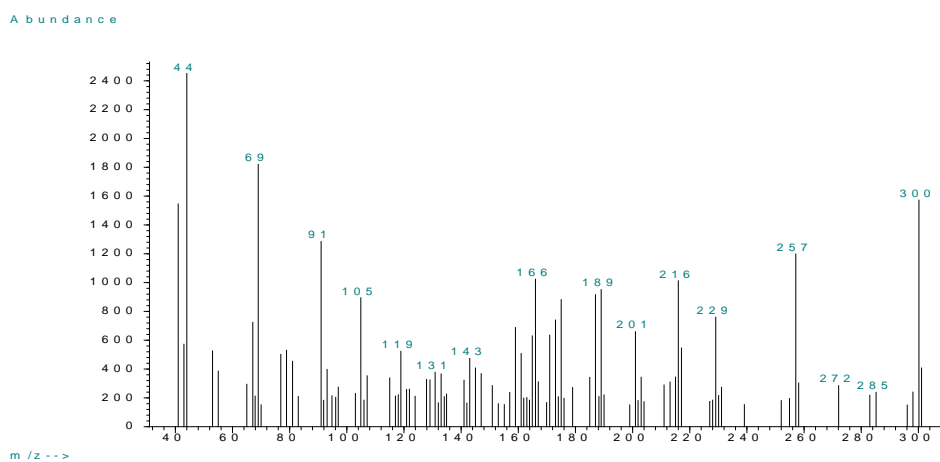
$[\alpha]_D -3,14$  ( $c$  0,35,  $\text{CHCl}_3$ )

UV ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  248 nm

HR-ESIMS 301.2151

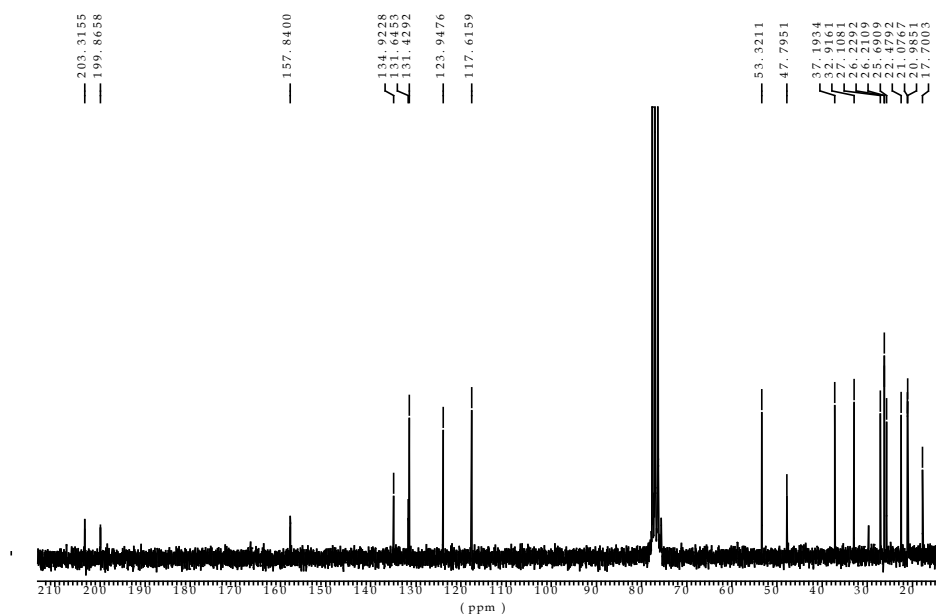
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **13** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **13** (Εικ. 84) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[\text{M}]^+$  σε  $m/z$  300.



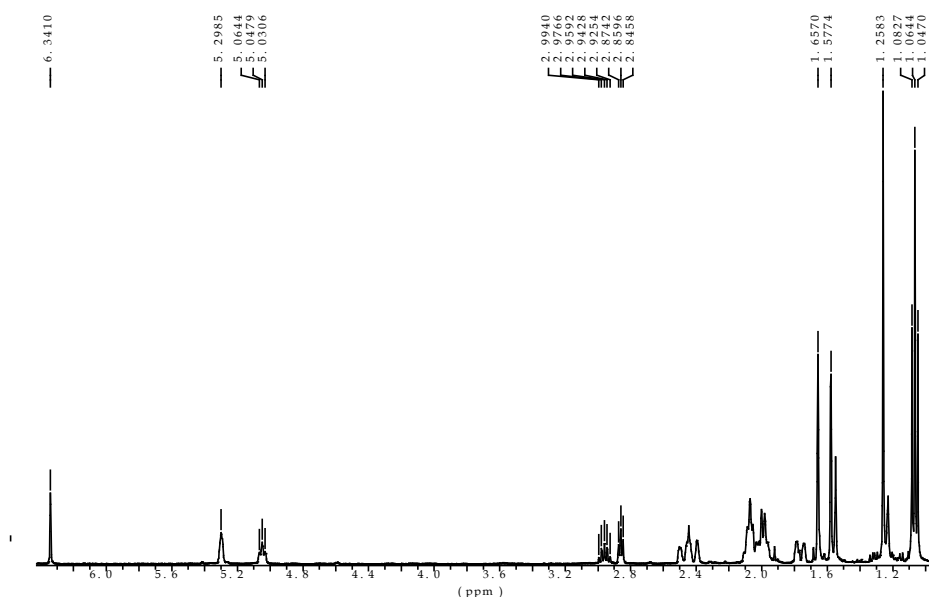
**Εικ. 84.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **13**

Στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **13** (Εικ. 85) εμφανίστηκαν 20 κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούσαν σε πέντε πρωτοταγή, τέσσερα δευτεροταγή, πέντε τριτοταγή και έξι τεταρτοταγή άτομα άνθρακα. Μεταξύ αυτών παρατηρήθηκαν δύο καρβονυλικά άτομα άνθρακα σε  $\delta$  203,3 και 199,8 ppm, χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις για την παρουσία κετονομάδας στο μόριο, καθώς και έξι ολεφινικών ατόμων άνθρακα, εκ των οποίων τα τρία ήταν τεταρτοταγή σε  $\delta$  157,8, 134,9 και 131,6 ppm και τα τρία τριτοταγή σε  $\delta$  131,4, 123,9 και 117,6 ppm.



Εικ. 85. Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του μεταβολίτη **13**

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **13** (Εικ. 86) παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  1,06 ppm (6,9 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  1,07 ppm (6,9 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (iii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,26 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,58 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (v) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,66 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (vi) μία ευρεία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  5,05 ppm (6,9 Hz) που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα ολεφινικό μεθίνιο, (vii) μία ευρεία απλή κορυφή σε  $\delta$  5,30 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα ολεφινικό μεθίνιο, (viii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,34 ppm (0,9 Hz) που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα ολεφινικό μεθίνιο.

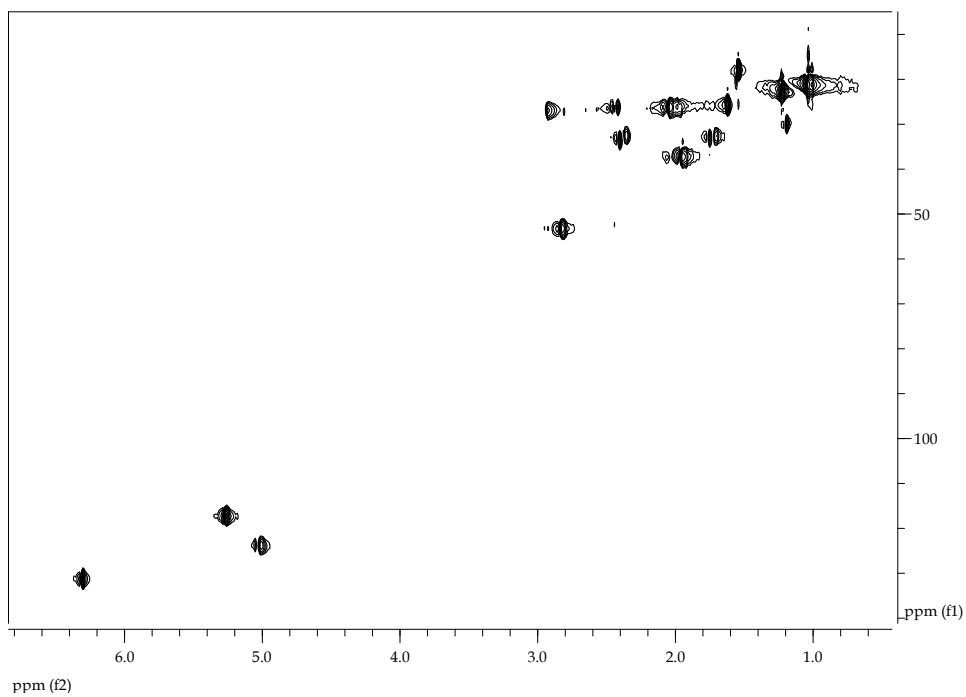


Εικ. 86. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **13**

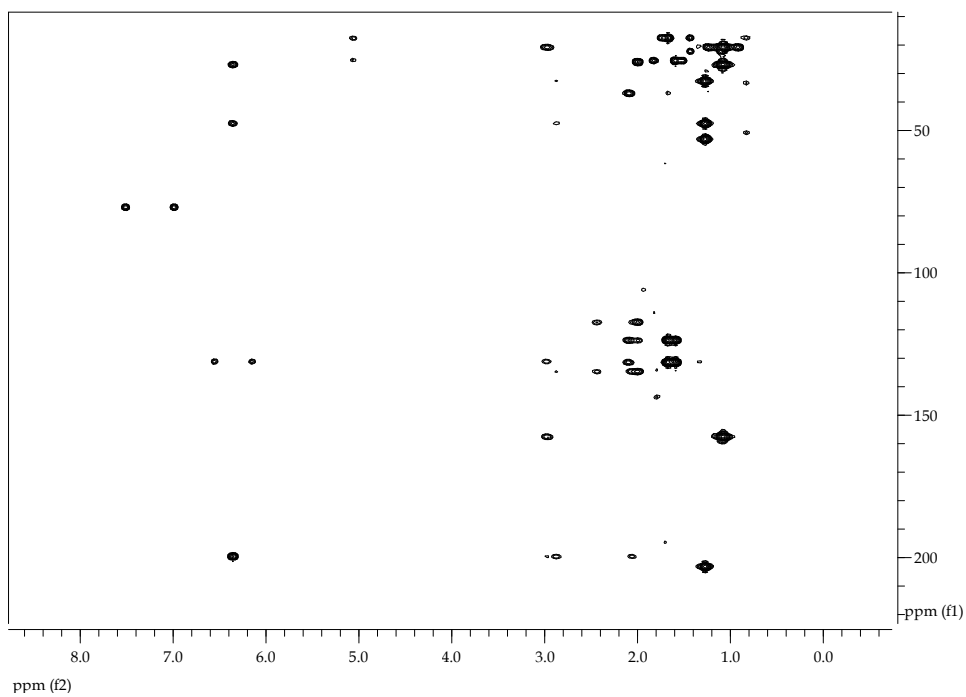
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων του  $^1\text{H}$  NMR και του  $^{13}\text{C}$  NMR καθώς επίσης και του φάσματος μάζας υψηλής εκκρίνειας υποδηλώνει τον ίδιο μοριακό τύπο με αυτόν του μεταβολίτη **12**, ενώ η ανάλυση των φασματοσκοπικών δεδομένων των δύο μεταβολιτών υποδεικνύει την ομοιότητα μεταξύ τους.

Η διοδιάστατη χημική δομή του μεταβολίτη **13** αποδόθηκε με τη βοήθεια των φασμάτων HMBC, HSQC, COSY και NOESY (Εικ. 87-Εικ. 89, Εικ. 90) – (Πιν. 115). Ειδικότερα οι ομοπυρηνικές συζεύξεις των πρωτονίων H-6/H<sub>2</sub>-7 και H-9/H<sub>2</sub>-10, που παρατηρούνται στο φάσμα COSY, σε συνδυασμό με τις συσχετίσεις των ανθράκων C-1 και C-8 με τα πρωτόνια H<sub>2</sub>-10, και του άνθρακα C-8 με τα πρωτόνια H-6, H<sub>2</sub>-7 και H<sub>2</sub>-11 και του άνθρακα C-9 με τα πρωτόνια H<sub>2</sub>-11 που παρατηρούνται στο φάσμα HMBC αποδεικνύουν την παρουσία της πλευρικής αλυσίδας στον άνθρακα C-8 αντί στον άνθρακα C-9 όπως στο μεταβολίτη **12**. Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται και από τις συσχετίσεις των πρωτονίων H-6/H-7a, H-6/H-7b, H-7a/H<sub>2</sub>-11, H-9/H-10α, H-9/H-10β, H-9/H<sub>2</sub>-11, H-9/H<sub>2</sub>-12 και H-10β/H<sub>3</sub>-17 που παρατηρούνται στο φάσμα NOESY (Εικ. 91).

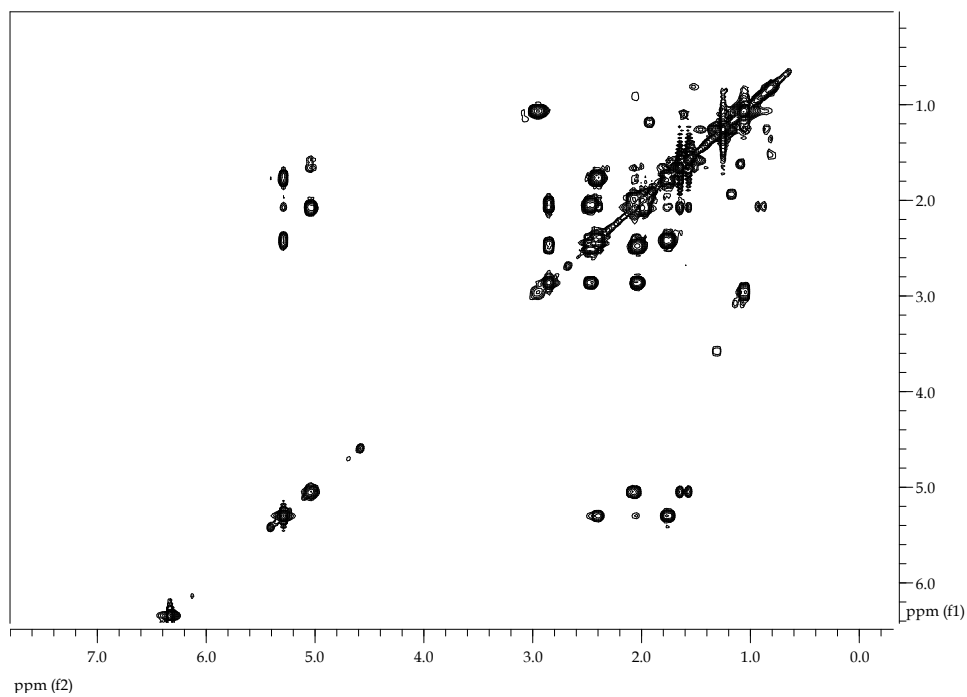




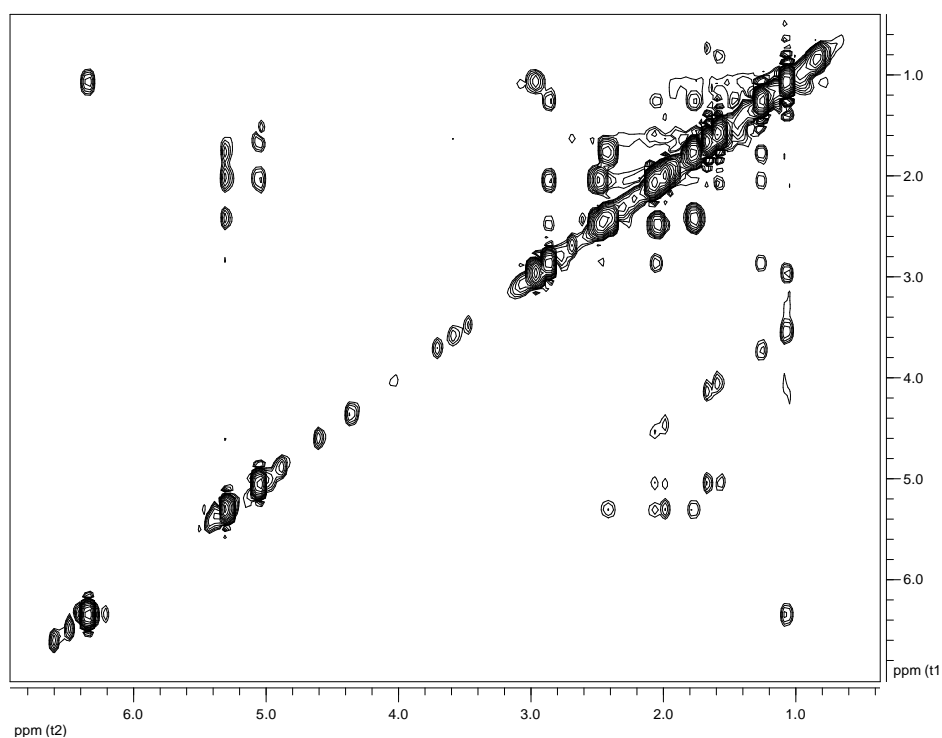
Εικ. 87. Φάσμα HSQC του μεταβολίτη 13



Εικ. 88. Φάσμα HMBC του μεταβολίτη 13

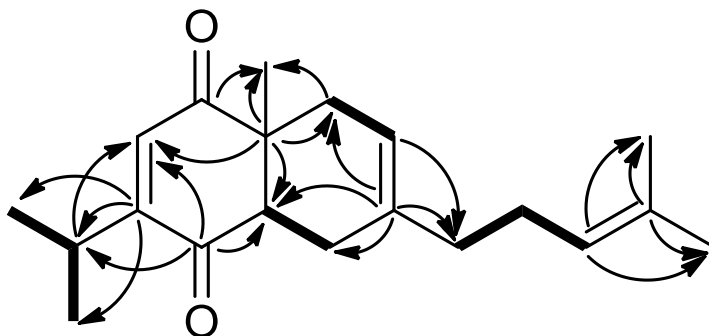


Εικ. 89. Φάσμα COSY του μεταβολίτη 13

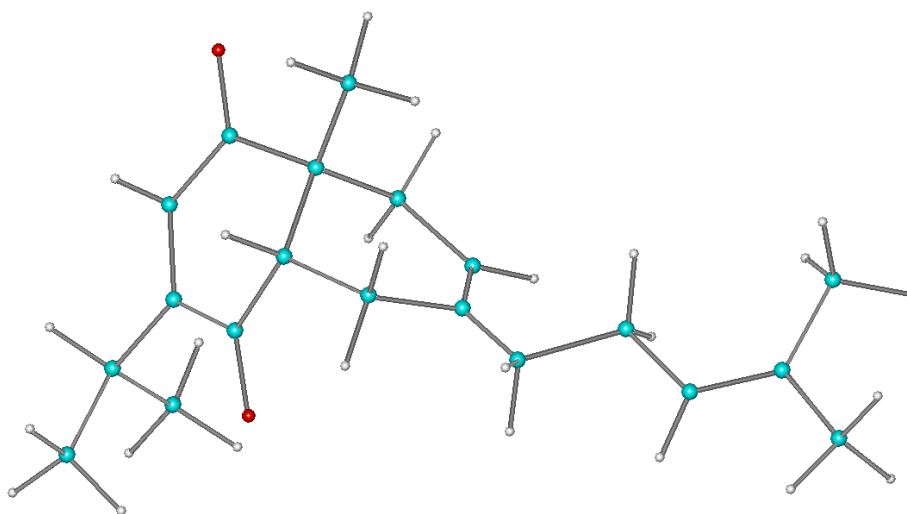


Εικ. 90. Φάσμα NOESY του μεταβολίτη 13

Η αλληλεπίδραση των πρωτονίων H-6/H<sub>3</sub>-17 που παρατηρήθηκε στο φάσμα NOESY υποδεικνύει τη συμπύκνωση των δύο δακτυλίων ως *cis* και καθορίζει τη σχετική στερεοχημεία του μεταβολίτη **13** στους άνθρακες C-1 και C-6 ως 1R\*,6S\* (Εικ. 92).



Εικ. 91. Συζεύξεις COSY και χαρακτηριστικές συσχετίσεις HMBC για τον μεταβολίτη **13**



Εικ. 92. Στερεοχημική διαμόρφωση του μεταβολίτη **13**

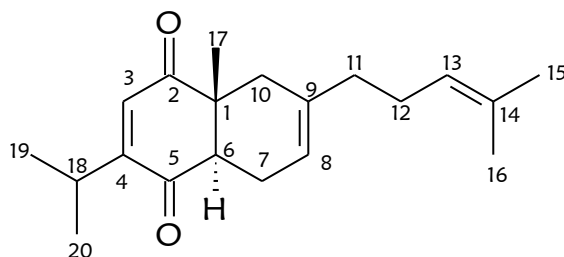
Σύγκριση των φασματοσκοπικών δεδομένων του μεταβολίτη **13** με αυτά της βιβλιογραφίας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για νέο φυσικό προϊόν με πρωτότυπο ανθρακικό σκελετό.

**Πιν. 115:**  $^1\text{H}$  (400 MHz) και  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) NMR δεδομένα του μεταβολίτη **13**

|     | $^{13}\text{C}$ | $^1\text{H}$                      | HMBC       | COSY             |
|-----|-----------------|-----------------------------------|------------|------------------|
| 1.  | 47,8            |                                   | 3, 6, 17   |                  |
| 2.  | 203,3           |                                   | 17         |                  |
| 3.  | 131,4           | 6,34 d (0,9)                      | 6          |                  |
| 4.  | 157,8           |                                   | 6, 19, 20  |                  |
| 5.  | 199,8           |                                   | 3, 6, 7    |                  |
| 6.  | 53,3            | 2,86 t (5,8)                      | 7, 17      | 7a, 7b           |
| 7.  | 26,2            | a 2,48 m<br>b 2,03 m              | 6          | 6, 7b<br>6, 7a   |
| 8.  | 134,9           |                                   | 6, 7, 11   |                  |
| 9.  | 117,6           | 5,30 br s                         | 10, 11     | 7b, 10a, 10b     |
| 10. | 32,9            | $\alpha$ 2,42 m<br>$\beta$ 1,77 m | 6, 17      | 9, 10b<br>9, 10a |
| 11. | 37,2            | 1,99 m                            | 13, 15, 16 | 12               |
| 12. | 26,2            | 2,07 m                            | 11         | 11, 13           |
| 13. | 123,9           | 5,05 br t (6,9)                   | 11, 12, 15 | 12               |
| 14. | 131,6           |                                   | 12, 15, 16 |                  |
| 15. | 17,7            | 1,58 s                            | 13, 16     |                  |
| 16. | 25,7            | 1,66 s                            | 13, 15     |                  |
| 17. | 22,5            | 1,26 s                            |            |                  |
| 18. | 27,1            | 2,96 sept d (6,9,<br>0,9)         | 3, 19, 20  | 19, 20           |
| 19. | 21,0            | 1,06 d(6,9)                       | 18, 20     | 18               |
| 20. | 21,1            | 1,07 d (6,9)                      | 18, 19     | 18               |

**Μεταβολίτης 14:** *epi*-Καντιλικοπρενόνη

Ο μεταβολίτης **14** απομονώθηκε ως λευκό υπόλειμμα συνολικής μάζας 1,9 mg και ταυτοποιήθηκε ως κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

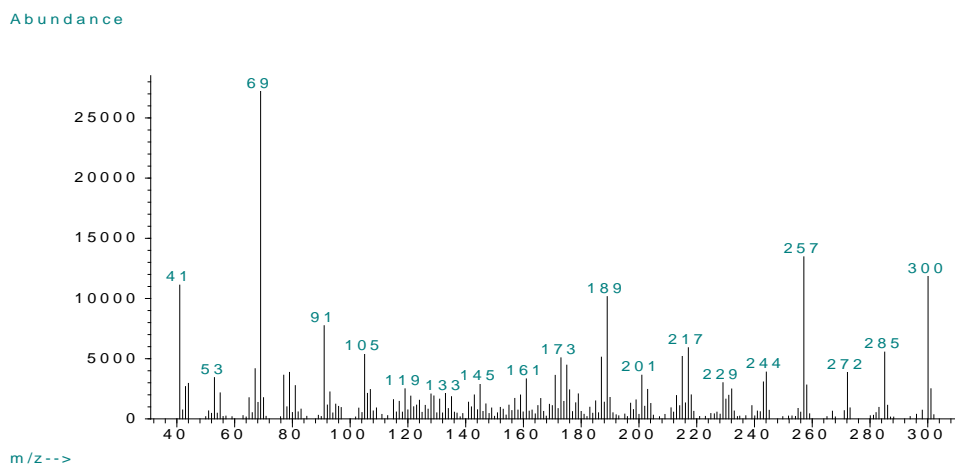
Μεταβολίτης **14**

$[\alpha]_D +2,94$  ( $c$  0,17,  $\text{CHCl}_3$ )

UV ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  248 nm

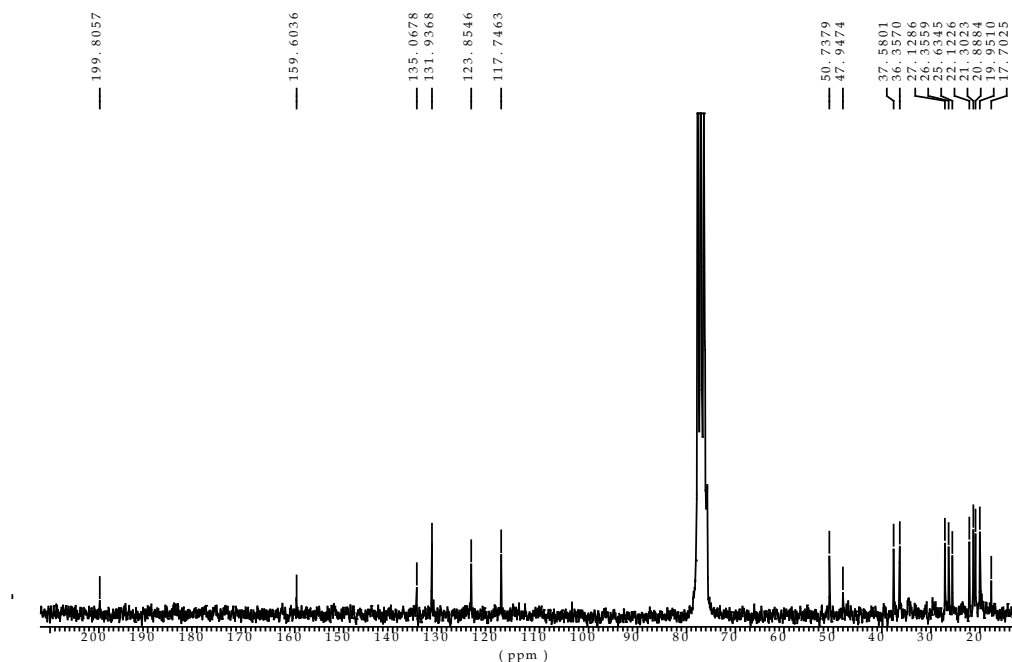
HR-ESIMS 301.2151

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **14** (Εικ. 93) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[\text{M}]^+$  σε  $m/z$  300.

**Εικ. 93.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **14**

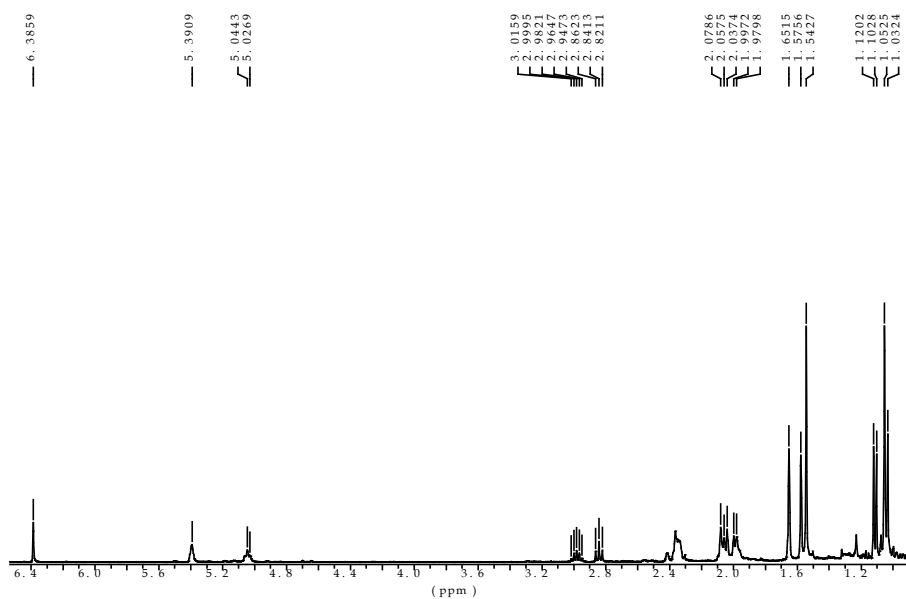
Στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **14** (Εικ. 94) εμφανίστηκαν 20 κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούσαν σε πέντε πρωτοταγή, τέσσερα δευτεροταγή, πέντε τριτοταγή και έξι τεταρτοταγή άτομα άνθρακα. Μεταξύ αυτών παρατηρήθηκαν δύο καρβονυλικά άτομα άνθρακα σε  $\delta$  204,3 και 199,8 ppm, χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις για την παρουσία κετονομάδας στο μόριο,

καθώς και έξι ολεφινικών ατόμων άνθρακα, εκ των οποίων τα τρία ήταν τεταρτοταγή σε  $\delta$  159,6, 135,1 και 131,7 ppm και τα τρία τριτοταγή σε  $\delta$  132,0, 123,9 και 117,8 ppm.



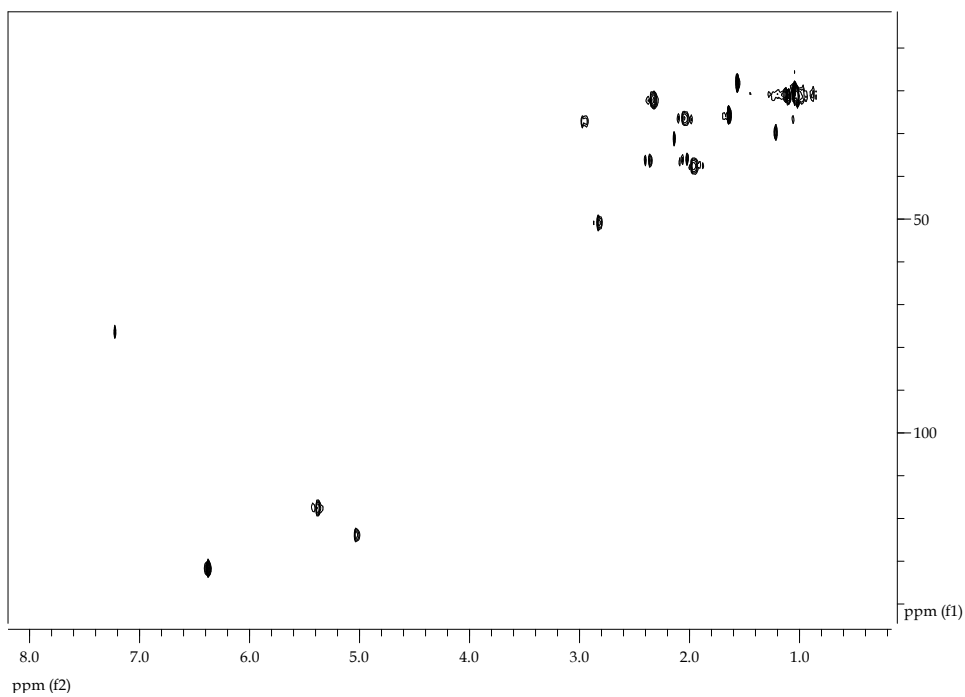
**Εικ. 94.** Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του μεταβολίτη **14**

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **14** (Εικ. 95) παρατηρήθηκαν: (i) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,05 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  1,07 ppm (6,8 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (iii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  1,11 ppm (6,8 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,58 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (v) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,65 ppm που ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε σε ένα μεθύλιο, (vi) μία ευρεία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  5,04 ppm (6,8 Hz) που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα ολεφινικό μεθίλιο, (vii) μία ευρεία απλή κορυφή σε  $\delta$  5,39 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα ολεφινικό μεθίλιο, (viii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,38 ppm (0,8 Hz) που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε σε ένα ολεφινικό μεθίλιο.

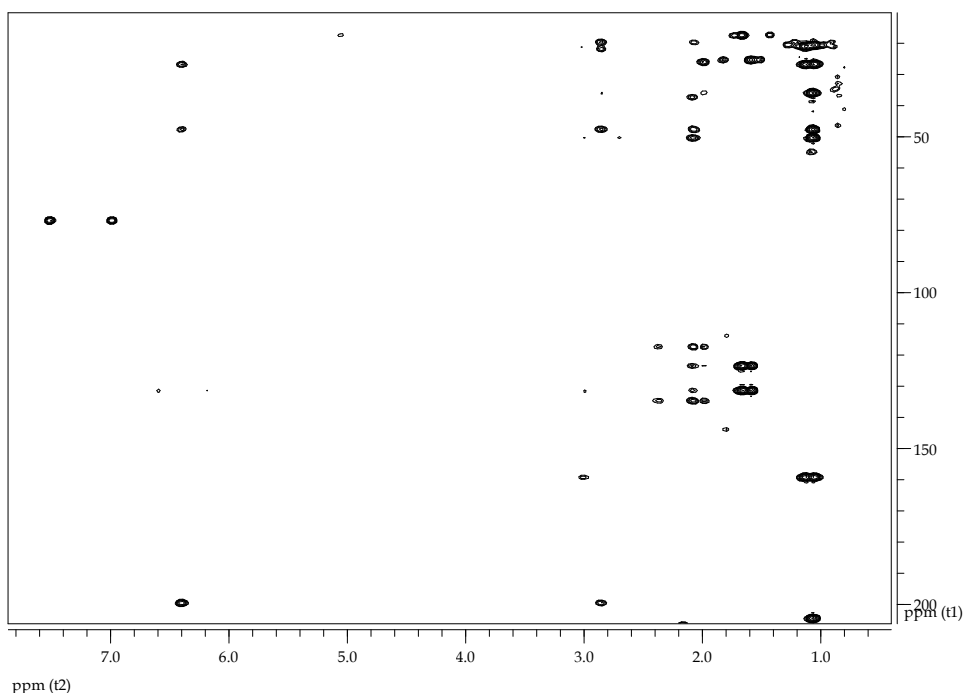


**Εικ. 95.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **14**

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **14** ήταν παρεμφερή με αυτά του **12**, με τη διαφορά ότι τα πρωτόνια  $\text{H}_3\text{-17}$  συντονίζονταν σε υψηλότερα πεδία ( $\delta$  1,05). Οι συσχετίσεις που παρατηρήθηκαν στα διδιάστατα φάσματα του μεταβολίτη **14** (Εικ. 96-Εικ. 98) υποστηρίζουν την ίδια διδιάστατη δομή με το μεταβολίτη **12**, ενώ η έλλειψη συσχέτισης στο φάσμα NOESY μεταξύ των πρωτονίων  $\text{H-6}$  και  $\text{H}_3\text{-17}$  υποδηλώνουν την *trans* συμπόκνωση των δύο δακτυλίων και επομένως την αλλαγή της σχετικής στερεοχημίας του άνθρακα  $\text{C-6}$  (Εικ. 100).

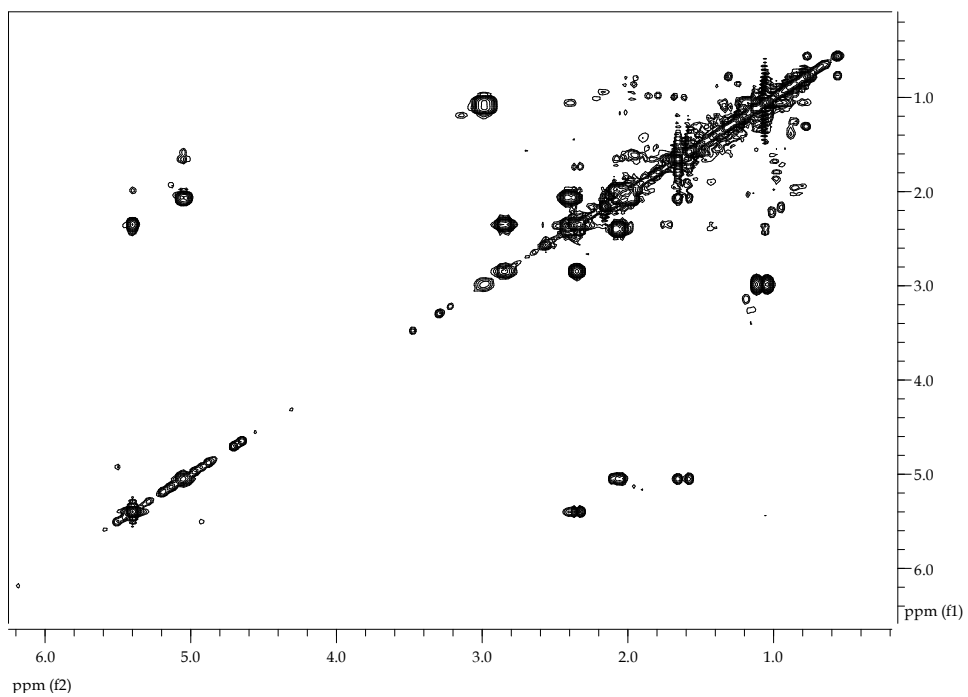


Εικ. 96. Φάσμα HSQC του μεταβολίτη 14

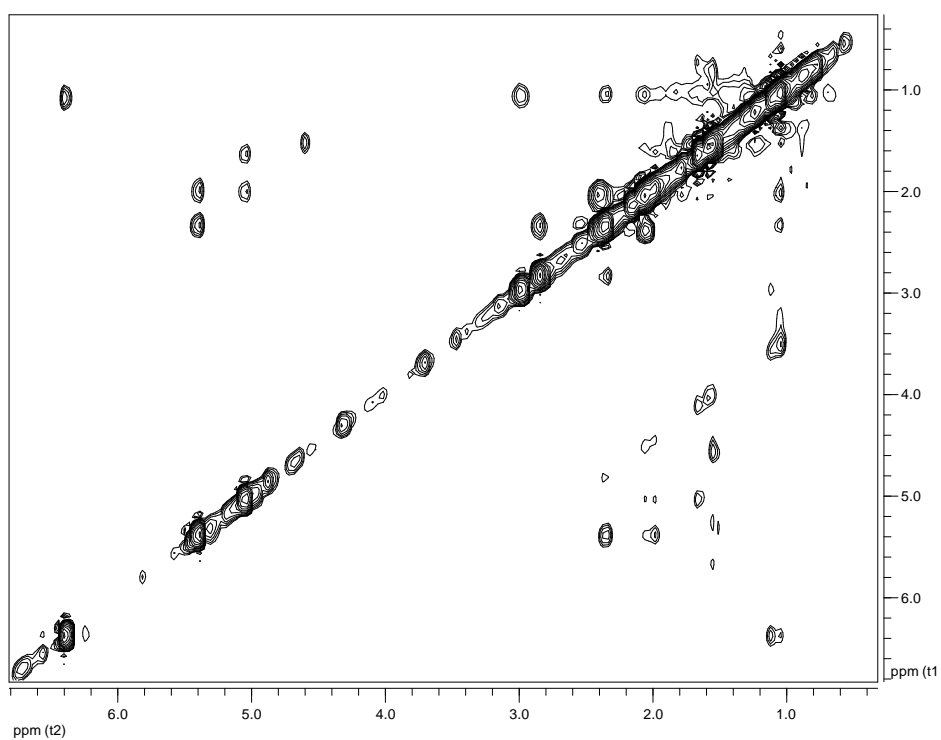


Εικ. 97. Φάσμα HMBC του μεταβολίτη 14

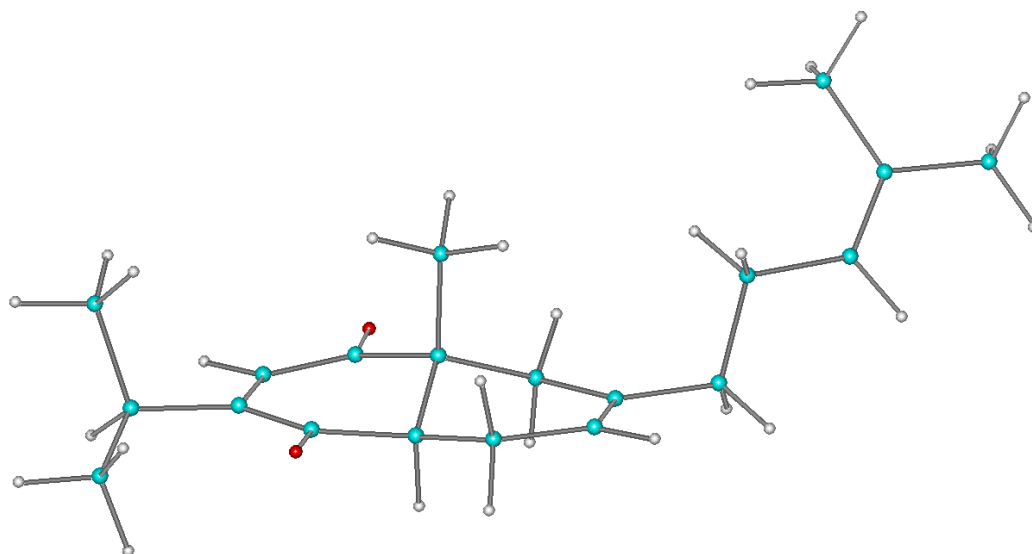




Εικ. 98. Φάσμα COSY του μεταβολίτη 14



Εικ. 99. Φάσμα NOESY του μεταβολίτη 14



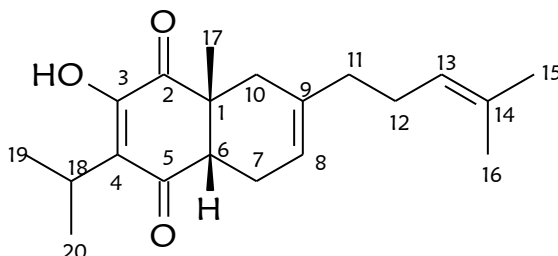
Εικ. 100. Στερεοχημική διαμόρφωση του μεταβολίτη **14**

Σύγκριση των φασματοσκοπικών δεδομένων του μεταβολίτη **14** με αυτά της βιβλιογραφίας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για νέο φυσικό προϊόν, το οποίο αποτελεί επιμερές του **12** στον C-6.

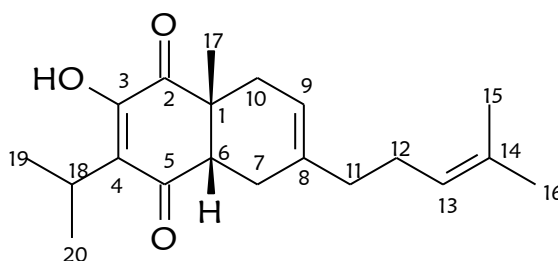
Πιν. 116:  $^1\text{H}$  (400 MHz) και  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) NMR δεδομένα του μεταβολίτη **14**

|     | $^{13}\text{C}$ | $^1\text{H}$           | HMBC         | COSY                      |
|-----|-----------------|------------------------|--------------|---------------------------|
| 1.  | 48,0            |                        | 3, 6, 10, 17 |                           |
| 2.  | 204,3           |                        | 17           |                           |
| 3.  | 132,0           | 6,38 d (0,8)           | 18           |                           |
| 4.  | 159,6           |                        | 18, 19, 20   |                           |
| 5.  | 199,8           |                        | 3, 6         |                           |
| 6.  | 50,8            | 2,83 t (8,1)           | 10, 17       | 7                         |
| 7.  | 22,2            | 2,35 m                 | 6            | 6, 8                      |
| 8.  | 117,8           | 5,39 br s              | 7, 10, 11    | 7                         |
| 9.  | 135,1           |                        | 10, 11       |                           |
| 10. | 36,4            | a 2,40 m<br>b 2,06 m   | 6, 11, 17    | 10 $\beta$<br>10 $\alpha$ |
| 11. | 37,6            | 1,98 m                 | 12           | 12                        |
| 12. | 26,4            | 2,07 m                 | 11           | 11, 13                    |
| 13. | 123,9           | 5,04 br t (6,8)        | 12, 15, 16   | 12                        |
| 14. | 131,7           |                        | 12, 15, 16   |                           |
| 15. | 17,8            | 1,58 s                 | 13, 16       | 13                        |
| 16. | 25,7            | 1,65 s                 | 15           | 13                        |
| 17. | 20,0            | 1,05 s                 | 6, 10        |                           |
| 18. | 27,2            | 2,99 sept d (6,8, 0,8) | 3, 19, 20    | 19, 20                    |
| 19. | 21,3            | 1,04 d(6,8)            | 18, 20       | 18                        |
| 20. | 20,9            | 1,11 d (6,8)           | 18, 19       |                           |

**Μεταβολίτης 15 και Μεταβολίτης 16:** 3-Υδροξυ-καντιλικοπρενόνη και 3-Υδροξυ-ισοκαντιλικοπρενόνη



Μεταβολίτης 15

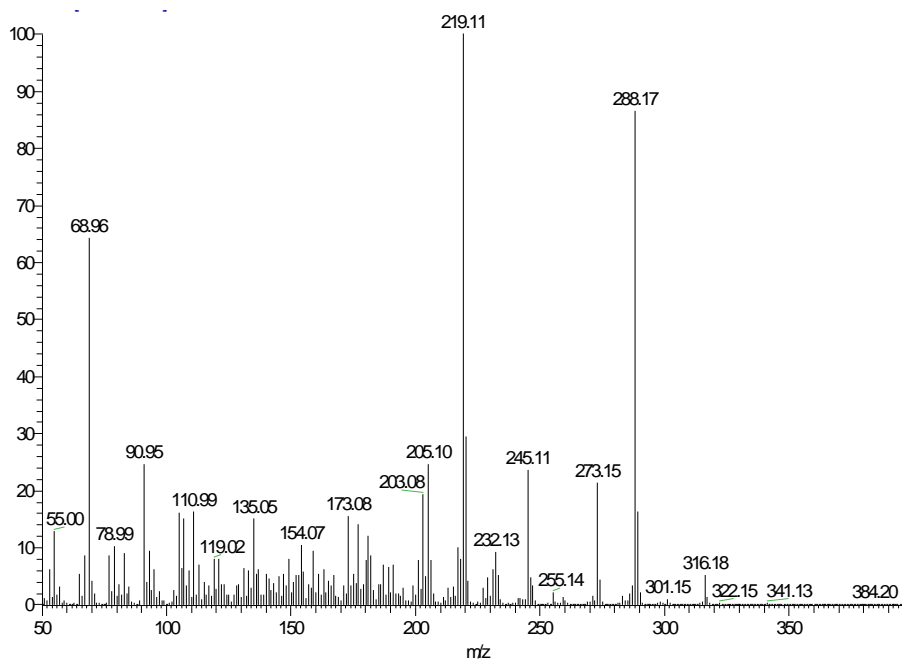


Μεταβολίτης 16

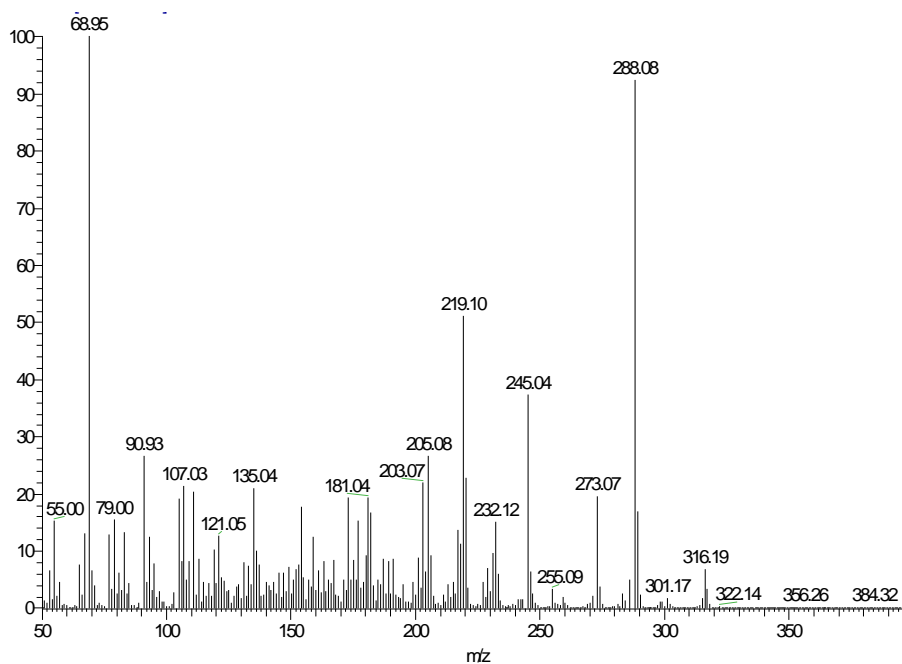
Η απομόνωση των μεταβολιτών **15** και **16** σε καθαρή μορφή δεν κατέστη εφικτή λόγω της μικρής διαθέσιμης ποσότητας και της παρόμοιας χρωματογραφικής συμπεριφοράς σε ποικίλα συστήματα. Αντ' αυτού παρελήφθησαν εμπλουτισμένα μίγματα των μεταβολιτών **15** και **16** με τη μορφή άχρωμων ελαιωδών υπολειμμάτων, συνολικής μάζας 0,5 mg και 0,6 mg, αντίστοιχα, και ταυτοποιήθηκαν κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης του μίγματος.

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) των μεταβολιτών **15** και **16** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{20}H_{28}O_3$ .

Συγκεκριμένα, τα φάσματα μάζας των μεταβολιτών **15** και **16** (Εικ. 101 και Εικ. 102, αντίστοιχα) εμφάνισαν μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  316.



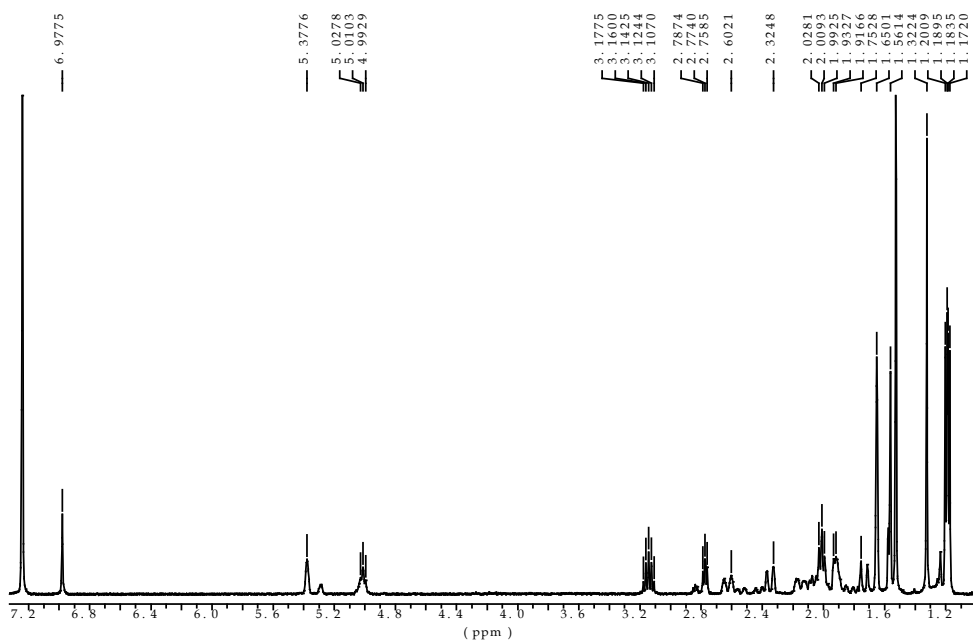
Εικ. 101. Φάσμα μάζας του μεταβολίτη 15



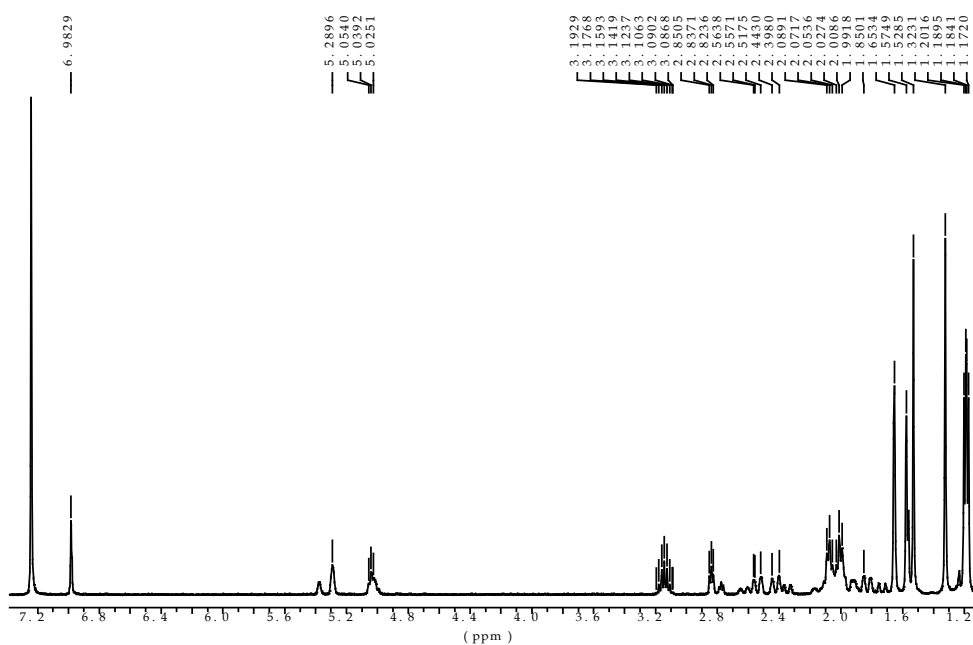
Εικ. 102. Φάσμα μάζας του μεταβολίτη 16

Στα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) των μεταβολιτών **15** και **16** (Εικ. 103 και Εικ. 104, αντίστοιχα) παρατηρήθηκαν: (i) τρεις απλές κορυφές, οι οποίες ολοκλήρωναν για τρία πρωτόνια η κάθε μία και αντιστοιχούσαν σε τρία μεθύλια σε τεταρτοταγή άτομα άνθρακα, (ii) δύο διπλές κορυφές, οι οποίες ολοκλήρωναν για τρία πρωτόνια η κάθε μία και αντιστοιχούσαν σε δύο μεθύλια σε τριτοταγή άτομα άνθρακα,

(iii) μία ευρεία απλή και μία ευρεία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  5,00-5,40 ppm που ολοκληρώναν για ένα πρωτόνιο η κάθε μία και αντιστοιχούσαν σε δύο ολεφινικά μεθίνα, και (iv) μία ευρεία απλή κορυφή που αντιστοιχούσε σε ένα ευκίνητο πρωτόνιο ενός υδροξυλίου.



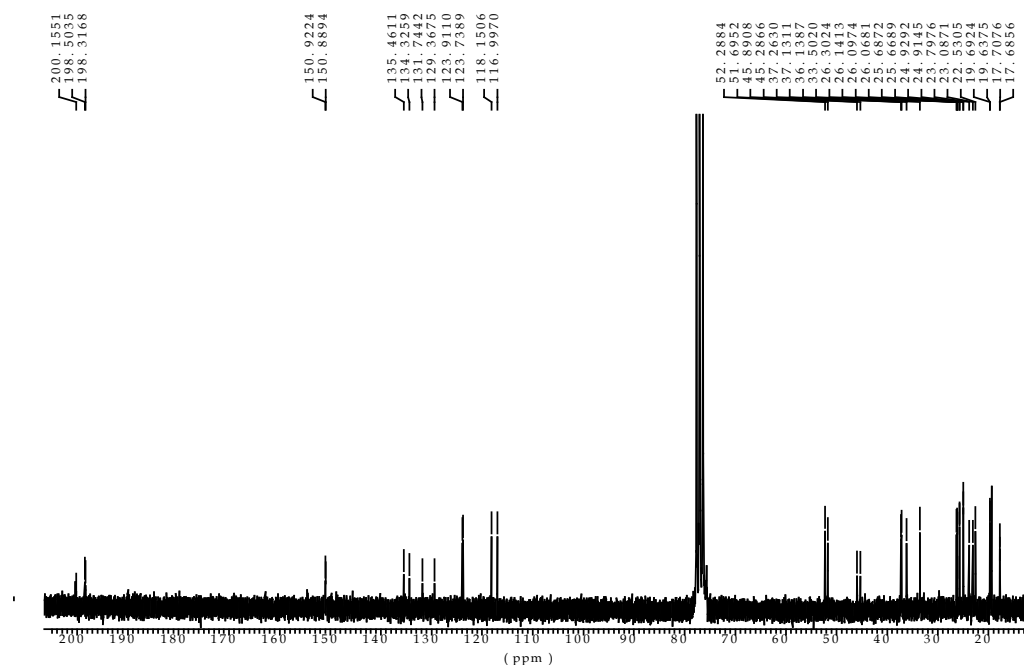
Εικ. 103. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη 15



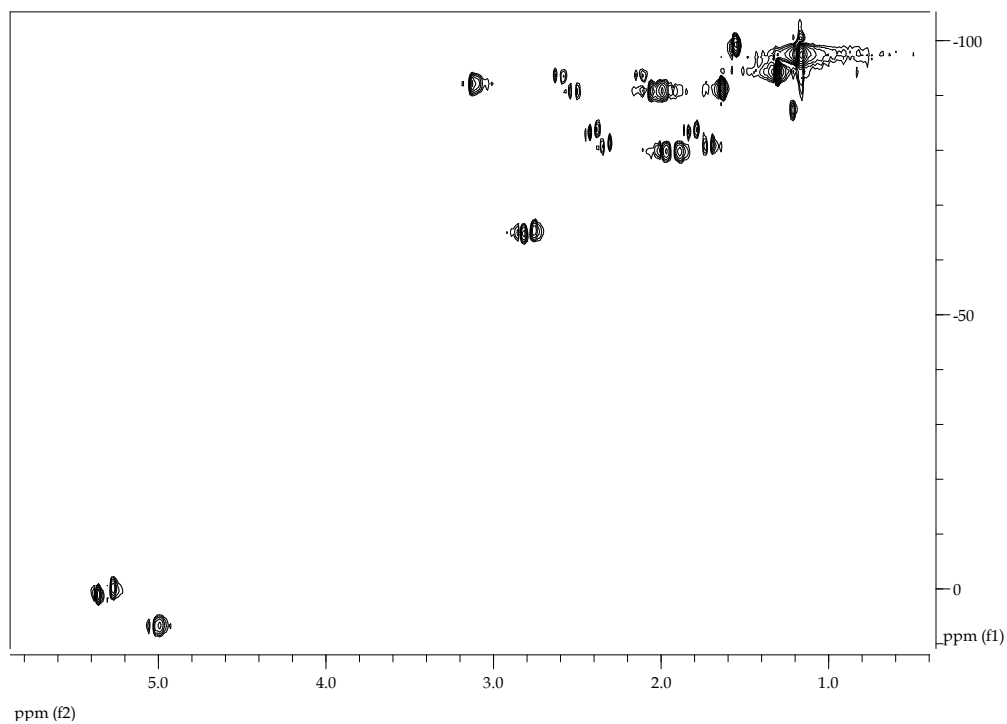
Εικ. 104. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη 16

Σύγκριση των φασματοσκοπικών δεδομένων των μεταβολιτών **15** και **16** με τα αντίστοιχα των **12** και **13** κατέστησε φανερή τη δομική ομοιότητα των μορίων και σε συμφωνία με τον μοριακό τύπο, ήταν εμφανές ότι το αρωματικό πρωτόνιο στον C-3 είχε αντικατασταθεί από ένα υδροξύλιο.

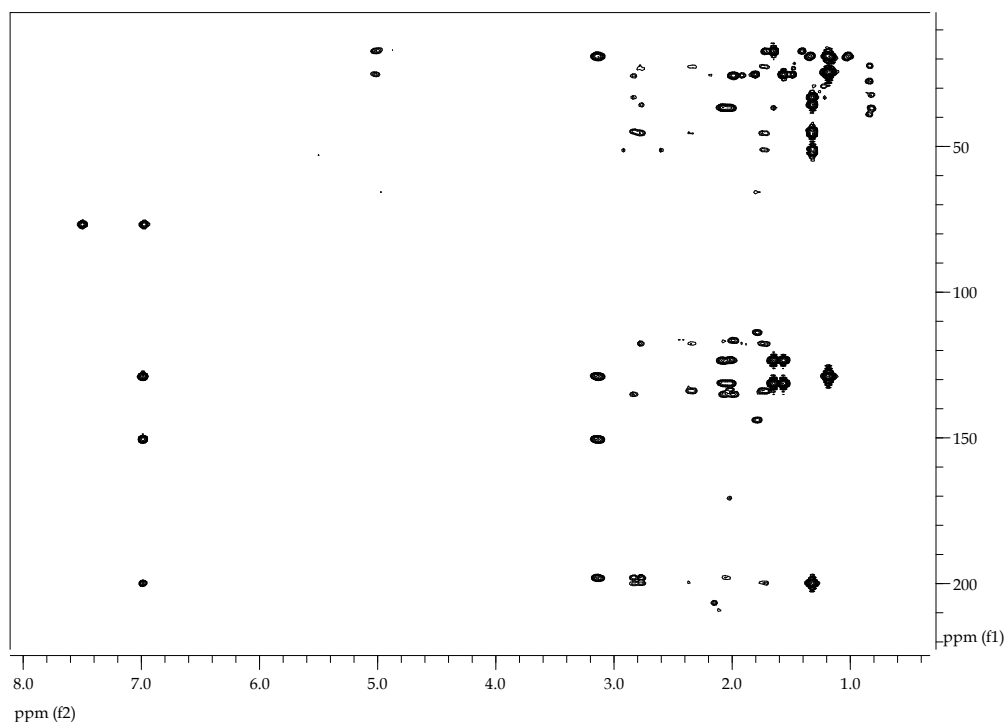
Ανάλυση των φασμάτων  $^{13}\text{C}$  NMR (Εικ. 105), HSQC (Εικ. 106), HMBC (Εικ. 107) και COSY (Εικ. 108) του μίγματος των μεταβολιτών **15** και **16** (Πιν. 117) επιβεβαίωσε την υπόθεση ότι οι μεταβολίτες **15** και **16** αποτελούσαν τα 3-υδρόξυ ανάλογα των **12** και **13**, αντίστοιχα.



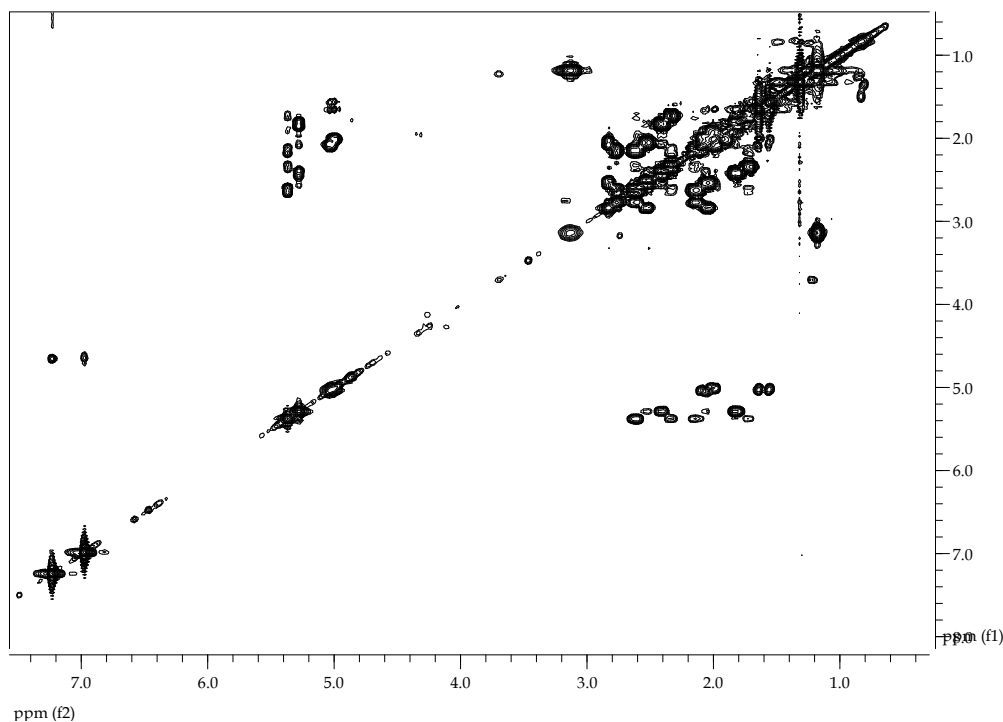
Εικ. 105. Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR των μεταβολιτών **15** και **16**



Εικ. 106. Φάσμα HSQC των μεταβολιτών 15 και 16

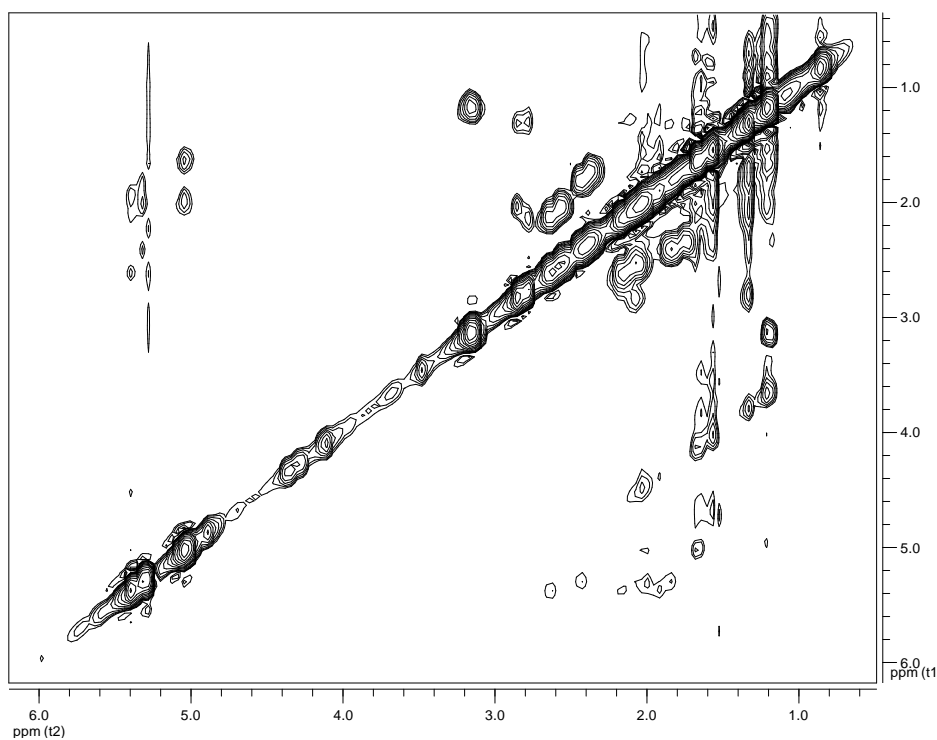


Εικ. 107. Φάσμα HMBC των μεταβολιτών 15 και 16



Εικ. 108. Φάσμα COSY των μεταβολιτών **15** και **16**

Η απόδοση της σχετικής στερεοχημείας των ασύμμετρων κέντρων των μεταβολιτών **15** και **16** πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του φάσματος NOESY (Εικ. 109). Σε πλήρη αναλογία με τους **12** και **13**, η NOE συσχέτιση των πρωτονίων H-6/H<sub>3</sub>-17 υπέδειξε τη συμπύκνωση των δύο δακτυλίων ως *cis* και προσδιόρισε τη σχετική στερεοχημεία ως 1*R*\*, 6*S*\*.



Εικ. 109. Φάσμα NOESY των μεταβολιτών **15** και **16**



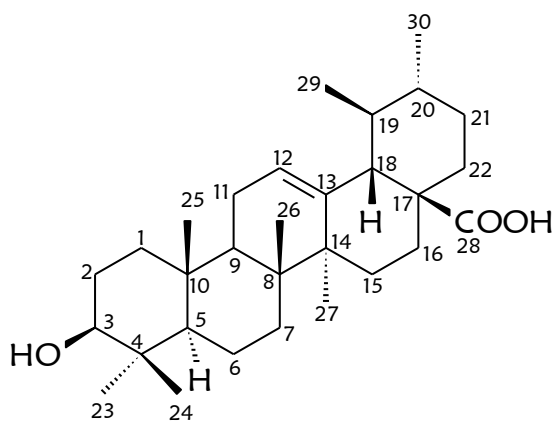
Σύγκριση των φασματοσκοπικών δεδομένων των μεταβολιτών **15** και **16** με αυτά της βιβλιογραφίας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για νέα φυσικά προϊόντα.

**Πιν. 117:**  $^1\text{H}$  (400 MHz) και  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) NMR δεδομένα των μεταβολιτών **15** και **16**

|     | <b>15</b>       |                                    | <b>16</b>       |                      |
|-----|-----------------|------------------------------------|-----------------|----------------------|
|     | $^{13}\text{C}$ | $^1\text{H}$                       | $^{13}\text{C}$ | $^1\text{H}$         |
| 1.  | 45,9            |                                    | 45,3            |                      |
| 2.  | 200,2           |                                    | 200,2           |                      |
| 3.  | 150,9           |                                    | 150,9           |                      |
| 4.  | 129,4           |                                    | 129,4           |                      |
| 5.  | 198,5           |                                    | 198,3           |                      |
| 6.  | 51,7            | 2,77 dd (6,2, 5,2)                 | 52,3            | 2,84 dd (5,7, 5,0)   |
| 7.  | 23,8            | a 2,63 m<br>b 2,14 m               | 26,3            | a 2,55 m<br>b 2,06 m |
| 8.  | 118,1           | 5,38 brs                           | 135,5           |                      |
| 9.  | 134,3           |                                    | 117,0           | 5,29 brs             |
| 10. | 36,1            | a 2,34 d (17,1)<br>b 1,75 d (17,1) | 33,5            | a 2,42 m<br>b 1,84 m |
| 11. | 37,1            | 1,93 m                             | 37,3            | 2,00 m               |
| 12. | 26,1            | 2,00 m                             | 26,1            | 2,06 m               |
| 13. | 123,7           | 5,01 brt (6,8)                     | 123,9           | 5,04 brt (6,9)       |
| 14. | 131,7           |                                    | 131,7           |                      |
| 15. | 17,7            | 1,56 s                             | 17,7            | 1,57 s               |
| 16. | 25,7            | 1,65 s                             | 25,7            | 1,65 s               |
| 17. | 23,1            | 1,32 s                             | 22,5            | 1,32 s               |
| 18. | 24,9            | 3,14 sept (7,0)                    | 24,9            | 3,14 sept (6,9)      |
| 19. | 19,3            | 1,18 d (7,0)                       | 19,3            | 1,18 d (6,9)         |
| 20. | 19,6            | 1,19 d (7,0)                       | 19,7            | 1,19 d (6,9)         |
| OH  |                 | 6,98 brs                           |                 | 6,98 brs             |

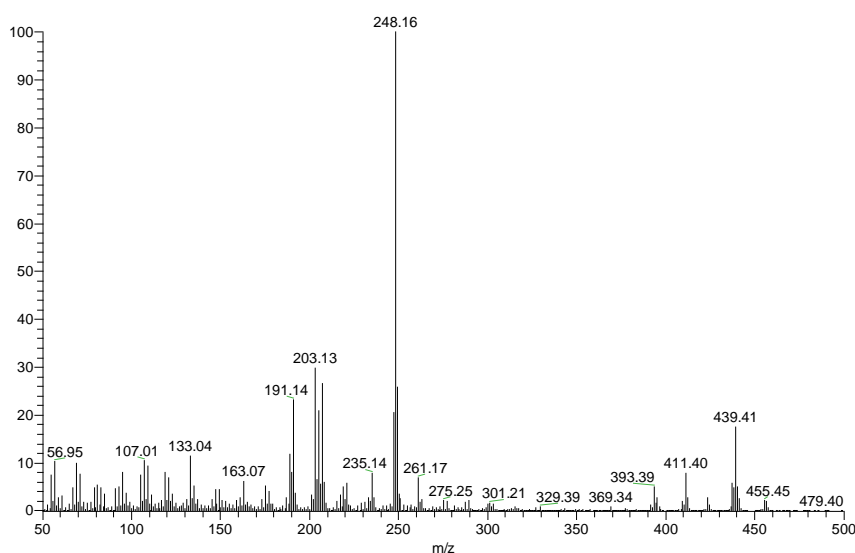
**Μεταβολίτης 17:** Ουρσολικό οξύ

Ο μεταβολίτης **17** απομονώθηκε ως λευκό, στερεό υπόλειμμα συνολικής μάζας 34,6 mg.

Μεταβολίτης **17**

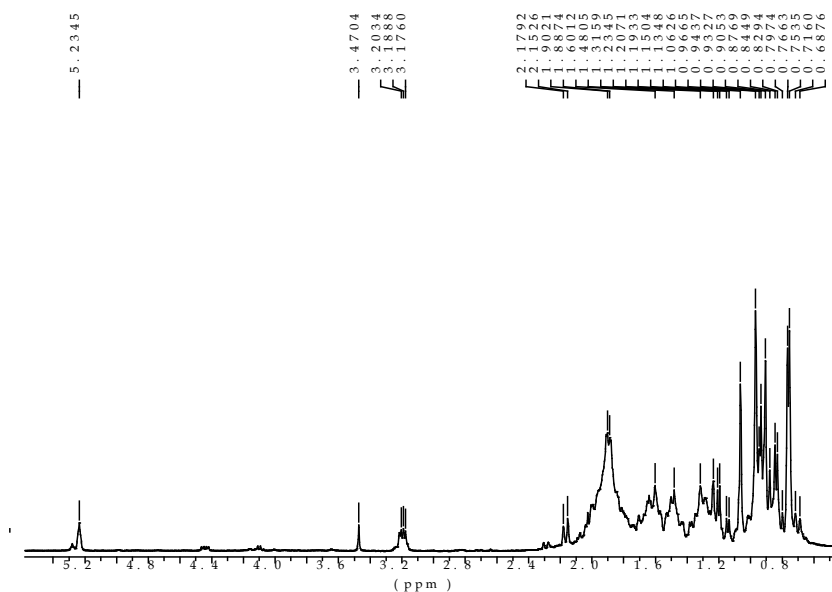
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **17** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{30}H_{48}O_3$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **17** (Εικ. 110) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  456.

**Εικ. 110.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **17**

Στο φάσμα  $^{13}C$  NMR (50 MHz,  $CDCl_3:MeOH$  9:1) του μεταβολίτη **17** (Εικ. 111) εμφανίστηκαν είκοσι εννέα κορυφές. Μεταξύ αυτών παρατηρήθηκαν δύο ολεφινικά





**Εικ. 112.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **17**

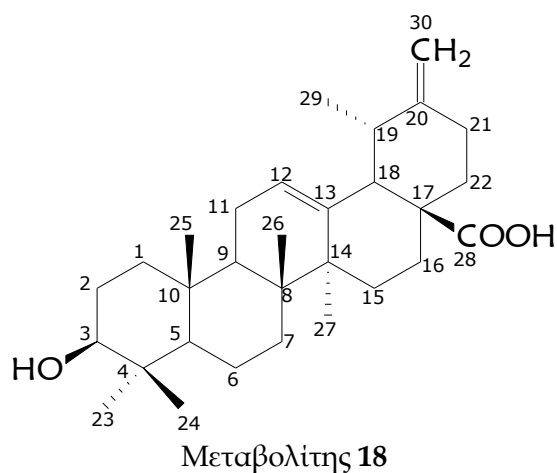
Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **17** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για το ουρσολικό οξύ (Gnoatto et al. 2008).

Ο μεταβολίτης **17** έχει απομονωθεί από το γένος *Thymus* και συγκεκριμένα από τα είδη *Th. vulgaris* (Rowe et al. 1949), *Th. dimorphus*, *Th. transcaucasicus* (Simonyan et al. 1972), *Th. dimorphus*, *Th. transcaucasicus*, *Th. kotschyanus* (Simonyan & Shinkarenko 1970), *Thymus willdenowii* (Ismaili et al. 2001), *Th. broussonettii* (Ismaili et al. 2002).

Το ουρσολικό οξύ έχει αναφερθεί ότι έχει καταπραϋντικές, σπασμολυτικές, αναλγητικές ιδιότητες (Taviano et al. 2007), αντιοξειδωτικές και ανασταλτικές του αντιπολλαπλασιαστικές ιδιότητες των κυττάρων (He & Liu 2006). Ο Liu (1995) αναφέρει για το ουρσολικό οξύ αντιμικροβιακή, ηπατοπροστατευτική, αντιφεγμονώδη, αντιογκογόνο, αντιυπερλιπιδαιμική, και κατά του έλκους δράση. Από μελέτη που πραγματοποίησαν ο Lee και οι συνεργάτες του (1988) διαπιστώθηκε ότι το ουρσολικό οξύ είχε σημαντική κυτταροτοξική δράση στις καρκινικές σειρές P-388 και L-1210, A-549. Επιπλέον παρουσιάζει αντιπρωτοζωική δράση ενάντι του *Trypanosoma cruzi* (Abe et al. 2002).

Πιν. 118.  $^1\text{H}$  (400 MHz) και  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) NMR δεδομένα του μεταβολίτη 17

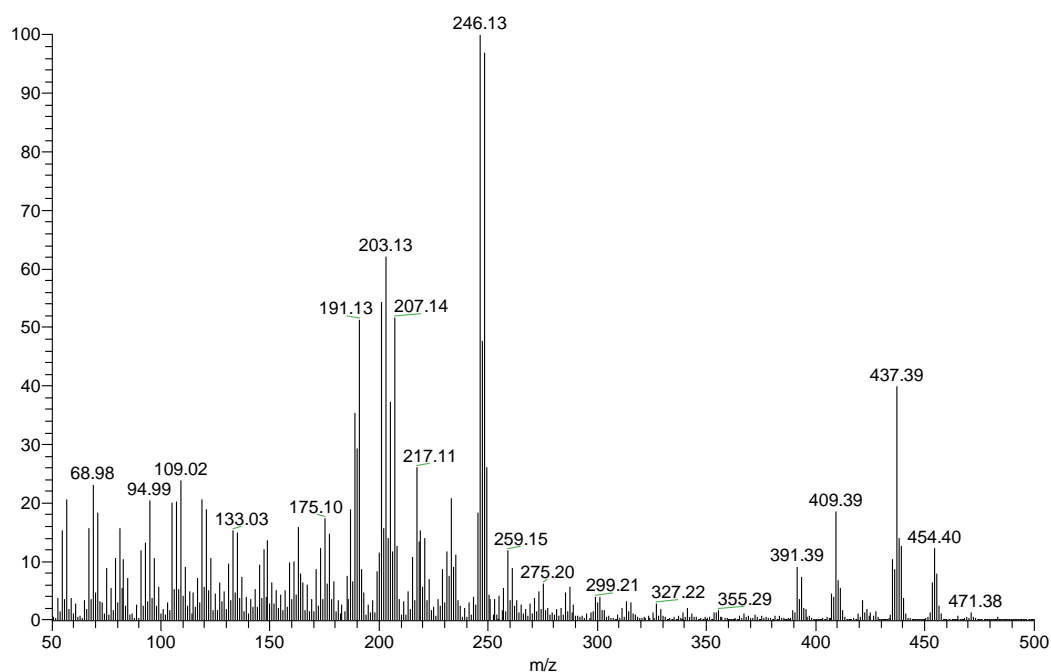
| #  | $^{13}\text{C}$ | $^1\text{H}$         |
|----|-----------------|----------------------|
| 1  | 39,3            | 0,77 s<br>1,62 m     |
| 2  | 27,9            |                      |
| 3  | 78,8            | 3,20 dd (11,0, 5,12) |
| 4  | 41,9            |                      |
| 5  | 55,1            | 0,70 d (11,3)        |
| 6  | 18,2            | 1,70 m, 1,50 m       |
| 7  | 32,9            | 1,50 m, 1,24 m       |
| 8  | 39,0            |                      |
| 9  | 49,4            | 1,50 m               |
| 10 | 36,7            |                      |
| 11 | 23,1            | 0,97 m               |
| 12 | 125,3           | 5,24 s               |
| 13 | 138,1           |                      |
| 14 | 49,0            |                      |
| 15 | 26,7            | 1,62 m               |
| 16 | 24,1            | 1,62 m               |
| 17 | 49,8            |                      |
| 18 | 52,7            | 2,17 d (10,6)        |
| 19 | 47,4            |                      |
| 20 | 38,1            | 1,02 m               |
| 21 | 30,6            | 1,62 m, 1,50 m       |
| 22 | 36,8            | 1,90 dd (11,7, 5,9)  |
| 23 | 27,9            | 0,97 m               |
| 24 | 16,8            | 0,77 s               |
| 25 | 15,3            | 0,75 s               |
| 26 | 15,4            | 0,91 s               |
| 27 | 23,4            | 1,06 s               |
| 28 |                 |                      |
| 29 | 16,8            | 0,94 d (4,8)         |
| 30 | 21,0            | 0,84 d (6,2)         |

**Μεταβολίτης 18:** Μικρομερικό οξύ

Ο μεταβολίτης **18** απομονώθηκε απομονώθηκε ως λευκό, στερεό υπόλειμμα συνολικής μάζας 12,7 mg.

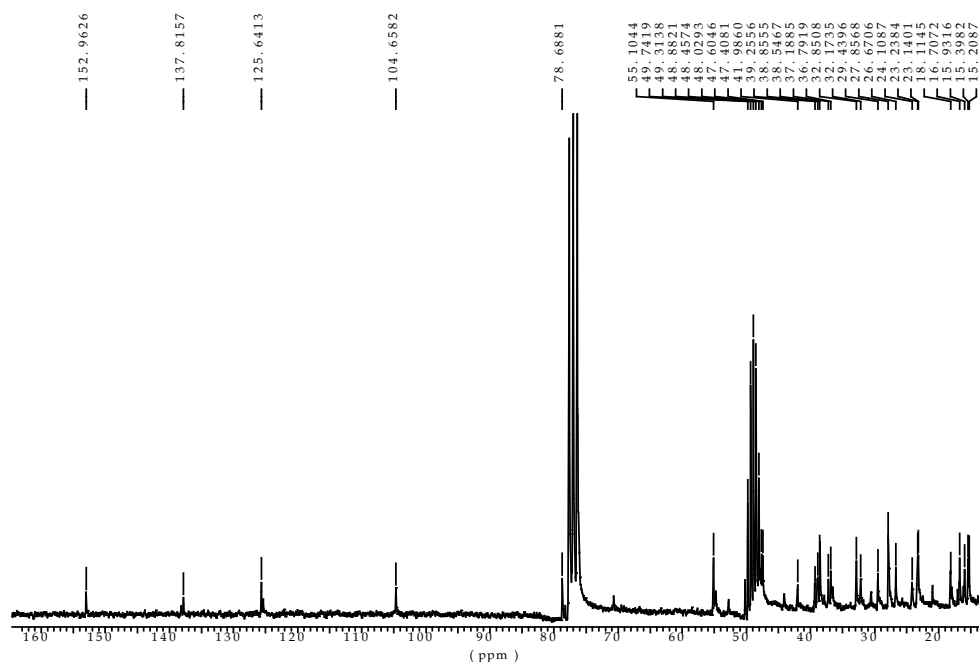
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **18** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{30}H_{46}O_3$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **18** (Εικ. 113) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  454.



**Εικ. 113.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **18**

Στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3:\text{MeOH}$  9:1) του μεταβολίτη **18** (Εικ. 114) εμφανίσθηκαν είκοσι εννέα κορυφές. Μεταξύ αυτών παρατηρήθηκαν τέσσερα ολεφινικά άτομα άνθρακα σε  $\delta$  104,7, 125,7, 137,8 και 153,4 ppm, εκ των οποίων τα δύο ήταν τεταρτοταγή, το ένα τριτοταγές και το τέταρτο δευτεροταγές, καθώς και ένα οξυγονωμένο άτομο άνθρακα σε  $\delta$  78,7.

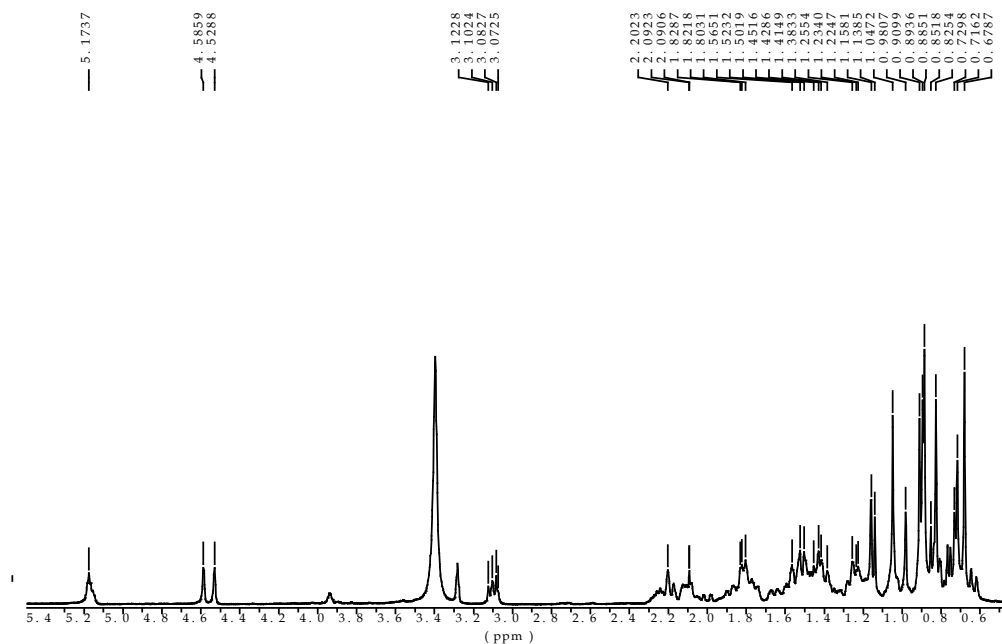


Εικ. 114. Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του μεταβολίτη **18**

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3:\text{MeOH}$  9:1) του μεταβολίτη **18** (Εικ. 115) παρατηρήθηκαν: i) μία ευρεία απλή κορυφή σε  $\delta$  5,16 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-12, ii) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  3,09 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-3, iii) δύο ευρείες απλές κορυφές σε  $\delta$  4,52 και 4,57 ppm, οι οποίες ολοκλήρωναν για ένα πρωτόνιο η κάθε μία και αντιστοιχούσαν στα H<sub>2</sub>-30, iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  0,67 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-23, v) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  0,70 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-26, vi) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  0,81 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-25, vii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  0,87 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-24, viii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,04 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-27, και ix) μία διπλή

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

κορυφή σε  $\delta$  0,89 ppm (6,5 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο μεθύλιο Me-29.



**Εικ. 115.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **18**

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **18** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για το μικρομερικό οξύ (Altinier et al. 2007, Deng et al. 1999).

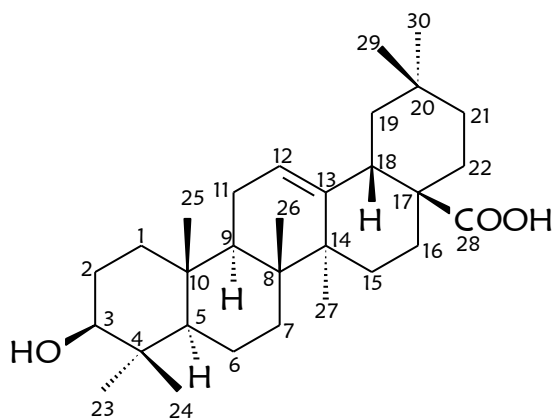


Πιν. 119.  $^1\text{H}$  (400 MHz) και  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) NMR δεδομένα του μεταβολίτη 18

| #   | $^{13}\text{C}$ | $^1\text{H}$   |
|-----|-----------------|----------------|
| 1.  | 38.5            | 1.53 m, 0.88 m |
| 2.  | 26.7            | 1.51 m         |
| 3.  | 78.7            | 3.09 m         |
| 4.  | 39.3            |                |
| 5.  | 55.1            | 0.62 m         |
| 6.  | 18.1            | 1.42 m, 1.26 m |
| 7.  | 32.9            | 1.39 m, 1.24 m |
| 8.  | 39.4            |                |
| 9.  | 47.4            | 1.41 m         |
| 10. | 37.9            |                |
| 11. | 23.2            | 1.82 m         |
| 12. | 125.6           | 5.16 m         |
| 13. | 137.8           |                |
| 14. | 42.3            |                |
| 15. | 27.9            | 2.17 m, 1.23 m |
| 16. | 24.3            | 2.03 m, 1.98 m |
| 17. | 48.0            |                |
| 18. | 55.1            | 2.18 m         |
| 19. | 37.2            | 2.24 m         |
| 20. | 153.0           |                |
| 21. | 32.2            | 2.12 m         |
| 22. | 33.7            | 1.99 m, 1.92 m |
| 23. | 15.4            | 0.67 s         |
| 24. | 27.9            | 0.87 s         |
| 25. | 15.3            | 0.81 s         |
| 26. | 16.7            | 0.70 s         |
| 27. | 23.2            | 1.04 s         |
| 28. | 180.3           |                |
| 29. | 16.2            | 0.89 d (6.5)   |
| 30. | 104.7           | 4.57 s, 4.52 s |

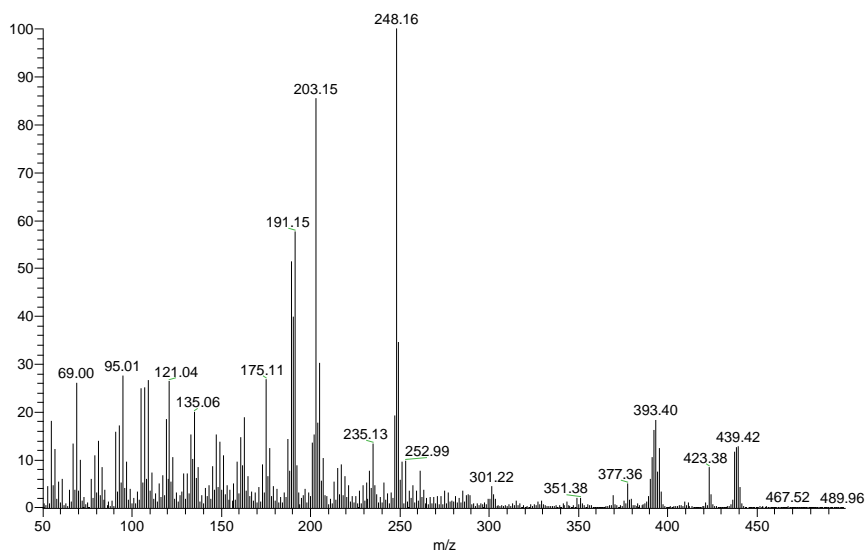
**Μεταβολίτης 19:** Ολεανολικό οξύ

Ο μεταβολίτης **19** απομονώθηκε ως λευκό, στερεό υπόλειμμα συνολικής μάζας 13,2 mg και ταυτοποιήθηκε ως ολεανολικό οξύ κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **19**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **19** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{30}H_{48}O_3$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **19** (Εικ. 116) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  456.

**Εικ. 116.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **19**

Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **19** (Εικ. 117) παρατηρήθηκαν: i) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  5,26 ppm (3,5 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για

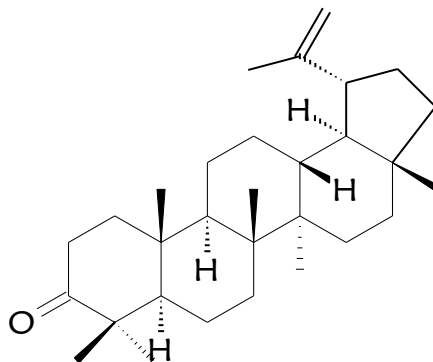


## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Το ολεανολικό οξύ έχει νεφροπροστατευτικές ιδιότητες (Patil et al. 2010). Επίσης το ολεανολικό οξύ έχει αναφερθεί ότι τροποποιεί εκλεκτικά τον υποδοχέα FXR (Liu & Wong 2010). Βρέθηκε να έχει αντιπρωτοζωική δράση ενάντια στο *Trypanosoma cruzi* (Abe et al. 2002). Υπάρχουν αναφορές για την υπογλυκαιμική, ηπατοπροστατευτική, αντιφλεγμονώδη, αντιογκογόνο, αντιυπερλιπιδαιμική, κατά του έλκους δράση του. Επιπλέον παρεμποδίζει τη δημιουργία τερηδόνας και μειώνει τη γονιμότητα (Liu 1995).

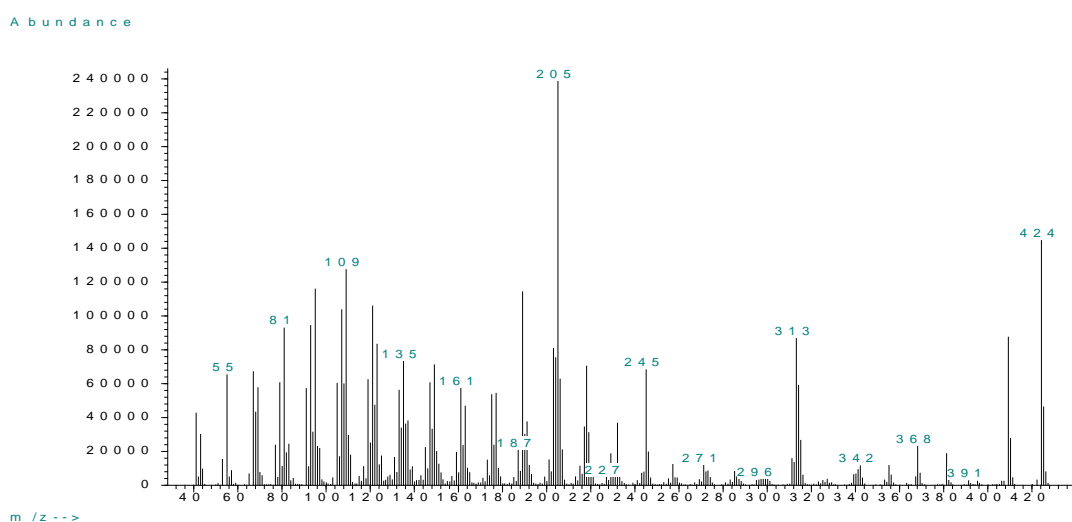
**Μεταβολίτης 20:** 20(29)-Λουπεν-3-όνη

Ο μεταβολίτης **20** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα συνολικής μάζας 1,7 mg και ταυτοποιήθηκε ως 20(29)-λουπενόνη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **20**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **20** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{30}H_{48}O$ .

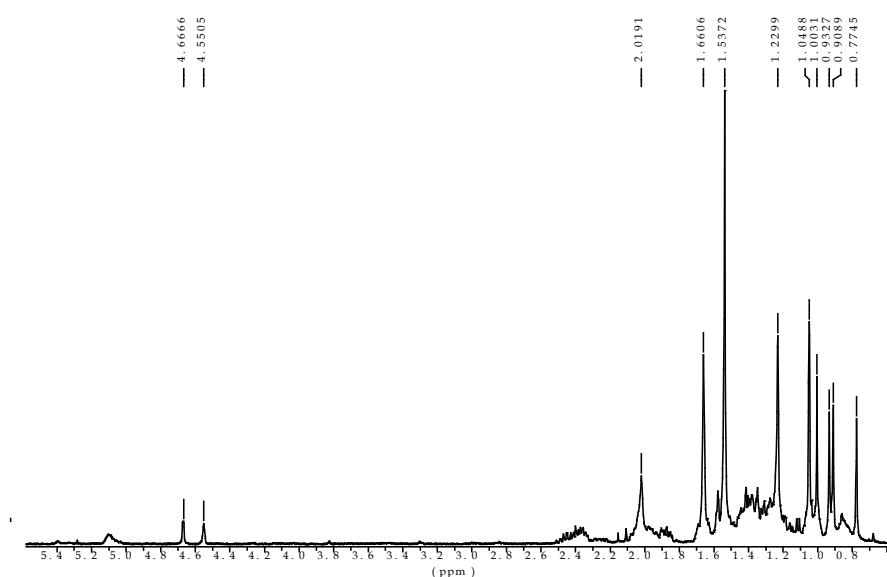
Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **20** (Εικ. 118) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  424.

**Εικ. 118.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **20**

Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **20** (Εικ. 119) παρατηρήθηκαν: (i) δύο διπλές κορυφές σε  $\delta$  4,67 και 4,55 ppm, οι οποίες ολοκληρώναν για ένα πρωτόνιο η κάθε μία και αντιστοιχούσαν στα πρωτόνια της θέσης H-29 (2,2 Hz), (ii) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  2,41 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

και αντιστοιχούσε στο H-19, (iii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,66 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-30, (iv) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  1,05 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για έξι πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα μεθύλια Me-23 και Me-26, (v) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,00 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-24, (vi) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  0,93 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-27, (vii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  0,91 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-25 και (viii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  0,78 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-28.

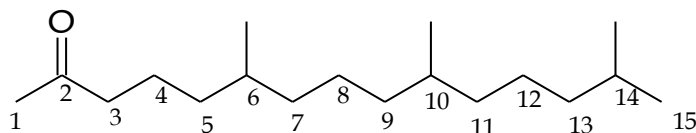


**Εικ. 119.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **20**

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **20** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για την 20(29)λουπεν-3-όνη (Kim et al. 2001, Prachayasittikul et al. 2010).

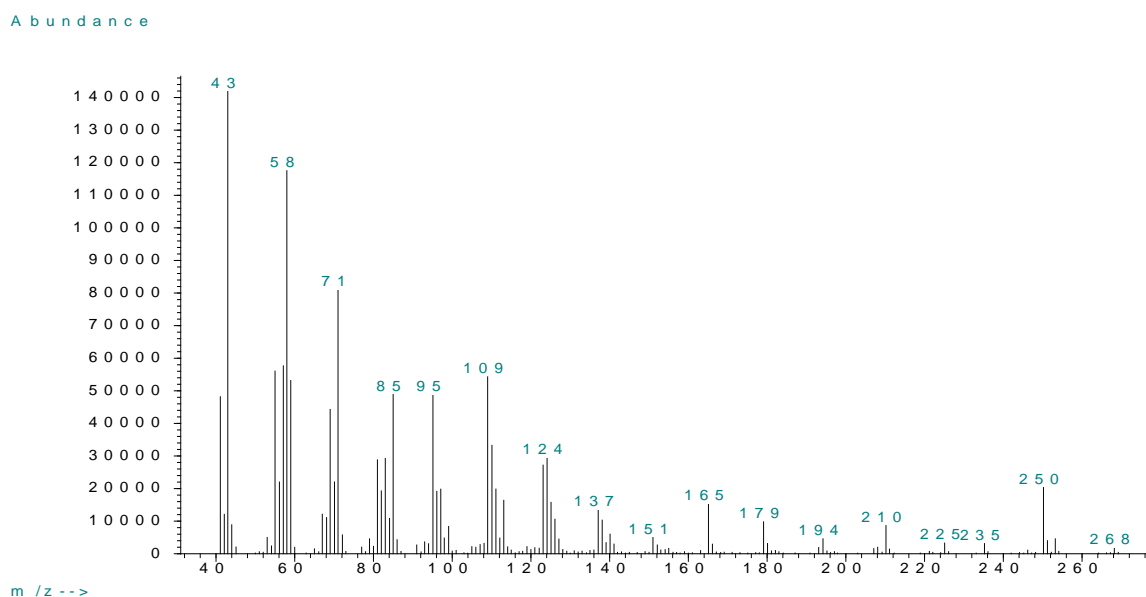
**Μεταβολίτης 21:** Εξαϋδροφαρνεσυλοακετόνη

Ο μεταβολίτης **21** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα συνολικής μάζας 3,0 mg και ταυτοποιήθηκε ως εξαϋδροφαρνεσυλοακετόνη ή 6,10,14-τριμεθυλοπενταδεκαν-2-όνη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **21**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **21** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{18}H_{36}O$ .

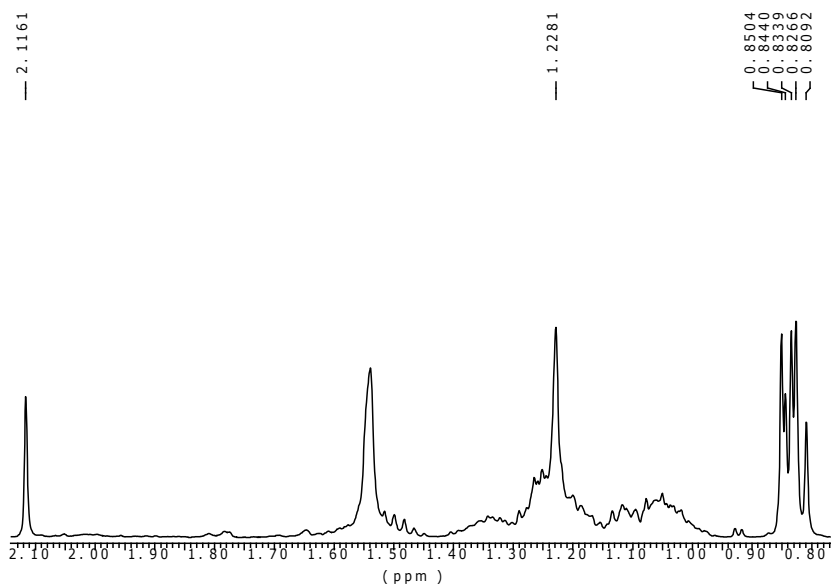
Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **21** (Εικ. 120) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  268.

Εικ. 120. Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **21**

Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **21** (Εικ. 121) παρατηρήθηκαν: (i) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  2,12 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-1, (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  0,85 ppm (6,6 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-6, (iii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  0,84 ppm (7,0 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

αντιστοιχούσε στο Me-10, (iv) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  0,82 ppm (7,0 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-14, (v) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,23 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για 18 πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλενίων.



**Εικ. 121.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **21**

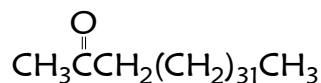
Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **21** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για την εξαΰδροφαρνεσυλοακετόνης (Arai et al. 1998).

Ο μεταβολίτης αυτός έχει απομονωθεί επίσης από τα φυτά *Th. aznavourii* (Tumen et al. 1998), *Th. samius*, *Th. atticus* και *Th. parnassicus* (Tzakou & Constantinidis 2005).



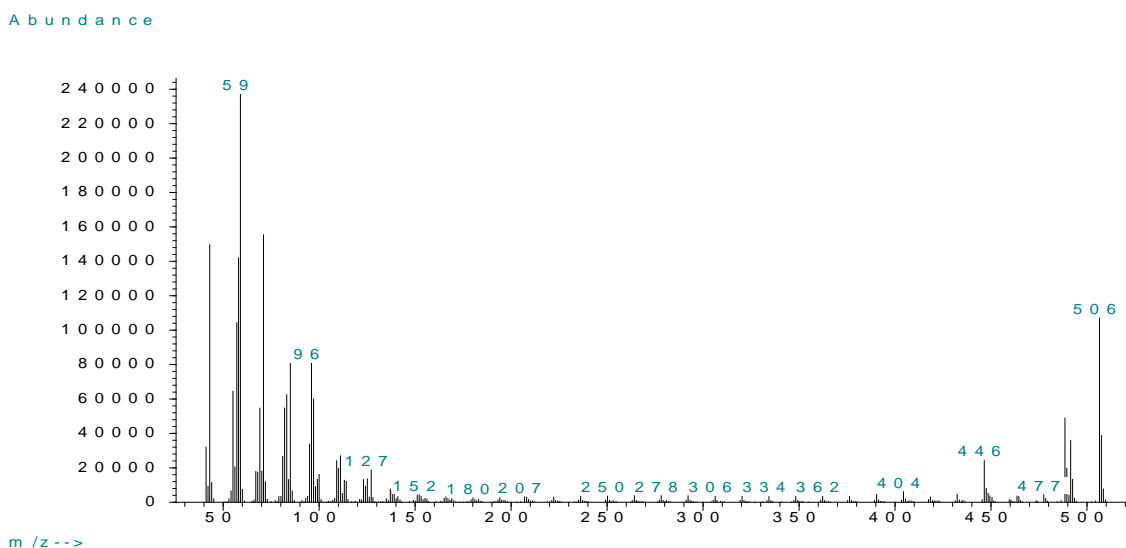
**Μεταβολίτης 22:** Τριακονταπενταν-2-όνη

Ο μεταβολίτης **22** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα συνολικής μάζας 1,2 mg και ταυτοποιήθηκε ως τριακονταπενταν-2-όνη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **22**

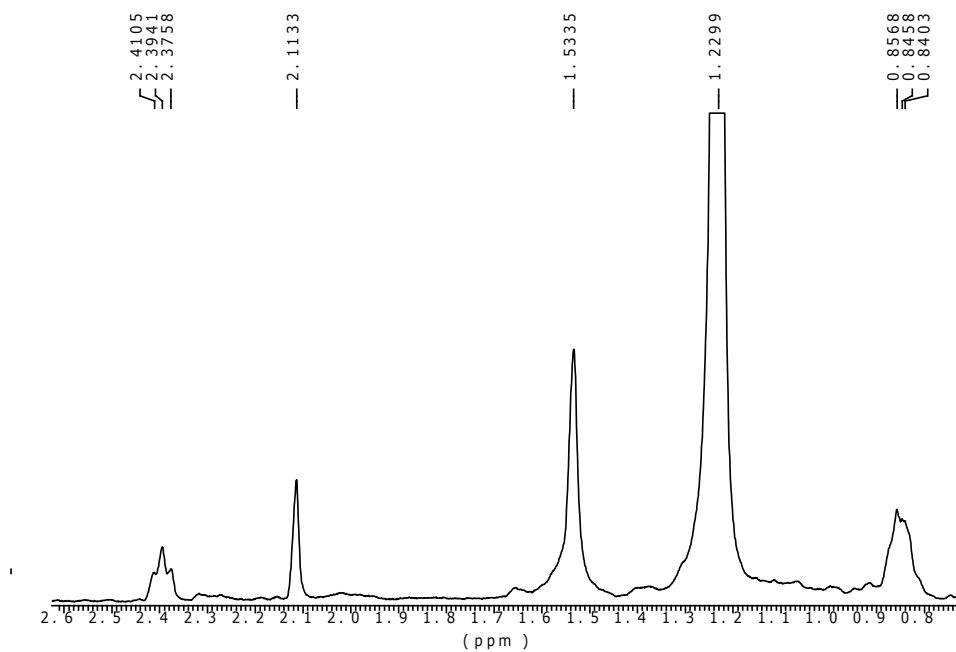
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **22** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $\text{C}_{35}\text{H}_{70}\text{O}$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **22** (Εικ. 122) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[\text{M}]^+$  σε  $m/z$  506.

**Εικ. 122.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **22**

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **22** (Εικ. 123) παρατηρήθηκαν: (i) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  2,39 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-3 (7,1 Hz), (ii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  2,11 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του μεθυλίου της θέσης 1, (iii) μία ευρεία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,23 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για 62 πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλενίων των θέσεων 4-34, (iv) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  0,85 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια, τα οποία αντιστοιχούσαν στα πρωτόνια του μεθυλίου της θέσης 35.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

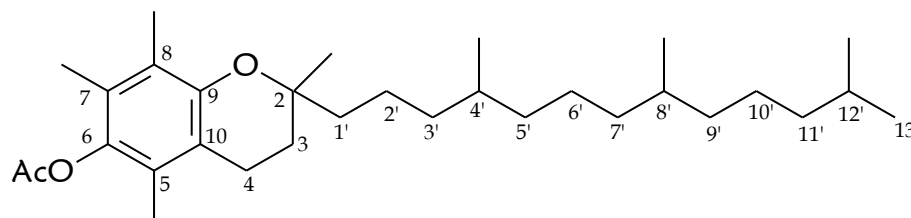


**Εικ. 123.** Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του μεταβολίτη **22**

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **22** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για την τριακονταπενταν-2-όνη (Mason et al. 1990, Sharkey et al. 1956).

**Μεταβολίτης 23:** Οξικός α-τοκοφερυλεστέρας

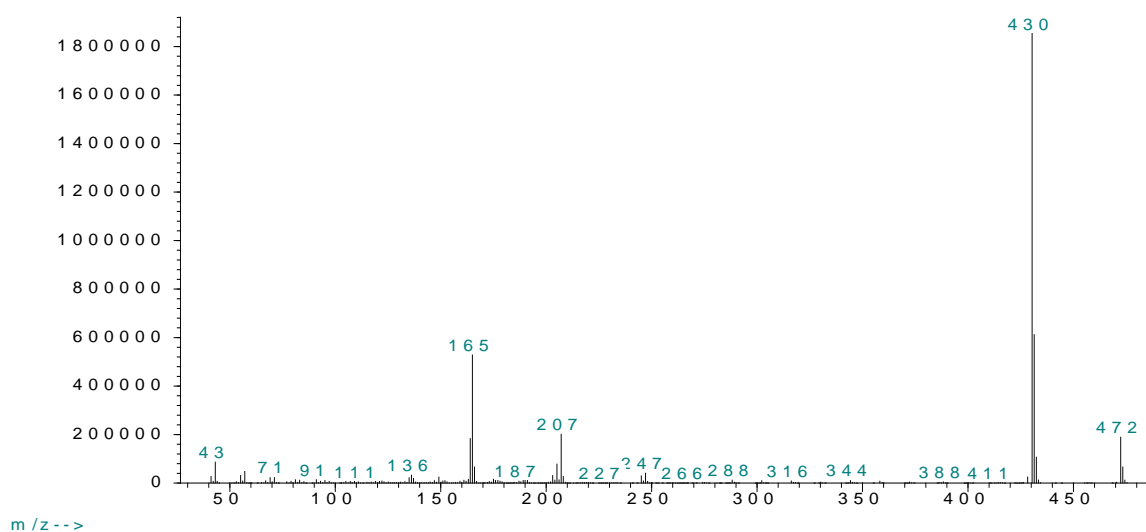
Ο μεταβολίτης **23** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα συνολικής μάζας 0,9 mg και ταυτοποιήθηκε οξικός α-τοκοφερυλεστέρας κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

**Μεταβολίτης 23**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **23** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{31}H_{52}O_3$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **23** (Εικ. 124) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  472.

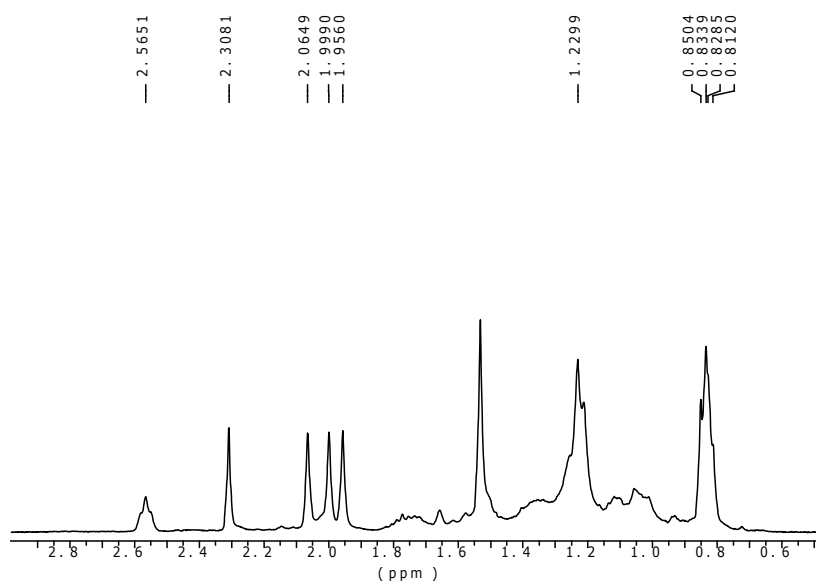
Abundance

**Εικ. 124.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **23**

Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **23** (Εικ. 125) παρατηρήθηκαν: (i) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  2,57 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσης H-4, (ii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  2,31 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της ακετυλομάδας, (iii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  2,06 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-8, (iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  2,00 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-7, (v) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,96 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-5, (vi) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  1,23 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για 18 πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλενίων και (vii) τέσσερις απλές κορυφές σε  $\delta$  0,85, 0,94, 0,83 και 0,81, καθεμία από τις οποίες ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια, τα οποία αντιστοιχούσαν στα μεθύλια των θέσεων 12', 13', 4' και 8'.

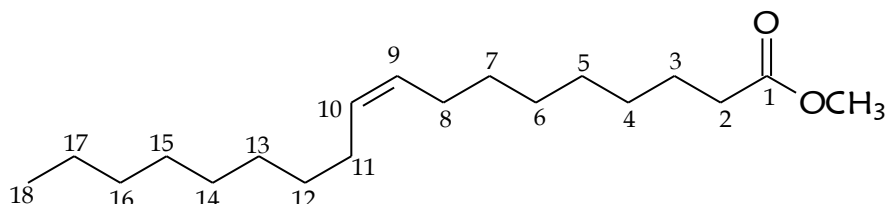


**Εικ. 125.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **23**

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **23** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για τον οξικό α-τοκοφερυλεστέρα (Baker & Myers 1991).

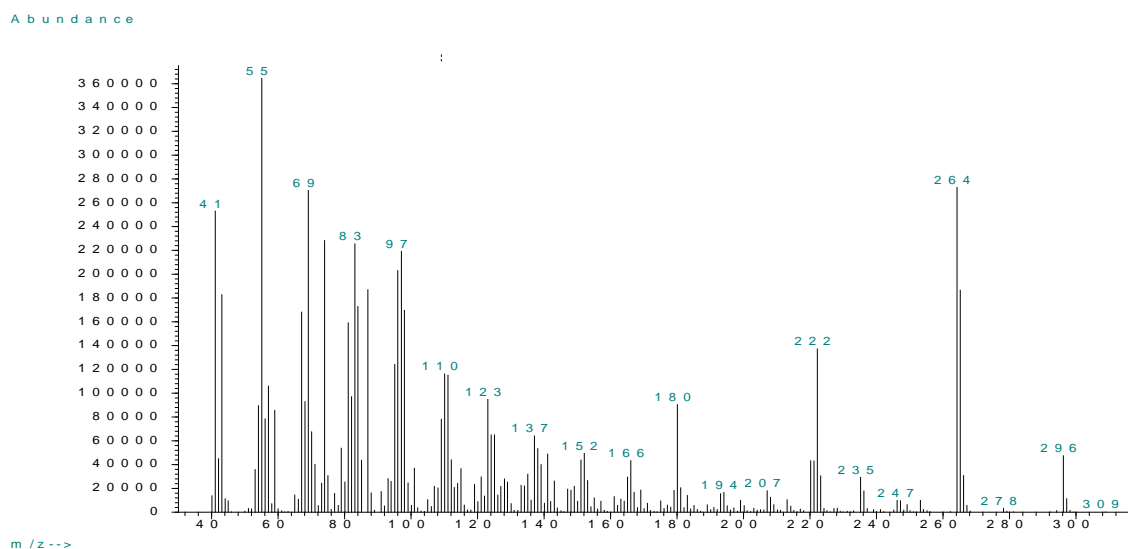
**Μεταβολίτης 24:** Μεθυλεστέρας ελαϊκού οξέος

Ο μεταβολίτης **24** απομονώθηκε ως άχρωμο, ελαιώδες υπόλειμμα συνολικής μάζας 0,7 mg και ταυτοποιήθηκε ως μεθυλεστέρας ελαϊκού οξέος ή εστέρας του 9(2)-δεκαοκτενοϊκού οξέος κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **24**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **24** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{19}H_{36}O_2$ .

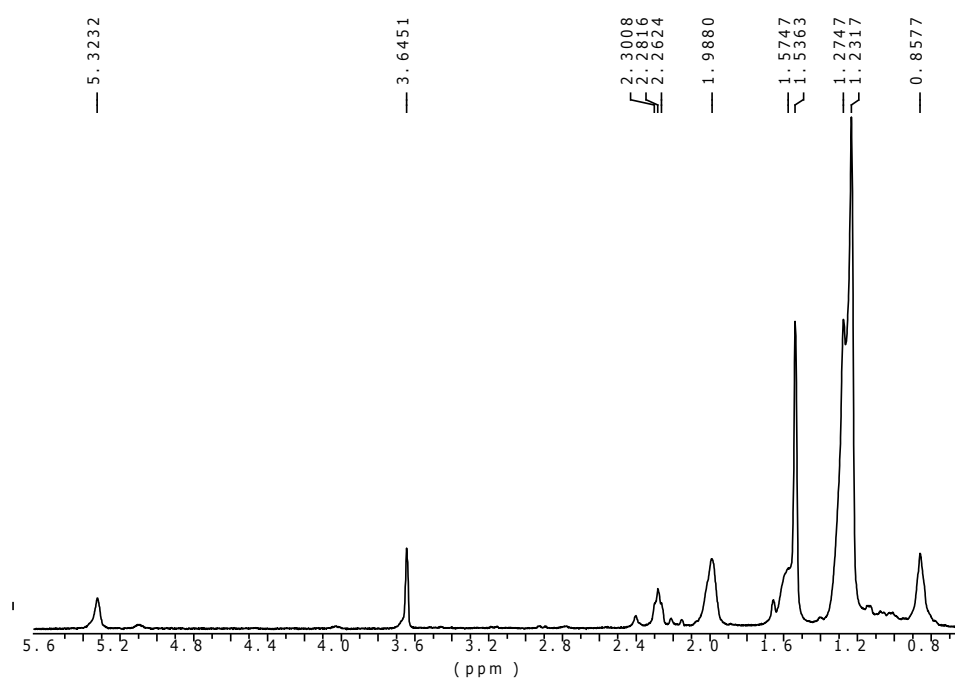
Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **24** (Εικ. 126) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  296.

**Εικ. 126.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **24**

Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **24** (Εικ. 127) παρατηρήθηκαν: (i) μία ευρεία απλή κορυφή σε  $\delta$  5,32 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του διπλού δεσμού H-9 και H-10, (ii)

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

μία απλή κορυφή σε  $\delta$  3,65 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του μεθυλίου της μεθοξυλομάδας, (iii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  2,28 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσης H-2 (7,7 Hz), (iv) μία ευρεία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,99 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τέσσερα πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλενίων H-8 και H-11, (v) μία ευρεία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,58 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-3, (vi) μια πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  1,23 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για είκοσι πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα H<sub>2</sub>-4 έως H<sub>2</sub>-7 και H<sub>2</sub>-12 έως H<sub>2</sub>-17 και (vii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  0,86 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-18.

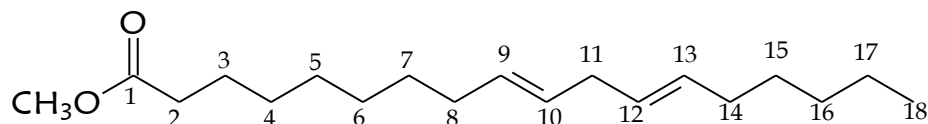


Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του μεταβολίτη **24**

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **24** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για το μεθυλεστέρα του ελαϊκού οξέος (Pinheiro et al. 2009).

**Μεταβολίτης 25:** Μεθυλεστέρας λινολεϊκού οξέος

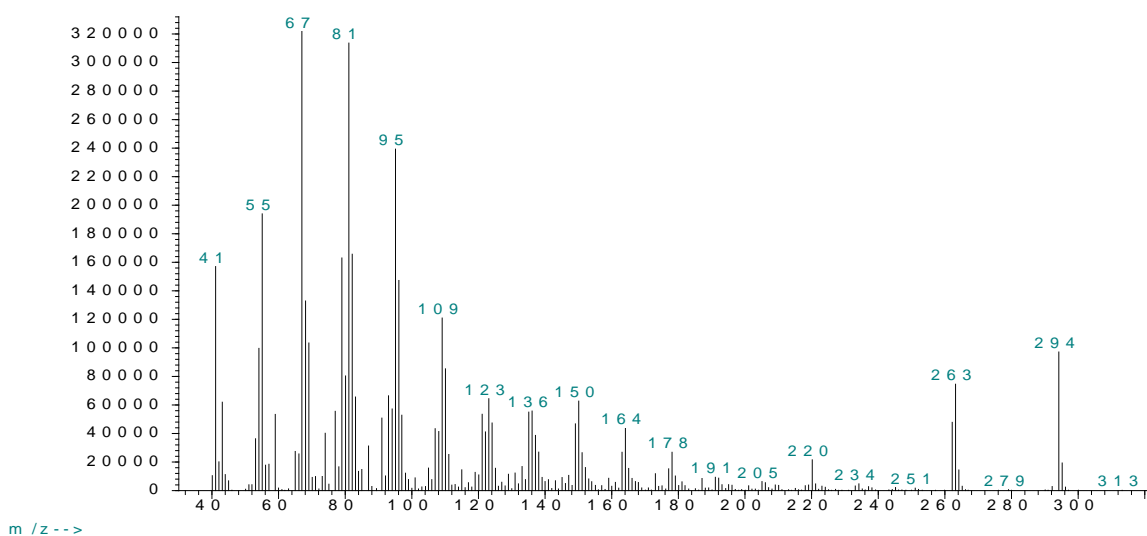
Ο μεταβολίτης **25** απομονώθηκε ως άχρωμο υπόλειμμα συνολικής μάζας 0,9 mg και ταυτοποιήθηκε ως μεθυλεστέρας λινολεϊκού οξέος ή εστέρας του 9E, 12E-δεκαοκταδιενοϊκού οξέος κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

**Μεταβολίτης 25**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) του μεταβολίτη **25** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{19}H_{34}O_2$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **25** (Εικ. 127) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  294.

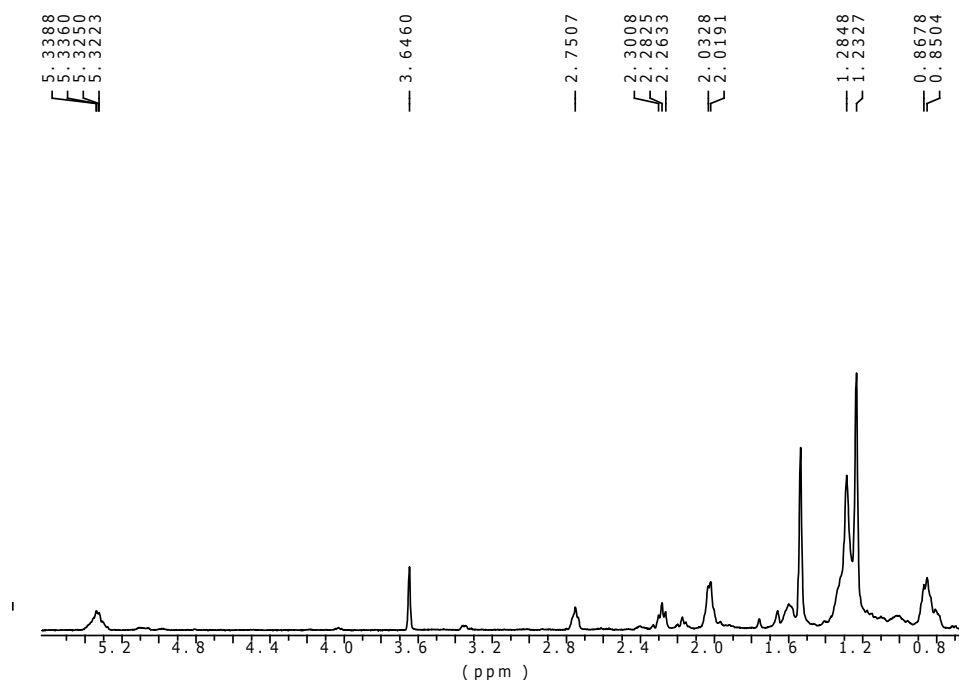
Abundance

**Εικ. 127.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **25**

Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **25** (Εικ. 128) παρατηρήθηκαν: (i) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  5,33 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τέσσερα πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των διπλών δεσμών των θέσεων 9 και 12, (ii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  3,65 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του μεθυλίου της μεθοξυομάδας, (iii) μία τριπλή κορυφή

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

σε  $\delta$  2,75 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του μεθυλενίου στη θέση 11 (6,0 Hz), (iv) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  2,28 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα H-2 (7,5 Hz), (v) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  2,02 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τέσσερα πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλενίων των θέσεων 8 και 14, (vi) δύο απλές κορυφές σε  $\delta$  1,29 και 1,23 ppm, οι οποίες ολοκλήρωναν για δεκαέξι πρωτόνια και αντιστοιχούσαν στα πρωτόνια H<sub>2</sub>-3 έως H<sub>2</sub>-7 και H<sub>2</sub>-15 έως H<sub>2</sub>-17 και (vii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  0,85 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-18.



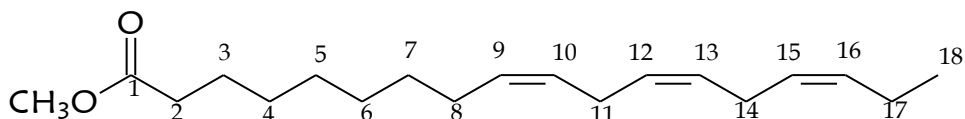
Εικ. 128. Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του μεταβολίτη **25**

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **25** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για το μεθυλεστέρα του λινολεϊκού οξέος (Aldrich 1993).



**Μεταβολίτης 26:** Μεθυλεστέρας λινολενικού οξέος

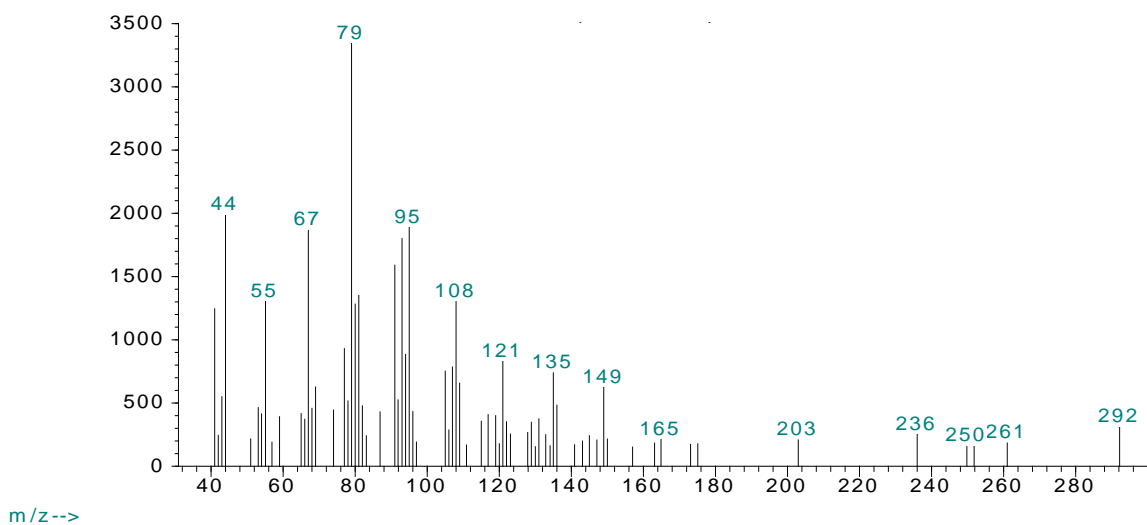
Ο μεταβολίτης **26** απομονώθηκε ως άχρωμο, ελαιώδες υπόλειμμα συνολικής μάζας 1,2 mg και ταυτοποιήθηκε ως μεθυλεστέρας λινολενικού οξέος κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

**Μεταβολίτης 26**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR και MS) οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{19}H_{32}O_2$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **26** (Εικ. 129) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  292.

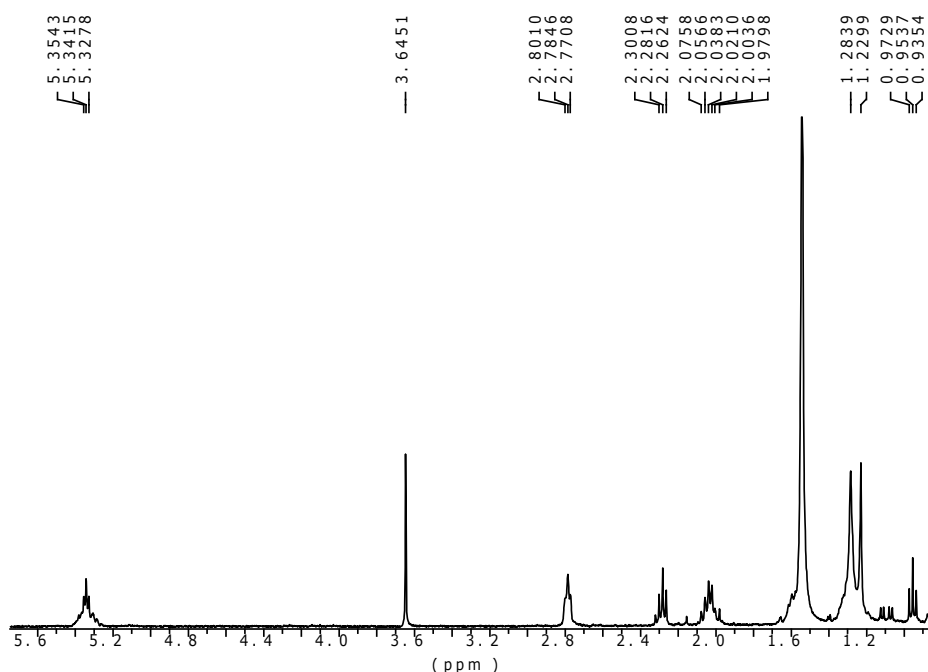
Abundance

**Εικ. 129.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **26**

Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη **26** (Εικ. 130) παρατηρήθηκαν: (i) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  5,34 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για έξι πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των διπλών δεσμών των θέσεων 9, 12 και 15, (ii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  3,65 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του μεθυλίου της μεθοξυομάδας, (iii) μία τριπλή κορυφή

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

σε  $\delta$  2,78 ppm, η οποία ολοκληρώνει για τέσσερα πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλενίων στις θέσεις 11 και 14 (6,0 Hz), (iv) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  2,28 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα H-2 (7,5 Hz), (v) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  2,03 ppm, η οποία ολοκληρώνει για τέσσερα πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλενίων H<sub>2</sub>-8 και H<sub>2</sub>-17, (vi) δύο απλές κορυφές σε  $\delta$  1,28 και 1,23 ppm, οι οποίες ολοκληρώναν για δέκα πρωτόνια και αντιστοιχούσαν στα πρωτόνια H<sub>2</sub>-3 έως H<sub>2</sub>-7 (vii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  0,95 ppm, η οποία ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο Me-18.

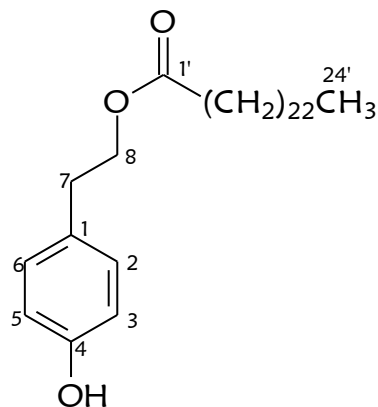


Εικ. 130. Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του μεταβολίτη **26**

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **26** του βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για το μεθυλεστέρα του λινολενικού οξέος (Aldrich 1993).

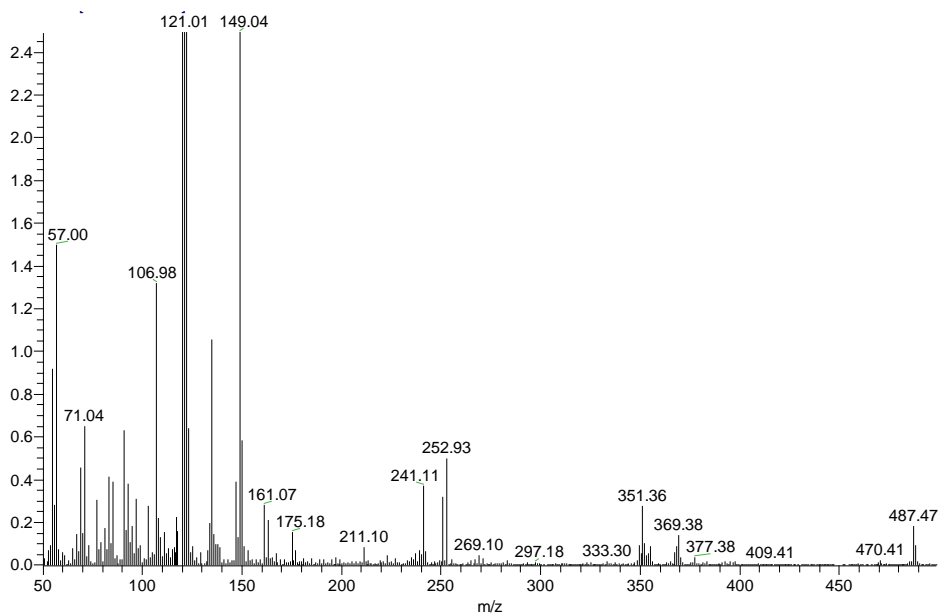
**Μεταβολίτης 27:** Λιγνοκερικός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας

Ο μεταβολίτης **27** απομονώθηκε ως λευκό, στερεό υπόλειμμα συνολικής μάζας 19,7 mg και ταυτοποιήθηκε ως λιγνοκερικός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

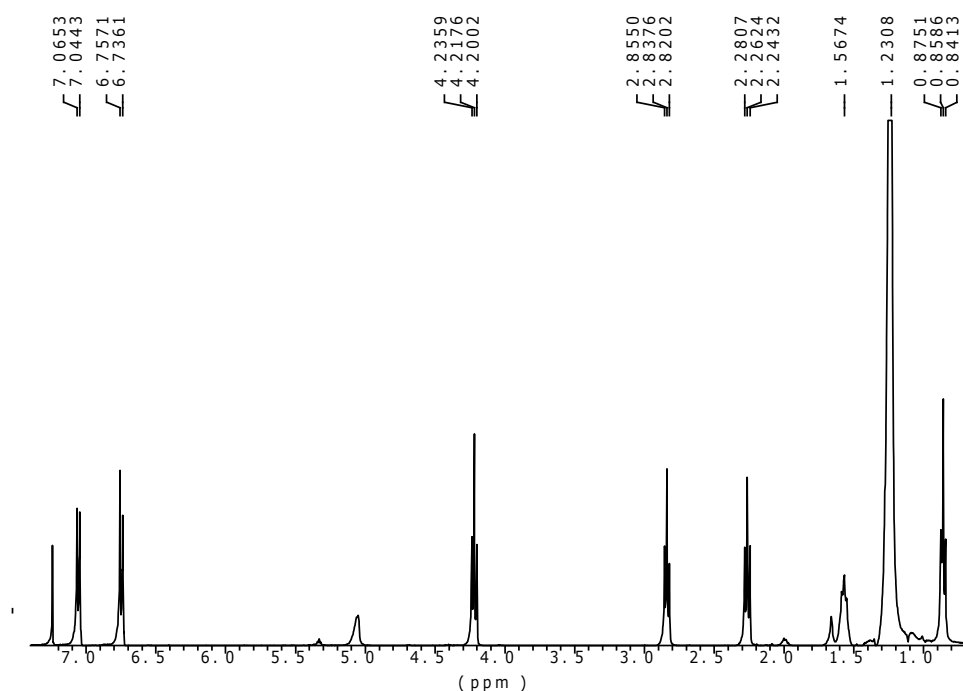
Μεταβολίτης **27**

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα (NMR) του μεταβολίτη **27** παρέπεμπαν σε εστέρα της 4-υδροξυ-κινναμυλικής αλκοόλης (Houghton 1989).

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **27** (Εικ. 131) εμφάνισε ψευδομοριακό ιόν  $[M-H]^+$  σε  $m/z$  487.

**Εικ. 131.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **27**

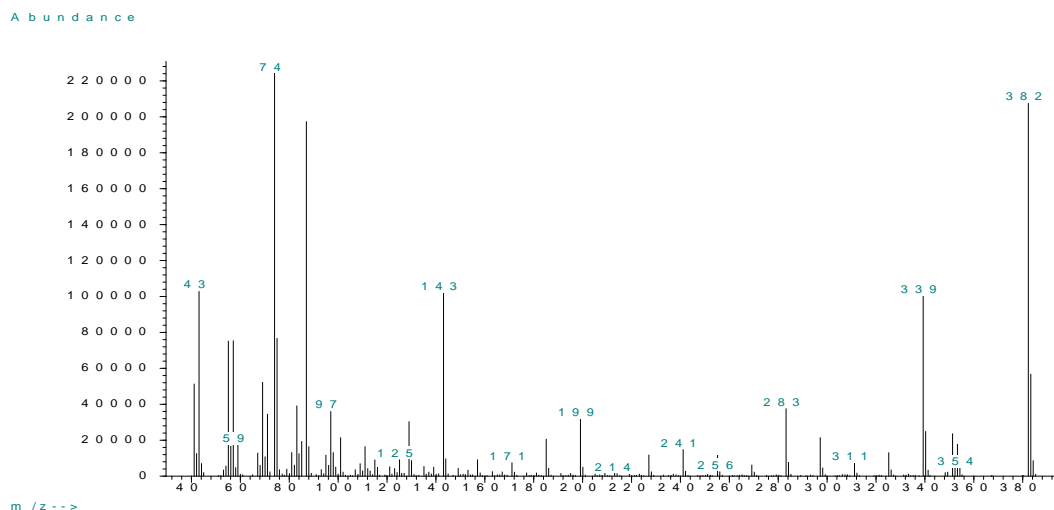
Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **27** (Εικ. 133) παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,05 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα H-3 και H-5 (8,3 Hz), (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,75 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα H-2 και H-6 (8,3 Hz), (iii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  4,22 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως H-8 (7,2 Hz), (iv) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  2,84 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως H-7 (7,0 Hz), (v) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  2,26 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως  $\alpha\text{-CH}_2$  του λιπαρού οξέος (7,5 Hz), (vi) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  1,57 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως  $\beta\text{-CH}_2$  του λιπαρού οξέος, (vii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,23 ppm, η οποία ολοκληρώνει για 40 πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλενίων  $\text{H}_2\text{-4}'$  έως  $\text{H}_2\text{-23}'$  και (viii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  0,86 ppm η οποία ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του τελικού μεθυλίου.



Εικ. 132. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **27**

Ο μεταβολίτης **27** υποβλήθηκε σε όξινη υδρόλυση και το προϊόν εξετάστηκε με GC-MS. Το φάσμα μάζας του προϊόντος της υδρόλυσης εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  382 και αντιστοιχούσε στον μεθυλεστέρα του εικοσιτετρανοϊκού οξέος ( $C_{25}H_{50}O_2$ ).

Λαμβάνοντας υπόψη το φάσμα μάζας του προϊόντος της υδρόλυσης, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη και τη γενική δομή του μεταβολίτη προκύπτει ο μοριακός τύπος  $C_{32}H_{56}O_3$ .

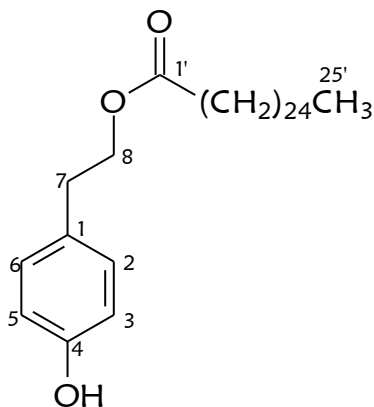


Εικ. 133. Φάσμα μάζας του μεθυλεστέρα του εικοσιτετρανοϊκού οξέος

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **27** του βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για το λιγνοκερικό 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρα (Houghton 1989).

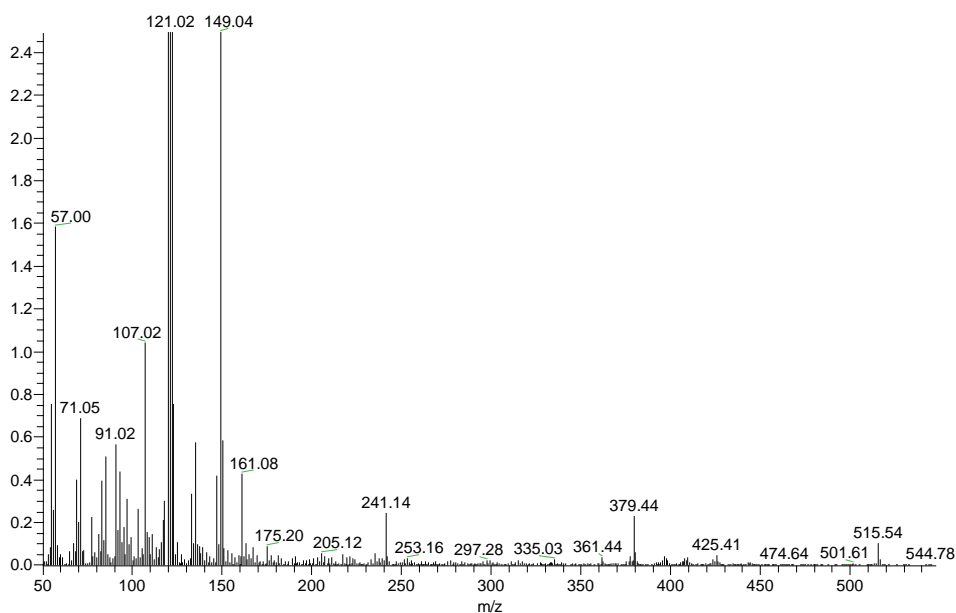
**Μεταβολίτης 28:** Κηρωτικός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας

Ο μεταβολίτης **28** απομονώθηκε ως λευκό, στερεό υπόλειμμα συνολικής μάζας 14,2 mg και ταυτοποιήθηκε ως κηρωτικός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

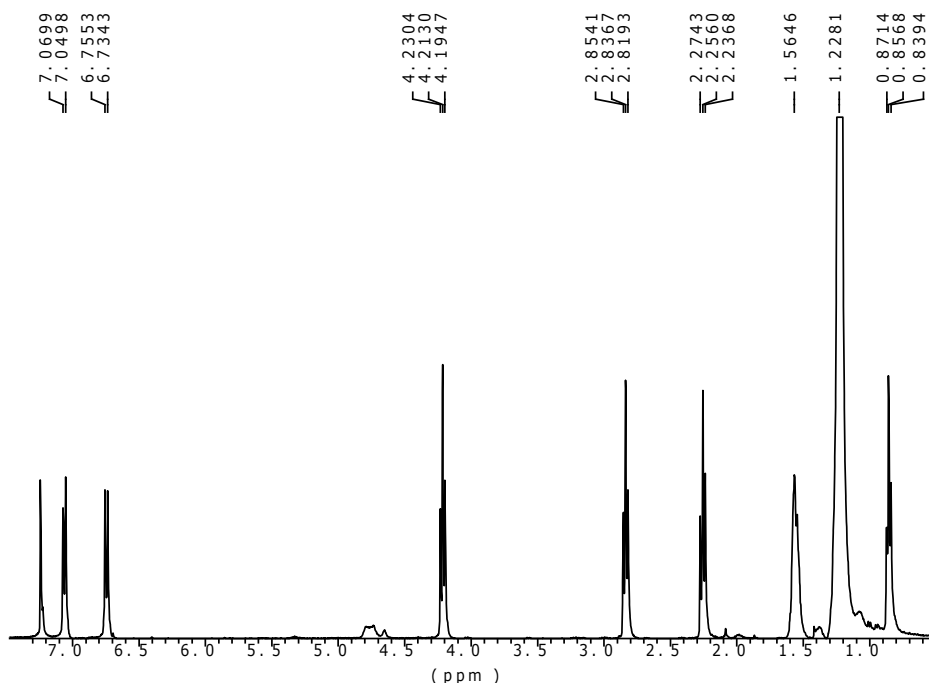
Μεταβολίτης **28**

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα (NMR) του μεταβολίτη **28** παρέπεμπαν σε εστέρα της 4-υδροξυ-κινναμυλικής αλκοόλης (Houghton 1989).

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **28** (Εικ. 134) εμφάνισε ψευδομοριακό ιόν  $[M-H]^+$  σε  $m/z$  515.

Εικ. 134. Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **28**

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **28** (Εικ. 135) παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,06 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα H-3 και H-5 (8,4 Hz), (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,75 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα H-2 και H-6 (8,4 Hz), (iii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  4,21 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως H-8 (7,2 Hz), (iv) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  2,84 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως H-7 (7,2 Hz), (v) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  2,26 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως  $\alpha\text{-CH}_2$  του λιπαρού οξέος (7,5 Hz), (vi) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  1,57 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως  $\beta\text{-CH}_2$  του λιπαρού οξέος, (vii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,23 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για 44 πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλενίων H-4' έως H-25' και (viii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  0,86 ppm η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του τελικού μεθυλίου.

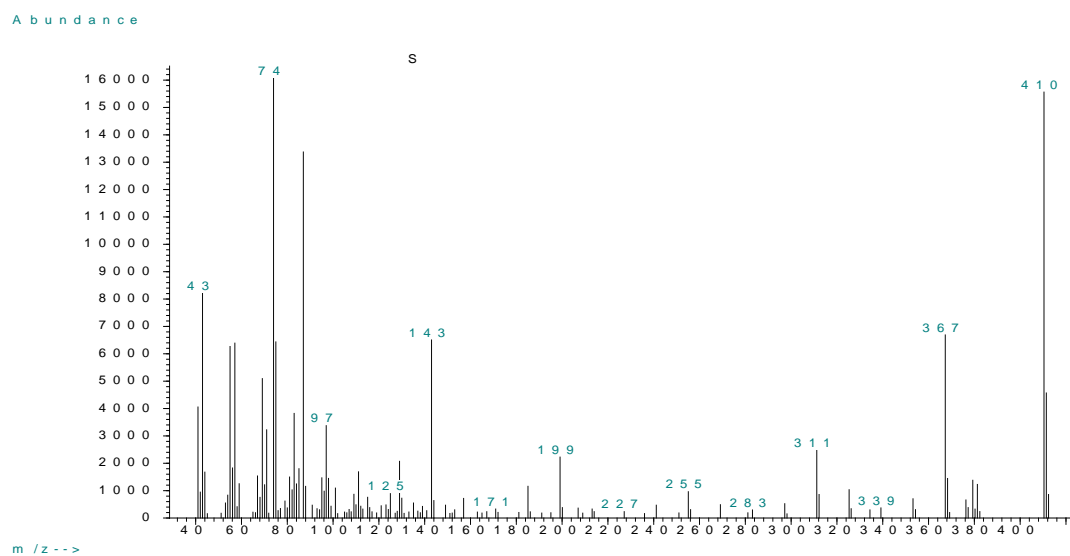


Εικ. 135. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **28**

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ο μεταβολίτης **28** υποβλήθηκε σε όξινη υδρόλυση και το προϊόν εξετάστηκε με GC-MS. Το φάσμα μάζας του προϊόντος της υδρόλυσης εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  410 και αντιστοιχούσε στο μεθυλεστέρα του εικοσιεξακοσανοϊκού οξέος ( $C_{27}H_{54}O_2$ ).

Λαμβάνοντας υπόψη το φάσμα μάζας του προϊόντος της υδρόλυσης (Εικ. 136), το φάσμα μάζας του μεταβολίτη (Εικ. 134) και τη γενική δομή του μεταβολίτη προκύπτει ο μοριακός τύπος  $C_{34}H_{60}O_3$ .



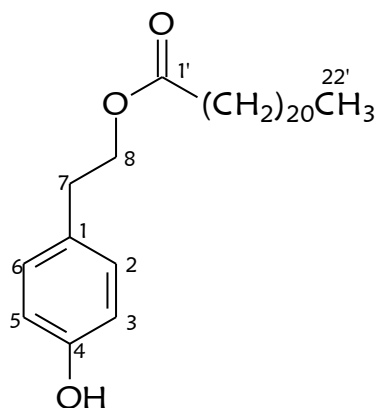
**Εικ. 136.** Φάσμα μάζας του μεθυλεστέρα του εικοσιεξακοσανοϊκού οξέος

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **28** του βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για τον κηρωτικό 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρα (Houghton 1989).

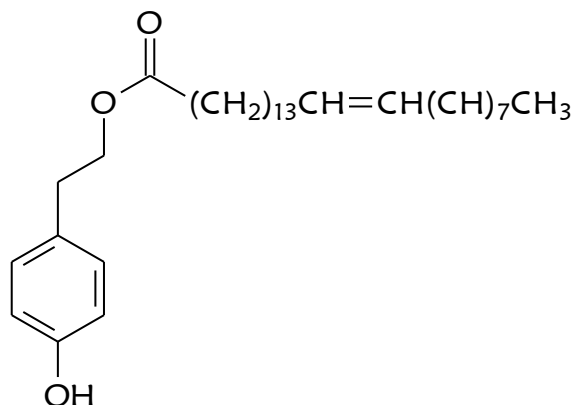


**Μεταβολίτης 29, 30:** Εικοσιδυανοϊκός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας και 15-εικοσιτετρενοϊκός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας

Ο μεταβολίτης **29** (εικοσιδυανοϊκός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας) απομονώθηκε σε μίγμα με τον μεταβολίτη **30** (15-εικοσιτετρενοϊκό 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας) σε αναλογία (80:20). Το μίγμα παρελήφθη ως λευκό, στερεό υπόλειμμα συνολικής μάζας 6,5 mg.



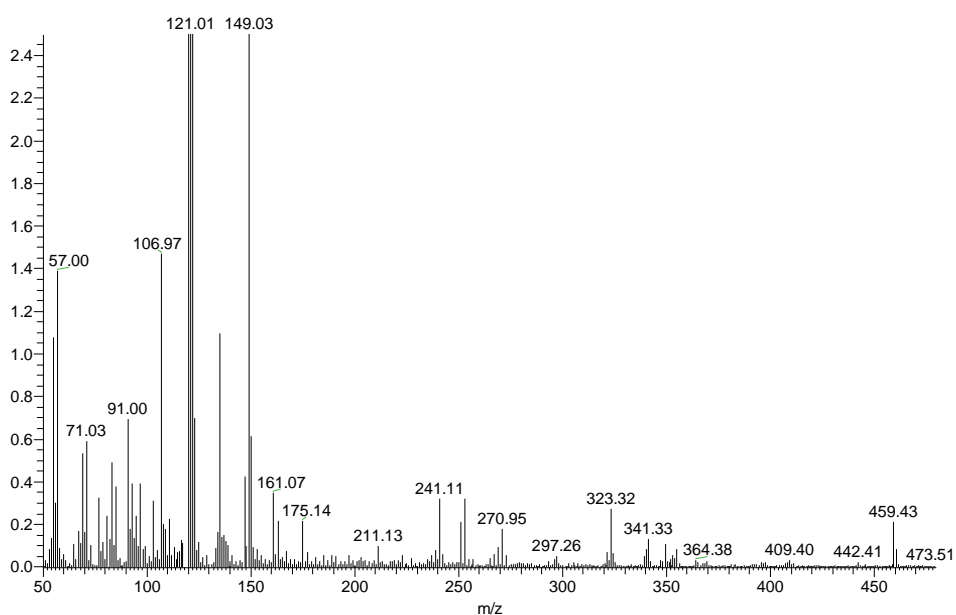
Μεταβολίτης **29**



Μεταβολίτης **30**

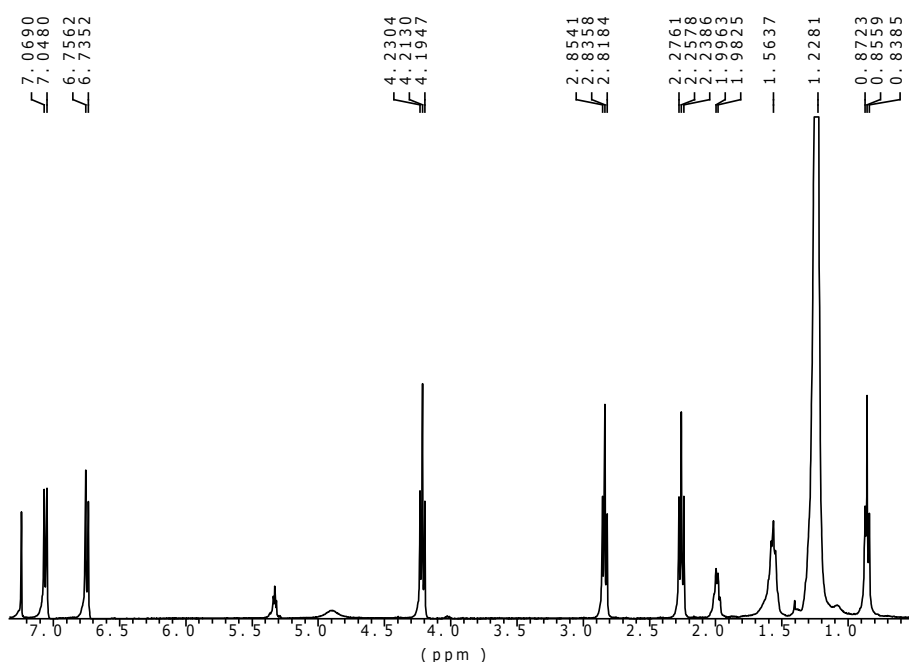
Τα φασματοσκοπικά δεδομένα (NMR) παρέπεμπαν σε εστέρα της 4-υδροξυ-κινναμυλικής αλκοόλης (Houghton 1989).

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του εξεταζόμενου κλάσματος (Εικ. 137) εμφάνισε ψευδομοριακό ιόν  $[M-H]^+$  σε  $m/z$  459.



Εικ. 137. Φάσμα μάζας του εξεταζόμενου κλάσματος

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) παρατηρήθηκαν (Εικ. 138): (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,06 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα H-3 και H-5 (8,4 Hz), (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,74 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα H-2 και H-6 (8,4 Hz), (iii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  4,21 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως H-8 (7,1 Hz), (iv) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  2,84 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως H-7 (7,1 Hz), (v) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  2,26 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως  $\alpha\text{-CH}_2$  του λιπαρού οξέος (7,5 Hz), (vi) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  1,56 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως  $\beta\text{-CH}_2$  του λιπαρού οξέος, (vii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,23 ppm, η οποία ολοκληρώνει για 36 πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλενίων H<sub>2</sub>-4' έως H<sub>2</sub>-21' και (viii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  0,86 ppm, η οποία ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του τελικού μεθυλίου.

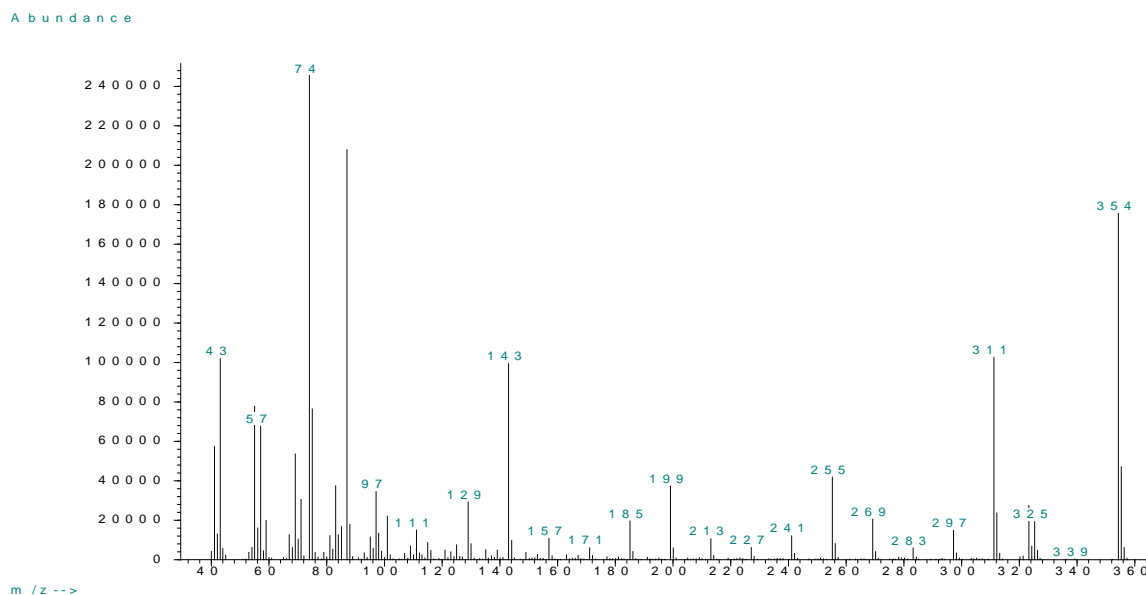


Εικ. 138. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του εξεταζόμενου κλάσματος

Ο μεταβολίτης υποβλήθηκε σε όξινη υδρόλυση και το προϊόν εξετάστηκε με GC-MS. Από το φάσμα μάζας προκύπτει ότι πρόκειται για μίγμα των μεθυλεστέρων

του εικοσιδυανοϊκού (RT=58,54) και 15-εικοσιτετρενοϊκού (RT=62,78) οξέος σε αναλογία 80:20.

Το φάσμα μάζας του κύριου προϊόντος της υδρόλυσης (Εικ. 139) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  354 και αντιστοιχούσε στον μεθυλεστέρα του εικοσιδυανοϊκού οξέος ( $C_{23}H_{46}O_2$ ).

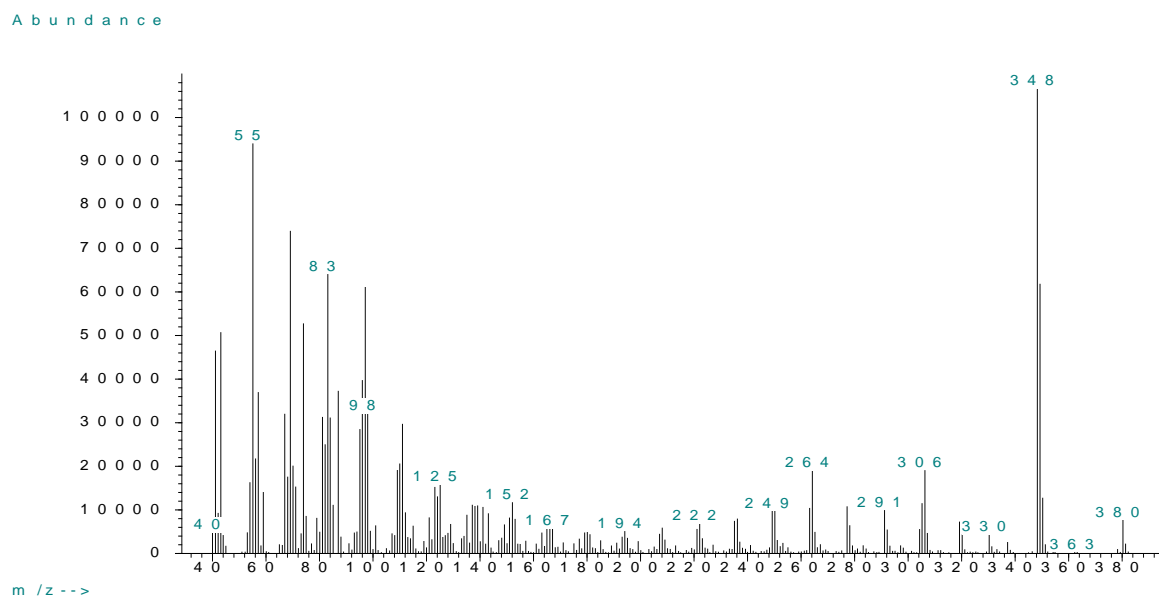


**Εικ. 139.** Φάσμα μάζας του μεθυλεστέρα του εικοσιδυανοϊκού οξέος

Λαμβάνοντας υπόψη το φάσμα μάζας του κύριου προϊόντος της υδρόλυσης (Εικ. 139), το φάσμα μάζας του μίγματος (Εικ. 137), και τη γενική δομή του μεταβολίτη προκύπτει ο μοριακός τύπος  $C_{30}H_{52}O_3$ .

Το φάσμα μάζας του προϊόντος της υδρόλυσης (Εικ. 140), που βρισκόταν σε αναλογία 20% στο μίγμα, εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  380 και αντιστοιχούσε στον μεθυλεστέρα του 15-εικοσιτετρενοϊκού οξέος ( $C_{25}H_{48}O_2$ ).

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

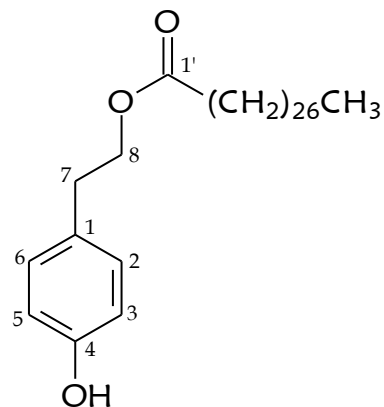


**Εικ. 140.** Φάσμα μάζας του μεθυλεστέρα του 15-εικοσιτετρενοϊκού οξέος

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα των μεταβολιτών βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για τους εικοσιδυανοϊκό 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρα και 15-εικοσιτετρενοϊκό 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρα (Houghton 1989).

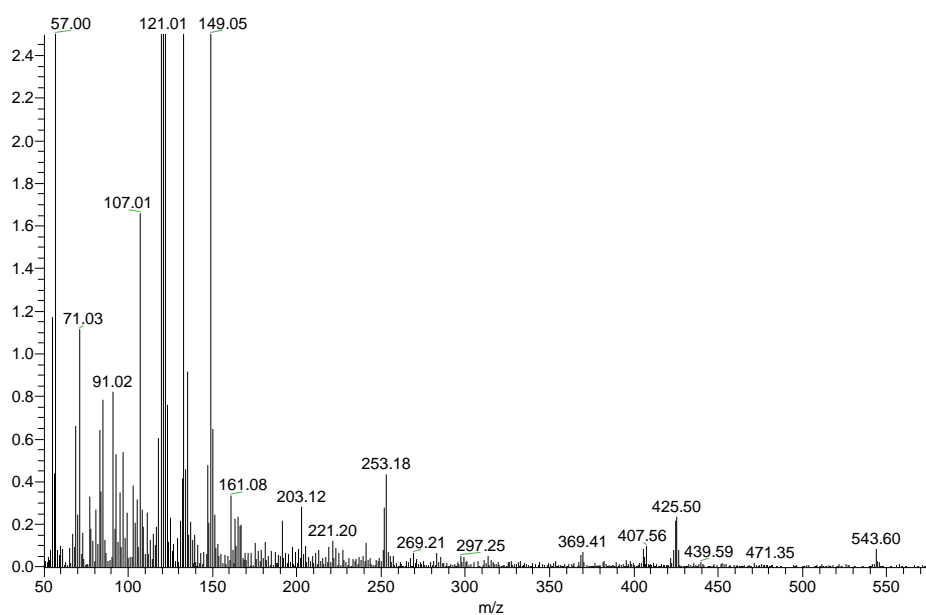
**Μεταβολίτης 31:** Εικοσιεξανοϊκός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας

Ο μεταβολίτης **31**, εικοσιεξανοϊκός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας, απομονώθηκε σε μίγμα με τον μεταβολίτη **28** σε αναλογία (77:23). Το μίγμα παρελήφθη ως λευκό, στερεό υπόλειμμα συνολικής μάζας 1,9 mg.

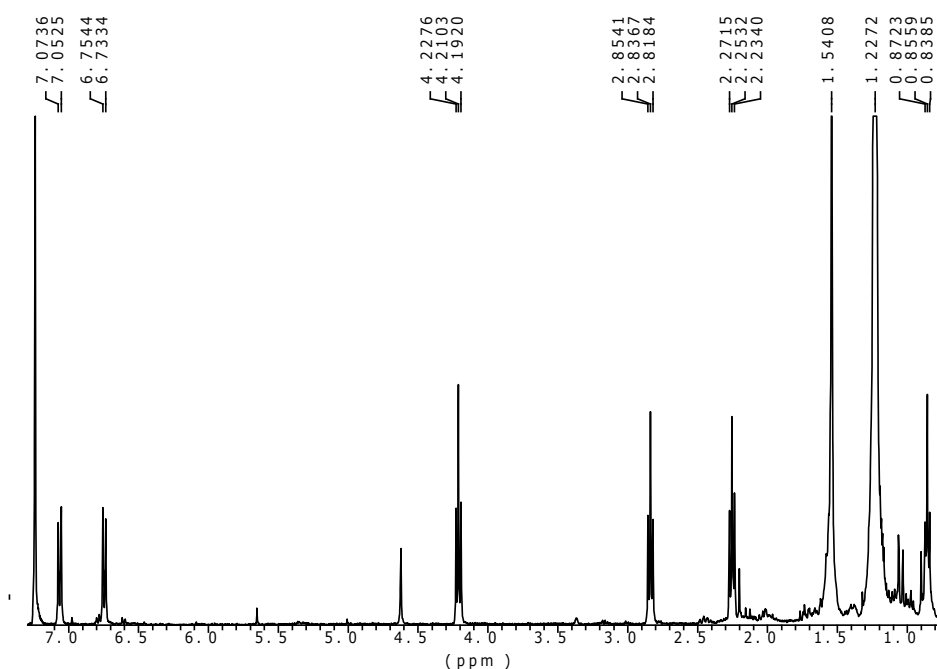
Μεταβολίτης **31**

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα (NMR) παρέπεμπαν σε εστέρα της 4-υδροξυ-κινναμυλικής αλκοόλης (Houghton 1989).

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του εξεταζόμενου κλάσματος (Εικ. 141) εμφάνισε ψευδομοριακό ιόν  $[M-H]^+$  σε  $m/z$  543.

**Εικ. 141.** Φάσμα μάζας του εξεταζόμενου κλάσματος

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) παρατηρήθηκαν (Εικ. 142): (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,06 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα H-3 και H-5 (8,4 Hz), (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,74 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα H-2 και H-6 (8,4 Hz), (iii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  4,21 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως H-8 (7,2 Hz), (iv) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  2,84 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως H-7 (7,2 Hz), (v) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  2,25 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως  $\alpha\text{-CH}_2$  του λιπαρού οξέος (7,5 Hz), (vi) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  1,54 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της θέσεως  $\beta\text{-CH}_2$  του λιπαρού οξέος, (vii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,23 ppm, η οποία ολοκληρώνει για 46 πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλενίων H<sub>2</sub>-4' έως H<sub>2</sub>-26' και (viii) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  0,86 ppm η οποία ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του τελικού μεθυλίου.

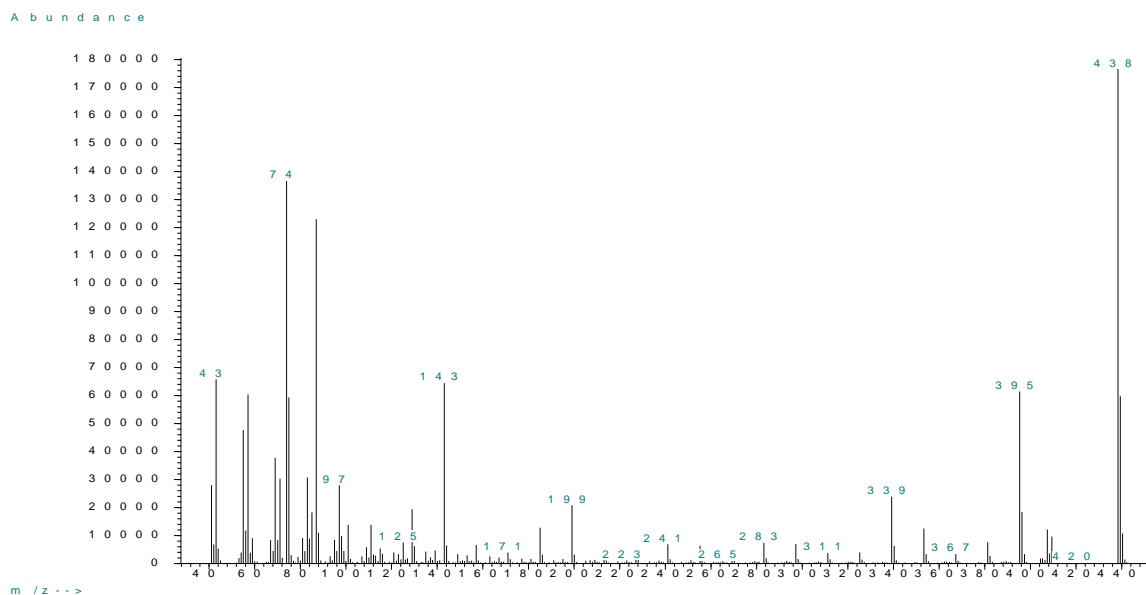


Εικ. 142. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του εξεταζόμενου κλάσματος

Το εξεταζόμενο κλάσμα υποβλήθηκε σε όξινη υδρόλυση και το προϊόν εξετάστηκε με GC-MS. Από το φάσμα μάζας προκύπτει ότι πρόκειται για μίγμα

μεθυλεστέρων του εικοσιοκτανοϊκού (RT=72,76) και εικοσιεξανοϊκού (RT=68,15) οξέος σε αναλογία 77:23.

Το φάσμα μάζας του κύριου προϊόντος υδρόλυσης (Εικ. 143) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  438 και αντιστοιχούσε στον μεθυλεστέρα του εικοσιεξανοϊκού οξέος ( $C_{29}H_{58}O_2$ ).



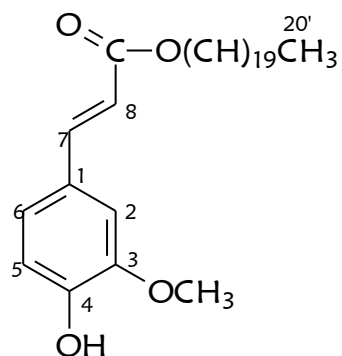
**Εικ. 143.** Φάσμα μάζας του μεθυλεστέρα του εικοσιεξανοϊκού οξέος

Λαμβάνοντας υπόψη το φάσμα μάζας του κύριου προϊόντος υδρόλυσης (Εικ. 143), το φάσμα μάζας του μίγματος (Εικ. 141) και τη γενική δομή των μεταβολιτών προκύπτει ο μοριακός τύπος  $C_{36}H_{64}O_3$ .

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη του βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για το εικοσιεξανοϊκό 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρα (Houghton 1989).

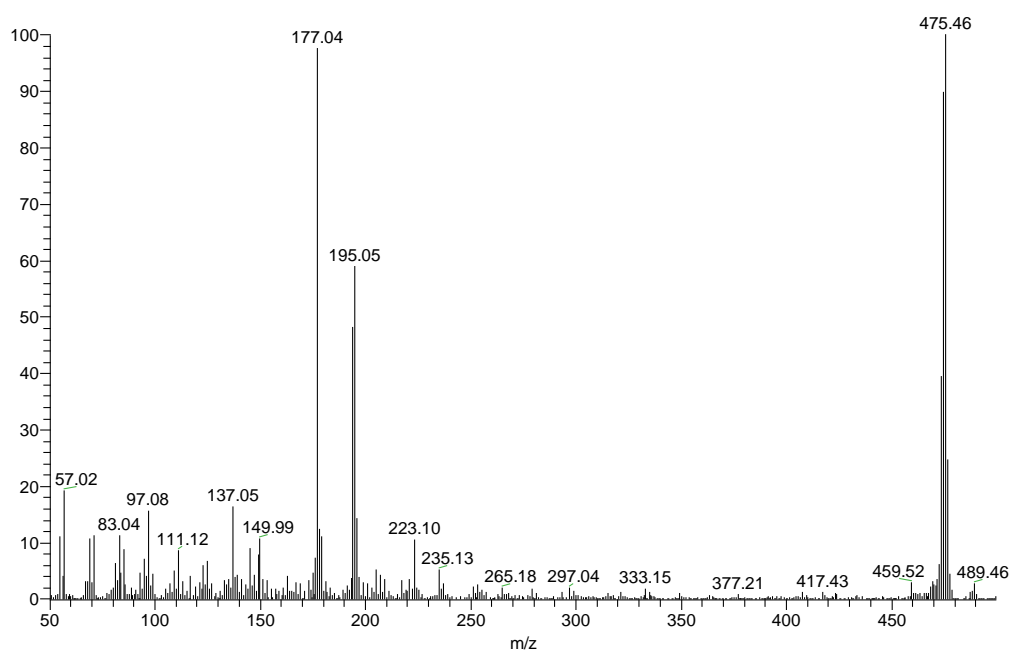
**Μεταβολίτης 32:** Φερουλικός εικοσανυλεστέρας

Ο μεταβολίτης **32** απομονώθηκε ως λευκό, στερεό υπόλειμμα συνολικής μάζας 2,7 mg και ταυτοποιήθηκε ως φερουλικός εικοσανυλεστέρας κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **32**

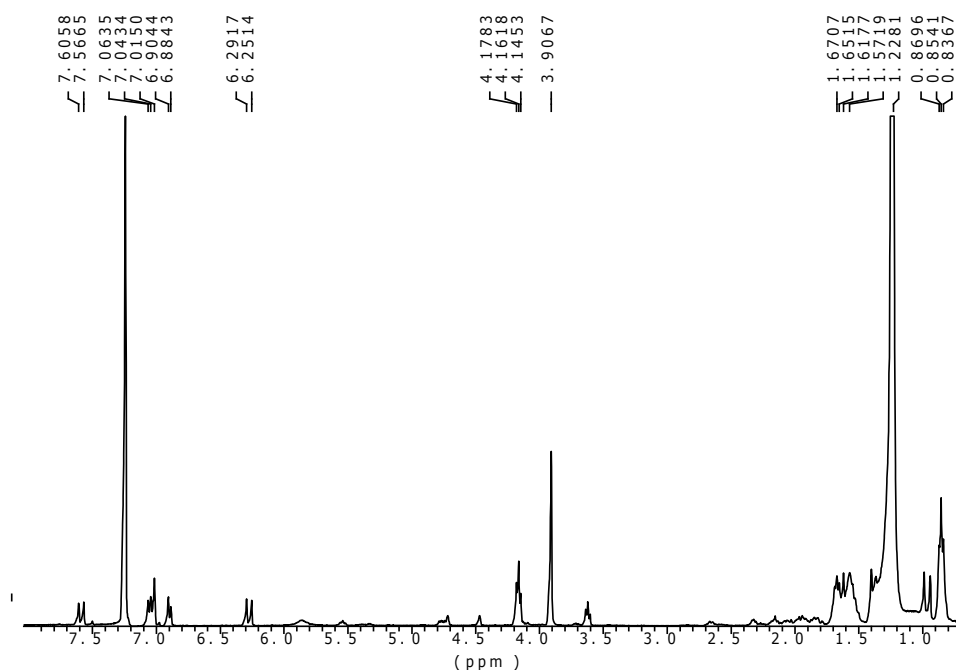
Τα φασματοσκοπικά δεδομένα (NMR) του μεταβολίτη **32** παρέπεμπαν σε εστέρα του φερουλικού οξέος (Anselmi et al 2004).

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **32** (Εικ. 144) εμφάνισε ψευδομοριακό ιόν  $[M+H]^+$  σε  $m/z$  475.

**Εικ. 144.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **32**



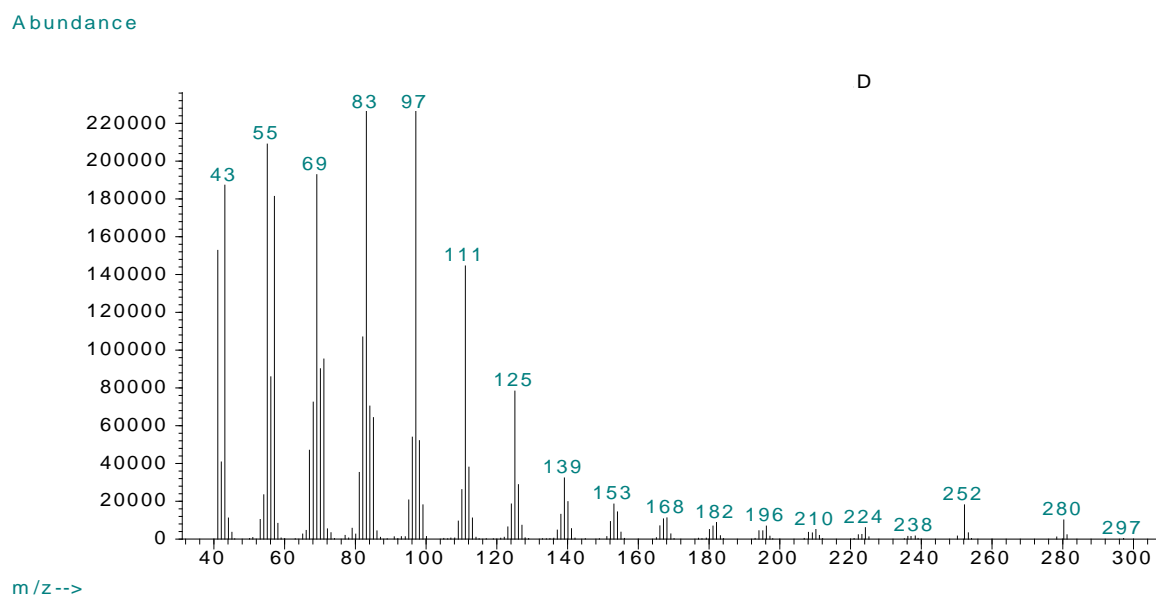
Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **32** (Εικ. 145) παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,59 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-7 (15,9 Hz), (ii) μία διπλή διπλών κορυφή σε  $\delta$  7,04 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-6 (8,1 Hz), (iii) μία ευρεία απλή κορυφή σε  $\delta$  7,01 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-2, (iv) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,89 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-5 (8,1 Hz), (v) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,27 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-8 (15,9 Hz), (vi) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  4,16 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο  $\text{H}_2\text{-1}'$  (6,6 Hz), (vii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  3,91 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της μεθοξυομάδας, (viii) μία πολλαπλή κορυφή σε  $\delta$  1,62 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο  $\text{H}_2\text{-2}'$ , (ix) μία ευρεία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,23 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για 34 πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλενίων (H-3' έως H-19') και (x) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  0,85 ppm η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του τελικού μεθυλίου (6,5 Hz).



Εικ. 145. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **32**

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ο μεταβολίτης **32** υποβλήθηκε σε όξινη υδρόλυση και το προϊόν εξετάστηκε με GC-MS. Το φάσμα μάζας του προϊόντος της υδρόλυσης (Εικ. 146) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  298 και αντιστοιχούσε στην εικοσανόλη ( $C_{20}H_{42}O$ ).



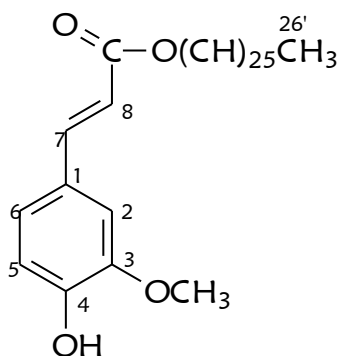
**Εικ. 146.** Φάσμα μάζας της εικοσανόλης

Λαμβάνοντας υπόψη το φάσμα μάζας του προϊόντος υδρόλυσης (Εικ. 146), το φάσμα μάζας (Εικ. 144) και τη γενική δομή του μεταβολίτη προκύπτει ο μοριακός τύπος  $C_{30}H_{50}O_4$ .

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **32** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για το φερουλικό εικοσανυλεστέρα (Anselmi et al 2004).

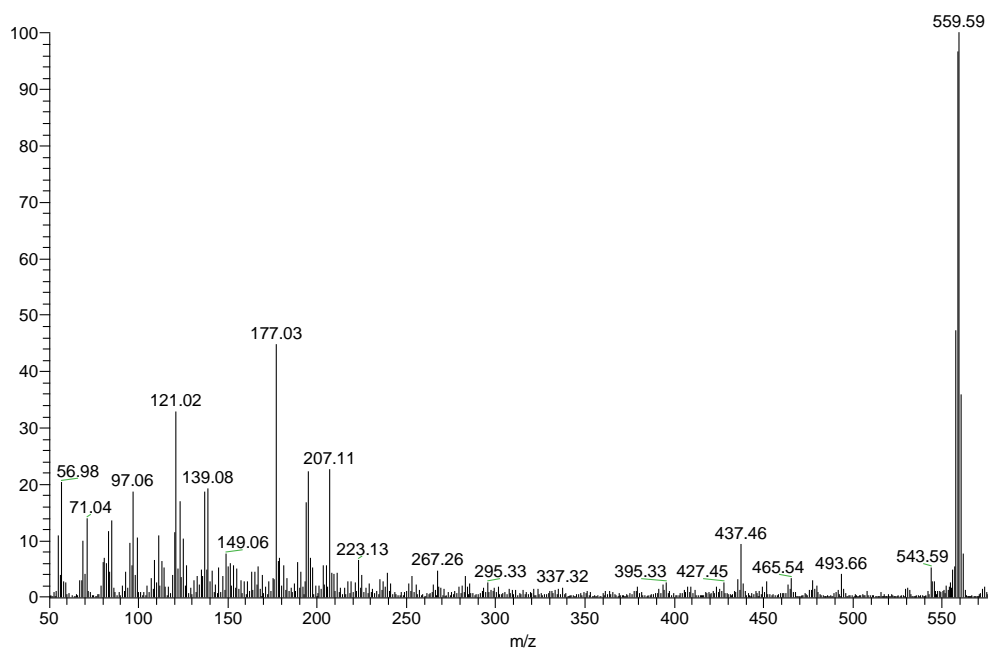
**Μεταβολίτης 33:** Φερουλικός εικοσιεξυλεστέρας

Ο μεταβολίτης **33** απομονώθηκε ως λευκό, στερεό υπόλειμμα συνολικής μάζας 7,5 mg και ταυτοποιήθηκε ως φερουλικός εικοσιεξυλεστέρας κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

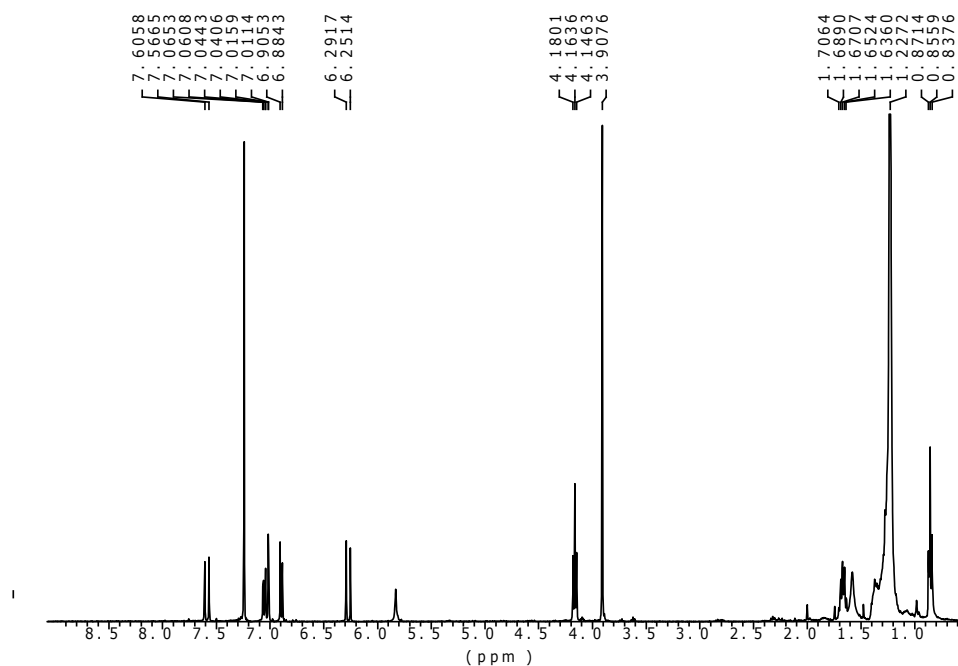
Μεταβολίτης **33**

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα (NMR) του μεταβολίτη **33** παρέπεμπαν σε εστέρα του φερουλικού οξέος (Anselmi et al 2004).

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **33** (Εικ. 147) εμφάνισε ψευδομοριακό ιόν  $[M+H]^+$  σε  $m/z$  559.

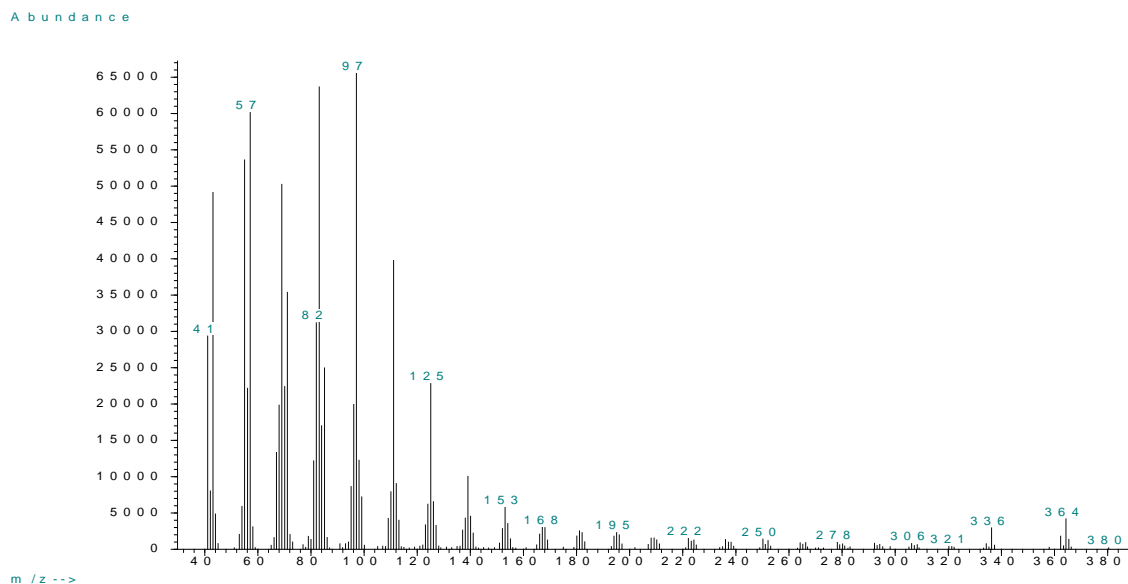
**Εικ. 147.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **33**

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη **33** (Εικ. 148) παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,59 ppm, η οποία ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-7 (15,7 Hz), (ii) μία διπλή διπλών κορυφή σε  $\delta$  7,05 ppm, η οποία ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-6 (8,1, 1,7 Hz), (iii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,01 ppm, η οποία ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-2 (1,8 Hz), (iv) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,90 ppm, η οποία ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-5 (8,4 Hz), (v) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,27 ppm, η οποία ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-8 (15,7 Hz), (vi) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  4,16 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο  $\text{H}_2\text{-1}'$  (6,8 Hz), (vii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  3,90 ppm, η οποία ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια της μεθοξομάδας, (viii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,67 ppm, η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στο  $\text{H}_2\text{-2}'$ , (ix) μία ευρεία απλή κορυφή σε  $\delta$  1,23 ppm, η οποία ολοκληρώνει για 46 πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια των μεθυλενίων  $\text{H}_2\text{-3}'$  έως  $\text{H}_2\text{-25}'$ ) και (x) μία τριπλή κορυφή σε  $\delta$  0,86 ppm η οποία ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια του τελικού μεθυλίου.



Εικ. 148. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **33**

Ο μεταβολίτης **33** υποβλήθηκε σε όξινη υδρόλυση και το προϊόν εξετάστηκε με GC-MS. Το φάσμα μάζας του προϊόντος της υδρόλυσης (Εικ. 149) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  382 και αντιστοιχούσε στην εικοσιεξανόλη ( $C_{26}H_{54}O$ ).



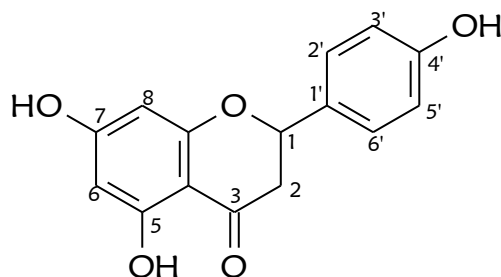
**Εικ. 149.** Φάσμα μάζας της εικοσιεξανόλης

Λαμβάνοντας υπόψη το φάσμα μάζας του προϊόντος της υδρόλυσης (Εικ. 149), το φάσμα μάζας (Εικ. 147) και τη γενική δομή του μεταβολίτη προκύπτει ο μοριακός τύπος  $C_{36}H_{62}O_4$ .

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **33** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για το φερουλικό εικοσιεξυλεστέρα (Anselmi et al 2004).

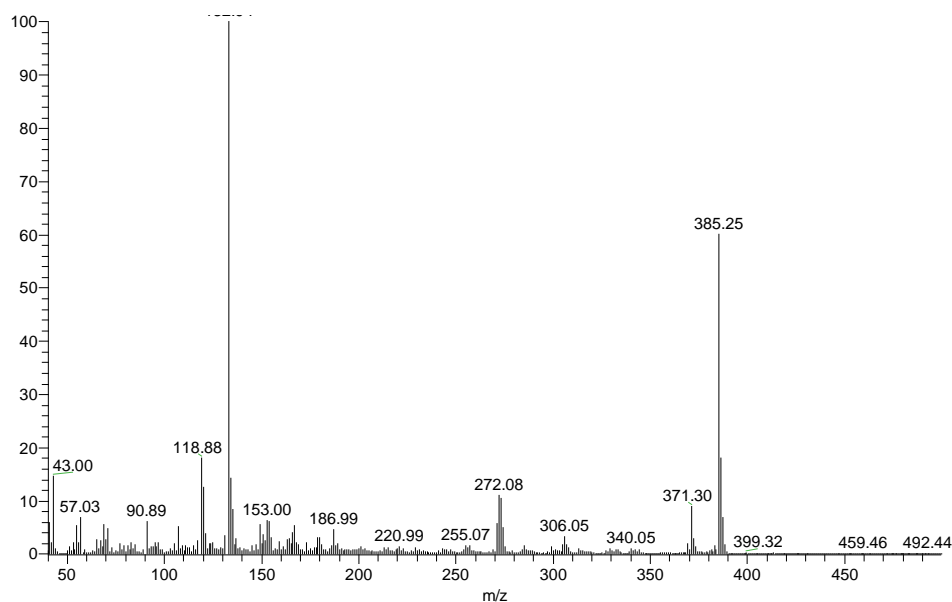
**Μεταβολίτης 34:** Ναριγγενίνη (5,7,4'-διυδροξυφλαβανόνη)

Ο μεταβολίτης **34** απομονώθηκε ως κίτρινο κρυσταλλικό υπόλειμμα συνολικής μάζας 9,4 mg και ταυτοποιήθηκε ως 5,7,4'-διυδροξυφλαβανόνη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **34**

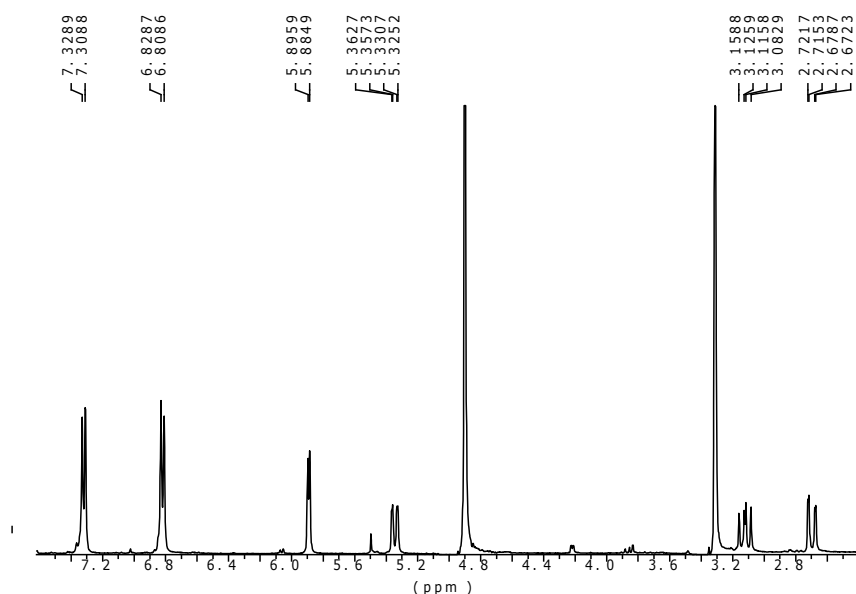
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR, UV και MS) του μεταβολίτη **34** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{15}H_{11}O_5$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **34** (Εικ. 150) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  272.

Εικ. 150. Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **34**

Το φάσμα  $^1H$  NMR του μεταβολίτη **34** (Εικ. 151) παρέπεμπε σε φλαβανόνη. Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz, CDOD) του μεταβολίτη παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή

κορυφή σε  $\delta$  7,32 ppm (8,1 Hz), η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-2' και H-6', (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,82 ppm (8.1 Hz), η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-3' και H-5', (iii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  5,90 ppm που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-8, (iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  5,89 ppm που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-6, (v) μία διπλή διπλών κορυφή σε  $\delta$  5,34 ppm (13,0, 2,4 Hz) που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-2, (vi) μία διπλή διπλών κορυφή σε  $\delta$  3,12 ppm (17,2, 13,0 Hz) που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-3a, και (vii) μία διπλή διπλών κορυφή σε  $\delta$  2,70 ppm (17,2, 2,4 Hz) που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-3b.



**Εικ. 151.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **34**

Κατά τη φασματοφωτομετρική εξέταση του μεταβολίτη **34** ελήφθησαν τα φάσματα υπεριώδους-ορατού με τα ακόλουθα μέγιστα (nm):

|  | Κορυφή II | Κορυφή I | $\Delta\lambda$ (nm)<br>Κορυφή II |
|--|-----------|----------|-----------------------------------|
| Μεθανολικό διάλυμα                         | 288       | 324sh    |                                   |
| Μεθ. Διαλ. + NaOMe                         | 244       | 323      | +35                               |
| Μεθ. Διαλ. + $\text{AlCl}_3$               | 310       | 370      | +22                               |
| Μεθ. Διαλ.+ $\text{AlCl}_3$ + HCl          | 308       | 375      | +20                               |
| Μεθ. Διαλ.+ NaOAc                          | 283sh     | 323      | +35                               |
| Μεθ. Διαλ.+NaOAc + $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 289       | 327sh    |                                   |

Οι τιμές απορρόφησης τόσο του μεθανολικού διαλύματος, όσο και εκείνων μετά τη προσθήκη των αντιδραστηρίων ήταν σύμφωνες με εκείνες της βιβλιογραφίας (Mabry et al. 1970). Λόγω της βαθυχρωμικής μετατόπισης κατά 35 nm που παρατηρείται κατόπιν προσθήκης MeONa συμπεραίνεται ότι υπάρχει ελεύθερο υδροξύλιο στις θέσεις 5 και 7 σύμφωνα με τη βιβλιογραφία των φλαβονών (Markham 1982). Η παρουσία του ελεύθερου υδροξυλίου της θέσης 7 επιβεβαιώνεται και από τη βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 35 nm της κορυφής II σε σχέση με την ανάλογη κορυφή του μεθανολικού διαλύματος κατά την προσθήκη NaOAc. Επίσης το ελεύθερο υδροξύλιο της θέσης 5 επιβεβαιώνεται από τη βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής II κατά 20 nm παρουσία  $AlCl_3+HCl$ . Η μη ύπαρξη βαθυχρωμικής μετατόπισης της κορυφής II παρουσία  $NaOAc+H_3BO_3$ , σε σχέση με την ανάλογη κορυφή του μεθανολικού διαλύματος υποδηλώνει την απουσία ο-OH στον δακτύλιο A (Markham 1982). Τα UV φάσματα επιβεβαίωσαν ότι πρόκειται για φλαβανόνη.

Επιπλέον από τη μελέτη της χρωματογραφικής συμπεριφοράς (TLC) του μεταβολίτη **34**:

α. Συμπεραίνεται ότι πρόκειται περί γενίνης από την υψηλή τιμή  $R_f = 0,81$  στο διαλύτη CAA και την χαμηλή τιμή  $R_f = 0,05$  στο διαλύτη AcOH-15.

β. Η χροιά του μεταβολίτη στο υπεριώδες (365 nm) ήταν σκοτεινή ιώδης, μετά την έκθεση σε ατμούς  $NH_3$  άλλαξε ελαφρά χρώμα παραμένοντας σκοτεινόχρωμη, ενώ μετά τον ψεκασμό με αντιδραστήριο Neu γινόταν κίτρινη (Γζάκου 1988).

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **34** και η χρωματογραφική συμπεριφορά του βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για την ναριγγενίνη (Corticchiato et al. 1995, Sun et al. 2007, Moco et al. 2006).

Ο μεταβολίτης **36** έχει απομονωθεί επίσης από τα εξής είδη *Thymus*: *Th. aestivus*, *Th. albanus* subsp. *albanus* (var. *albanus*, var. *korabensis*, var. *maskarovecensis*), *Th. antoninae*, *Th. baeticus*, *Th. balcanus* (var. *balcanus*, var. *micevskii*, var. *vandasii*), *Th. camphoratus*, *Th. capitellatus*, *Th. comptus*, *Th. funkii*, *Th. glabrescens* var. *loevyanus*, *Th. glandulosus*, *Th. grisebachii*, *Th. herba-barona*, *Th. jankae* (var. *ilinicae*, var. *jankae*, var. *patentipilus*, var. *pantotrichus*), *Th. longicaulis* (var. *longicaulis*, var. *rupestris*), *Th. longidens* (var. *dassareticus*, var. *lanicaulis*, var. *longidens*), *Th. longiflorus*, *Th. macedonicus*, *Th. membranaceous*, *Th. moroderi*, *Th. moesiacus* var. *moesiacus*, *Th. oehmianus*, *Th. orospedanus*, *Th. piperella*, *Th. pseudoatticus*, *Th. pulegioides* subsp. *montanus*, *Th. rohlenae*, *Th. tosevii* subsp. *heterotrichus*, *Th. tosevii* subsp. *substriatus*, *Th. tosevii* subsp. *tosevii* (var. *cerasitifolius*, var. *degenii*, var. *longifrons*, var. *pelistericus*, var. *tosevii*), *Th. tracicus* var.

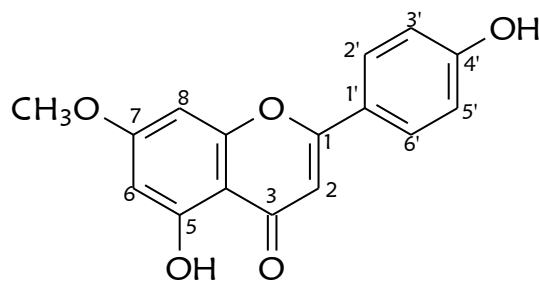


*stribrny*, *Th. vulgaris*, *Th. webbianus*, *Th. willkomii* (Adjet et al. 1988, Corticchiato et al. 1995, Marin et al. 2005, Tomás-Barberán et al. 1988, Vila 2002).

Η ναριγγενίνη έχει αντιβακτηριακή, αντιμυκητιασική, αντι-ηπατοτοξική, ανισπασμωδική και αντιελκωτική δράση. Παρεμποδίζει την δικαρβοξυλάση της ιστιδίνης, την έκκριση σεροτονίνης και την συγκόλληση αιμοπεταλίων. Επάγει τη γονιδιακή έκφραση φυματίων στο *Rhizobium* sp. (Harborne & Baxter 1999).

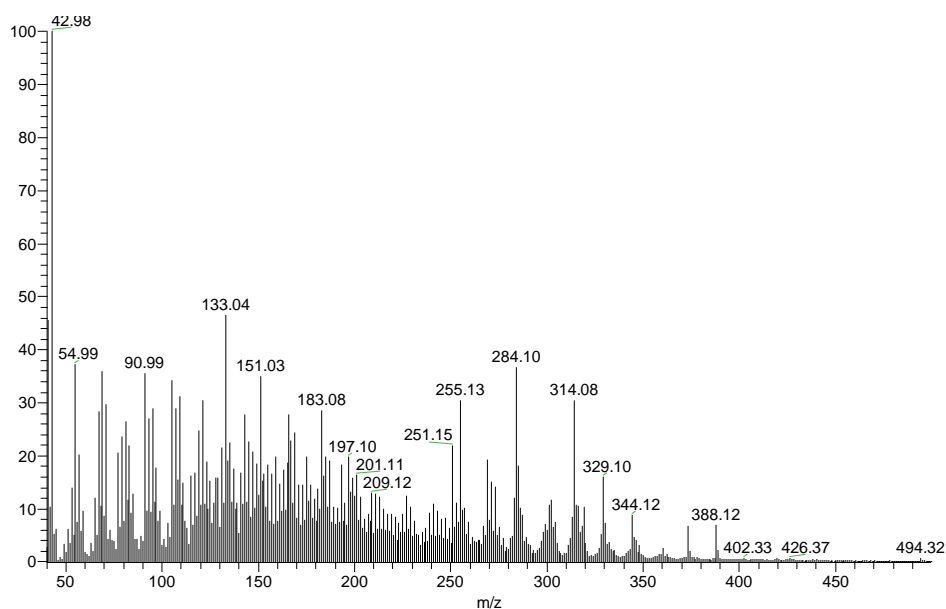
**Μεταβολίτης 35:** Γενκβανίνη (7-μεθοξυ-5, 4'-διδυδροξυφλαβόνη)

Ο μεταβολίτης **35** απομονώθηκε ως κίτρινο κρυσταλλικό υπόλειμμα συνολικής μάζας 12,1 mg και ταυτοποιήθηκε ως γενκβανίνη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **35**

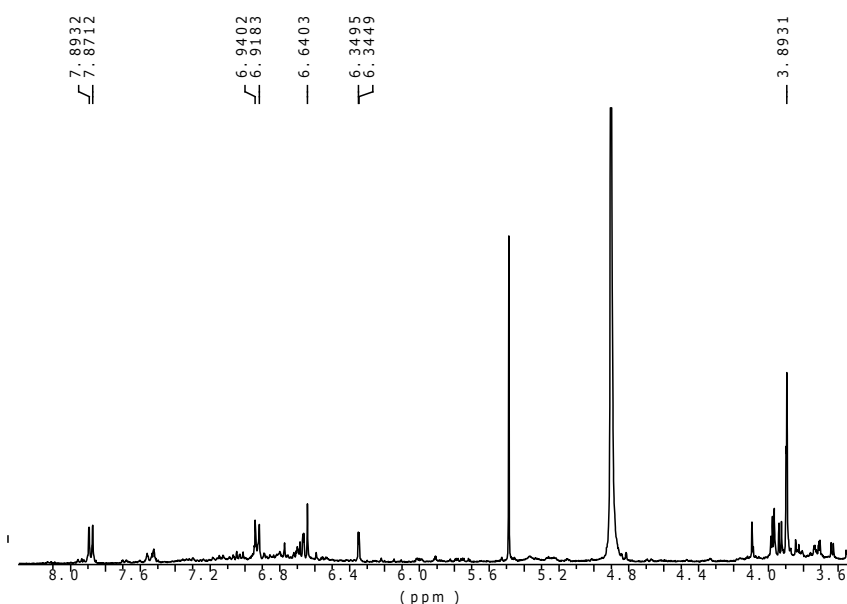
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR, UV και MS) του μεταβολίτη **35** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{16}H_{12}O_5$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **35** (Εικ. 152) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  284.

**Εικ. 152.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **35**

Το φάσμα  $^1H$  NMR του μεταβολίτη **35** (Εικ. 153) παρέπεμπε σε φλαβόνη. Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ ) του μεταβολίτη παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή

κορυφή σε  $\delta$  7,88 ppm (8,8 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-2' και H-6', (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,93 ppm (8,8 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-3' και H-5', (iii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,66 ppm (2,2 Hz), που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-8, (iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  6,64 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-3, (v) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,34 ppm (2,2 Hz) που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-6 και (vi) μια απλή κορυφή σε  $\delta$  3,89 ppm, η οποία ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αποδόθηκε στα πρωτόνια μιας μεθοξυ-ομάδας.



Εικ. 153. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη 35

Κατά τη φασματοφωτομετρική εξέταση του μεταβολίτη 35 ελήφθησαν τα φάσματα υπεριώδους-ορατού με τα ακόλουθα μέγιστα (nm):

|   | Κορυφή II |        | Κορυφή I  |            | $\Delta\lambda$ (nm) |            |
|---|-----------|--------|-----------|------------|----------------------|------------|
|   |           |        | I $\beta$ | I $\alpha$ | II                   | I $\alpha$ |
| Μεθανολικό διάλυμα                                | 267       |        |           | 331        |                      |            |
| Μεθ. Διαλ. + NaOMe                                | 267       | 293sh  | 388       |            |                      | +57        |
| Μεθ. Διαλ. + AlCl <sub>3</sub>                    | 276       | 300sh  | 349 sh    | 389        |                      | +58        |
| Μεθ. Διαλ.+ AlCl <sub>3</sub> + HCl               | 277       | 301 sh | 343 sh    | 388        |                      | +57        |
| Μεθ. Διαλ.+ NaOAc                                 | 263       |        |           | 347        | -5                   |            |
| Μεθ. Διαλ.+NaOAc + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 266       |        |           | 335        |                      |            |

Από την τιμή απορρόφησης της κορυφής Ia του μεθανολικού διαλύματος (331 nm) συμπεραίνεται ότι η ουσία ανήκει στις φλαβόνες. Η βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής I κατά 57 nm κατόπιν προσθήκης NaOMe υποδεικνύει την παρουσία ελεύθερου -OH στη θέση 4'. Η βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής I κατά 57 nm μετά τη προσθήκη AlCl<sub>3</sub> οφείλεται στο σχηματισμό σταθερού συμπλόκου στην επίδραση του π. HCl, που σχηματίζεται μεταξύ της κετονομάδας της θέσης 4 και του υδροξυλίου της θέσης 5. Η ομοιότητα φασμάτων με AlCl<sub>3</sub> και AlCl<sub>3</sub>+HCl δηλώνει την απουσία συστήματος ο-OH στον Β-δακτύλιο, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τη σταθερότητα του φάσματος μετά την προσθήκη NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Στο φάσμα με NaOAc παρατηρείται υπυχρωμική μετατόπιση της κορυφής II κατά -5 nm, επομένως το υδροξύλιο της θέσης 7 είναι δεσμευμένο (Mabry et al. 1970, Harborne & Mabry 1982, Markham 1982).

Το φάσμα <sup>1</sup>H NMR επιβεβαιώνει την ύπαρξη υποκαταστάτη και μάλιστα μίας μεθοξυ-ομάδας ( $\delta$  3,89 ppm).

Επιπλέον από τη μελέτη της χρωματογραφικής συμπεριφοράς (TLC) του μεταβολίτη:

α. Συμπεραίνεται ότι πρόκειται περί γενίνης από την υψηλή τιμή Rf= 0,87 στο διαλύτη CHCl<sub>3</sub>-MeOH (90:10) και τη χαμηλή τιμή Rf= 0,06 στο διαλύτη AcOH-15.

β. Η χροιά του μεταβολίτη στο υπεριώδες (365 nm) ήταν σκοτεινή ιώδης, μετά την έκθεση σε ατμούς NH<sub>3</sub> και τον ψεκάσμο με αντιδραστήριο Neu φαινόταν κιτρινοπράσινη (Τζάκου 1988).

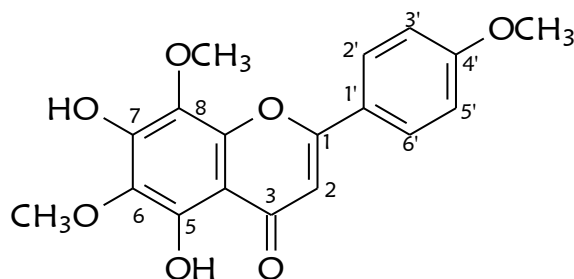
Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **35** και η χρωματογραφική συμπεριφορά του βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για την γκενκβανίνη (Bosabalidis et al. 1998, Corticchiato et al. 1995).

Ο μεταβολίτης **35** έχει απομονωθεί επίσης από τα εξής είδη *Thymus*: *Th. aestivus*, *Th. antoninae*, *Th. baeticus*, *Th. funkii*, *Th. herba-barona*, *Th. hyemalis*, *Th. longiflorus*, *Th. mastichina*, *Th. membranaceous*, *Th. moroderi*, *Th. orospedanus*, *Th. striatus*, *Th. vulgaris*, *Th. webbianus* (Adjiet et al. 1981, Corticchiato et al. 1995, Horwath et al. 2008, Marin et al. 2005, Vila 2002).

Η γκενκβανίνη έχει αναφερθεί ότι έχει βακτηριοκτόνο και καθαρτική δράση (Duke 1992).

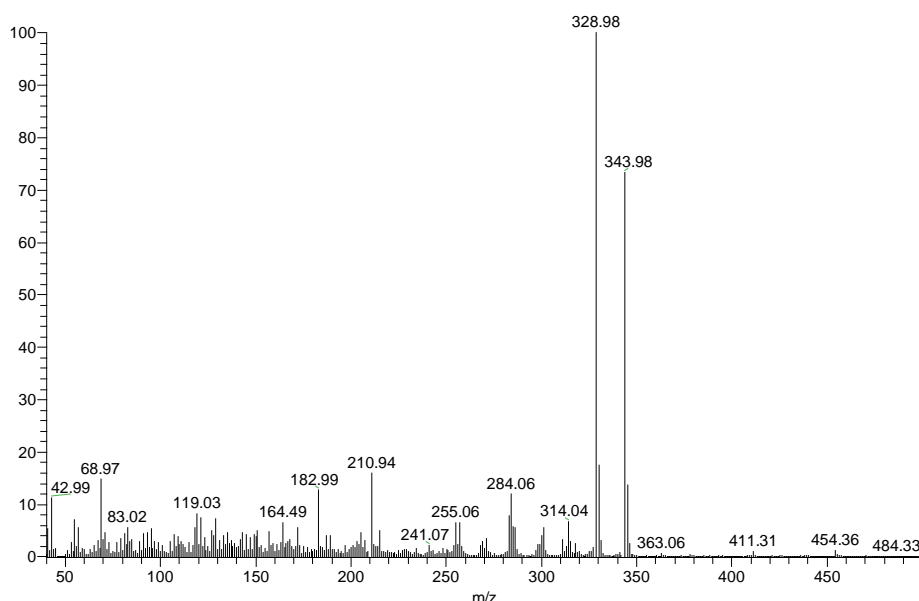
**Μεταβολίτης 36:** Νεβαντενσίνη (5,7-διυδροξυ-6,8,4'-τριμεθοξυφλαβόνη)

Ο μεταβολίτης **36** απομονώθηκε ως κίτρινο κρυσταλλικό υπόλειμμα συνολικής μάζας 10,3 mg και ταυτοποιήθηκε ως νεβαντενσίνη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **36**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR, UV και MS) του μεταβολίτη **36** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{18}H_{16}O_7$ .

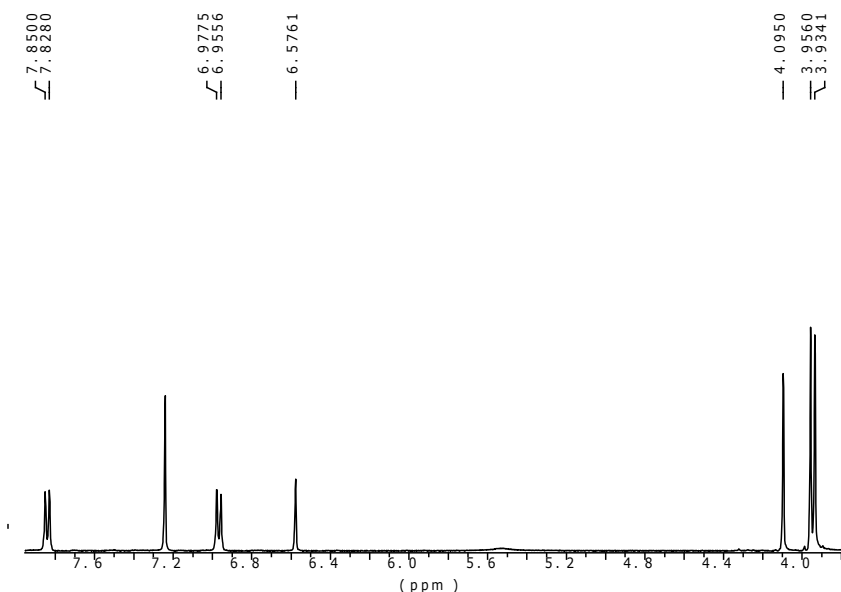
Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **36** (Εικ. 154) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  344 και θραύσμα  $[M-CH_3]$  σε  $m/z$  329.

**Εικ. 154.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **36**

Το φάσμα  $^1H$  NMR του μεταβολίτη **36** (Εικ. 155) παρέπεμπε σε φλαβόνη. Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,84 ppm (8,8 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-2' και H-6', (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,97 ppm (8,8

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Hz), η οποία ολοκληρώνει για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-3' και H-5', (iii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  6,58 ppm που ολοκληρώνει για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-3, και (iv) τρεις απλές κορυφές σε  $\delta$  4,1, 3,96 και 3,93 ppm, καθεμία από τις οποίες ολοκληρώνει για τρία πρωτόνια και αποδόθηκαν στα πρωτόνια των μεθοξυ-ομάδων.



Εικ. 155. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **36**

Κατά τη φασματοφωτομετρική εξέταση του μεταβολίτη **36** ελήφθησαν τα φάσματα υπεριώδους-ορατού με τα ακόλουθα μέγιστα (nm):

|  | Κορυφή II | Κορυφή I | $\Delta\lambda$ (nm) |     |
|--|-----------|----------|----------------------|-----|
|  |           |          | II                   | I   |
| Μεθανολικό διάλυμα                         | 288       | 332      |                      |     |
| Μεθ. Διαλ. + NaOMe                         | 276       | 302sh    | 394                  | +62 |
| Μεθ. Διαλ. + $\text{AlCl}_3$               | 288       | 311      | 360                  | +28 |
| Μεθ. Διαλ.+ $\text{AlCl}_3$ + HCl          | 288       | 311      | 357                  | +25 |
| Μεθ. Διαλ.+ NaOAc                          | 289       |          | 339                  | +1  |
| Μεθ. Διαλ.+NaOAc + $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 289       |          | 335                  |     |

Από την τιμή απορρόφησης της κορυφής I του μεθανολικού διαλύματος (332 nm) συμπεραίνεται ότι ο μεταβολίτης ανήκει στις φλαβόνες, τύπου απιγενίνης. Η βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής I στο φάσμα με NaOMe κατά 62 nm υποδεικνύει την παρουσία ελεύθερου -OH στη θέση 4'. Η ομοιότητα φασμάτων με

$\text{AlCl}_3$  και  $\text{AlCl}_3+\text{HCl}$  δηλώνει την απουσία συστήματος ο-OH στον Β-δακτύλιο, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τη σταθερότητα του φάσματος μετά την προσθήκη  $\text{NaOAc}+\text{H}_3\text{BO}_3$ . Η βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 28 nm της κορυφής I μετά την προσθήκη  $\text{AlCl}_3$  οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκου μεταξύ της κετονομάδας της θέσης 4 με το υδροξύλιο της θέσης 5. Με την προσθήκη π.  $\text{HCl}$  το φάσμα δεν αλλάζει μορφή, υποδηλώνοντας την παρουσία -OH στο δακτύλιο A στη θέση 5 (Mabry et al. 1970, Harborne & Mabry 1982, Markham 1982). Η θέση 6 φαίνεται να είναι υποκατεστημένη, όπως συμπεραίνεται από την βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 25 nm της κορυφής I που παρατηρείται, μετά τη προσθήκη  $\text{AlCl}_3+\text{HCl}$ , σε σύγκριση με το αρχικό φάσμα σε μεθανόλη (Sakakibara & Mabry 1977, Mears & Mabry 1972). Η ελάχιστη βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 1 nm στις κορυφές II μετά τη προσθήκη  $\text{NaOAc}$  σε σύγκριση με το μεθανολικό διάλυμα υποδηλώνει την παρουσία  $\text{OCH}_3$  στη θέση 6 ή/και 8. Η παρουσία οξυγονούχων υποκαταστατών στις θέσεις 6 ή/και 8, ελαττώνει την οξύτητα του 7-OH, με αποτέλεσμα το  $\text{NaOAc}$  που είναι ασθενής βάση να μην μπορεί να το ιονίσει επαρκώς (Markham 1982).

Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR επιβεβαιώνει την ύπαρξη υποκαταστάτη και μάλιστα τριών μεθοξυ-ομάδων ( $\delta$  4,1, 3,96 και 3,93 ppm).

Επιπλέον από τη μελέτη της χρωματογραφικής συμπεριφοράς (TLC) του μεταβολίτη:

α. Συμπεραίνεται ότι πρόκειται περί γενίνης από την υψηλή τιμή  $R_f= 0,66$  στο διαλύτη  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$  (90:10) και τη χαμηλή τιμή  $R_f= 0,05$  στο διαλύτη  $\text{AcOH-15}$ .

β. Η χροιά του μεταβολίτη στο υπεριώδες (365 nm) ήταν σκοτεινή ιώδης, μετά τον ψεκασμό με αντιδραστήριο Neu παρέμεινε σκοτεινή, όπως και μετά την έκθεση σε ατμούς  $\text{NH}_3$ , γεγονός που παραπέμπει σε φλαβονοειδές υποκατεστημένο είτε στη θέση 4', είτε στην 6 και/ή 8 (Τζάκου 1988).

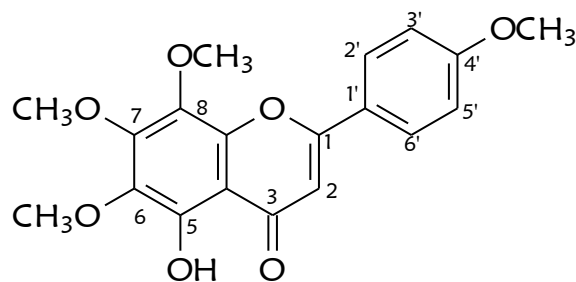
Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **36** και η χρωματογραφική συμπεριφορά του βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για τη νεβαντενσίνη (Grayer et al. 1996, Voirin 1983).

Ο μεταβολίτης **36** δεν έχει απομονωθεί από είδη του γένους *Thymus*, αλλά έχει βρεθεί στο γένος *Ocimum* της οικογένειας Labiatae (*Ocimum basilicum*, *O. canum*, *O. americanum*, *O. minimum*) (Grayer et al. 2001, Tomás-Barberán et al. 1990).

Η νεβαντενσίνη έχει αναφερθεί ότι έχει αντιφλεγμονώδη, αντιβηχική και αποχρεμπτική δράση (Duke 1992).

**Μεταβολίτης 37:** Γαρδενίνη Β ή 5-δεσμεθυλοτανγκερετίνη (5-υδροξυ-6,7,8,4'-τετραμεθοξυφλαβόνη)

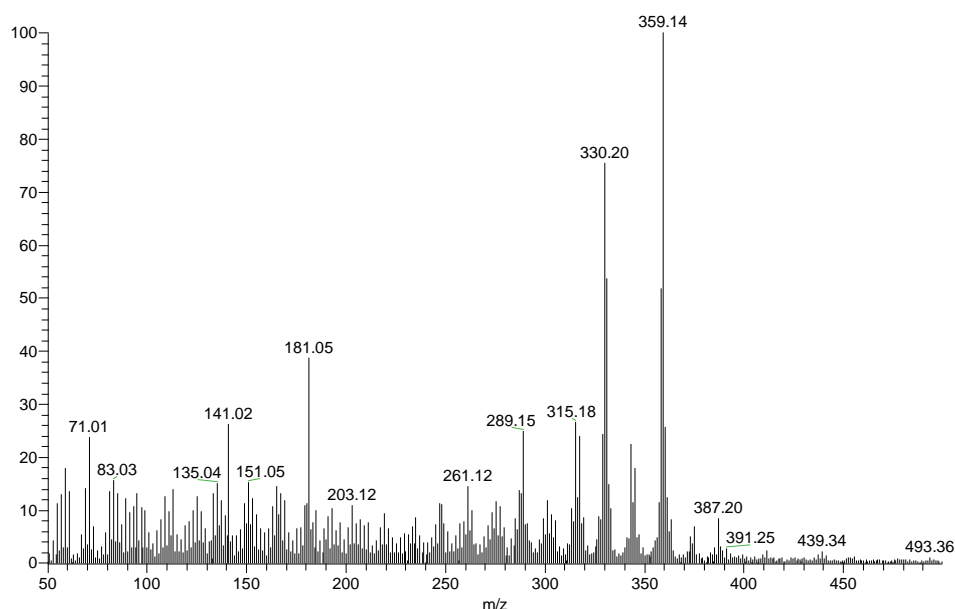
Ο μεταβολίτης **37** απομονώθηκε ως κίτρινο κρυσταλλικό υπόλειμμα συνολικής μάζας 2,5 mg και ταυτοποιήθηκε ως γαρδενίνη Β κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.



Μεταβολίτης **37**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR, UV και MS) του μεταβολίτη **37** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{19}H_{18}O_7$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **37** (Εικ. 156) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  358 και θραύσμα  $[M-CH_3]$  σε  $m/z$  343.

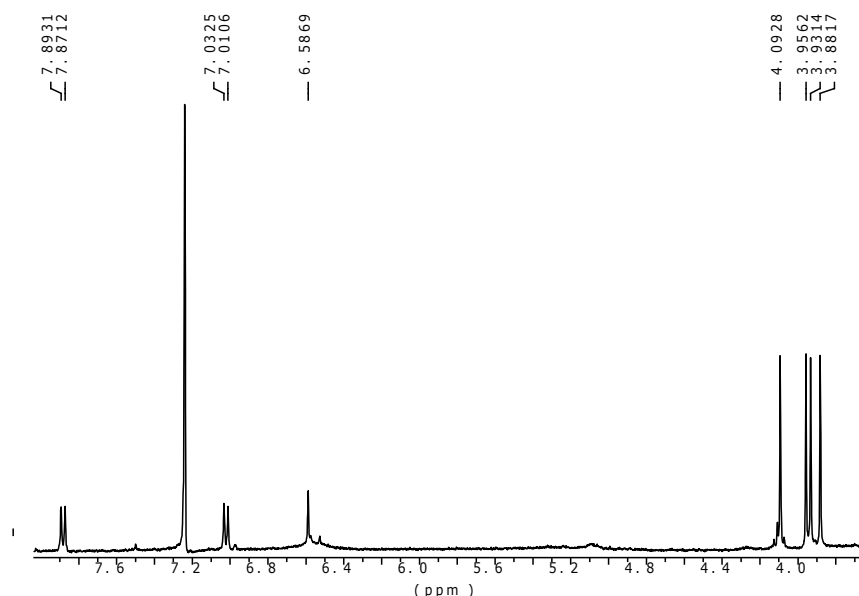


**Εικ. 156.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **37**

Το φάσμα  $^1H$  NMR του μεταβολίτη **37** (Εικ. 157) παρέπεμπε σε φλαβόνη. Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,88 ppm (8,8 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και



αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-2' και H-6', (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,02 ppm (8,8 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-3' και H-5' και (iii) τέσσερις απλές κορυφές σε  $\delta$  4,09, 3,96, 3,93 και 3,88 ppm, καθεμία από τις οποίες ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αποδόθηκαν στα πρωτόνια των μεθοξυομάδων.



Εικ. 157. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη 37

Ελήφθησαν φάσματα υπεριώδους-ορατού, κατά τη μελέτη των οποίων, παρατηρήθηκαν χαρακτηριστικές καμπύλες με τα ακόλουθα μέγιστα (nm):

|   | Κορυφή II | Κορυφή I |     | Δλ (nm) |     |
|---|-----------|----------|-----|---------|-----|
|   |           | Iβ       | Iα  | II      | Iα  |
| Μεθανολικό διάλυμα                          | 281       |          | 328 |         |     |
| Μεθ. Διαλ. + NaOMe                          | 282       |          | 326 |         | -2  |
| Μεθ. Διαλ. + $\text{AlCl}_3$                | 285       | 311      | 355 |         | +27 |
| Μεθ. Διαλ.+ $\text{AlCl}_3$ + HCl           | 285       | 312      | 351 |         | +25 |
| Μεθ. Διαλ.+ NaOAc                           | 280       |          | 326 | -1      |     |
| Μεθ. Διαλ.+ NaOAc + $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 280       |          | 327 |         |     |

Από την τιμή απορρόφησης της κορυφής Iβ του μεθανολικού διαλύματος (328 nm) συμπεραίνεται ότι η ουσία ανήκει στις φλαβόνες, τύπου απιγενίνης. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα (Voirin 1983), η υποκατάσταση στη θέση 8 επηρεάζει την

κορυφή II, η οποία εμφανίζει μία βαθυχρωμική μετατόπιση σε σχέση με παράγωγα που δεν φέρουν 8-OH (281 nm έναντι *ca.* 271 nm). Η απουσία βαθυχρωμίας μετά τη προσθήκη NaOMe δείχνει ότι το υδροξύλιο της θέσης 4' είναι δεσμευμένο. Από τα φάσματα με AlCl<sub>3</sub> και μετά τη προσθήκη π. HCl συμπεραίνεται ότι δεν υπάρχει σύστημα ο-OH στον Β-δακτύλιο, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τη σταθερότητα του φάσματος μετά την προσθήκη NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Η βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 27 nm της κορυφής I μετά την προσθήκη AlCl<sub>3</sub> οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκου μεταξύ της κετονομάδας της θέσης 4 με το υδροξύλιο της θέσης 5. Με την προσθήκη π. HCl το φάσμα δεν αλλάζει μορφή, υποδηλώνοντας την παρουσία -OH στο δακτύλιο A στη θέση 5. Το φάσμα AlCl<sub>3</sub>+HCl υποδεικνύει την παρουσία μεθοξυ-ομάδας στη θέση 6 (Sakakibara & Mabry 1977, Mears & Mabry 1972), αφού παρουσιάζεται βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής II κατά +25 nm σε σύγκριση με την αντίστοιχη κορυφή του μεθανολικού διαλύματος. Το φάσμα με NaOAc οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το υδροξύλιο της θέσης 7 είναι δεσμευμένο (Mabry et al. 1970, Harborne & Mabry 1982, Markham 1982).

Το φάσμα <sup>1</sup>H NMR επιβεβαιώνει την ύπαρξη υποκαταστάτη και μάλιστα τεσσάρων μεθοξυ-ομάδων ( $\delta$  4,09, 3,96, 3,93 και 3,88 ppm).

Επιπλέον από τη μελέτη της χρωματογραφικής συμπεριφοράς (TLC) του μεταβολίτη:

α. Συμπεραίνεται ότι πρόκειται περί γενίνης από την υψηλή τιμή Rf= 0,80, στο διαλύτη CHCl<sub>3</sub>-MeOH (90:10) και τη χαμηλή τιμή Rf= 0,03 στο διαλύτη AcOH-15.

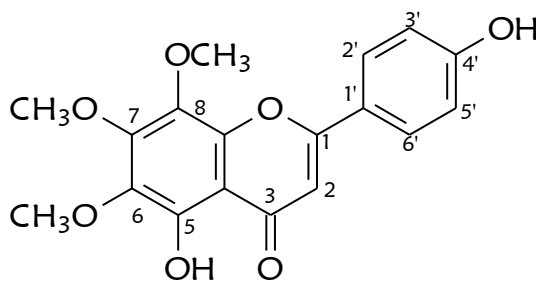
β. Η χροιά του μεταβολίτη στο υπεριώδες (365 nm) ήταν σκοτεινή ιώδης, μετά τον ψεκασμό με αντιδραστήριο Neu παρέμεινε σκοτεινή, όπως και μετά την έκθεση σε ατμούς NH<sub>3</sub>, γεγονός που παραπέμπει σε φλαβονοειδές υποκατεστημένο είτε στη θέση 4', είτε στην 6 και/ή 8 (Τζάκου 1988).

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **37** και η χρωματογραφική συμπεριφορά του βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για τη γαρδενίνη B (Voirin 1983, Feresin et al. 2003).

Ο μεταβολίτης αυτός έχει απομονωθεί επίσης από τα είδη *Thymus: Th. fonqueri*, *Th. mastigophorus*, *Th. nervosus*, *Th. villosus*, *Th. vulgaris* και *Th. striatus* (Marin et al. 2005, Vila 2002).

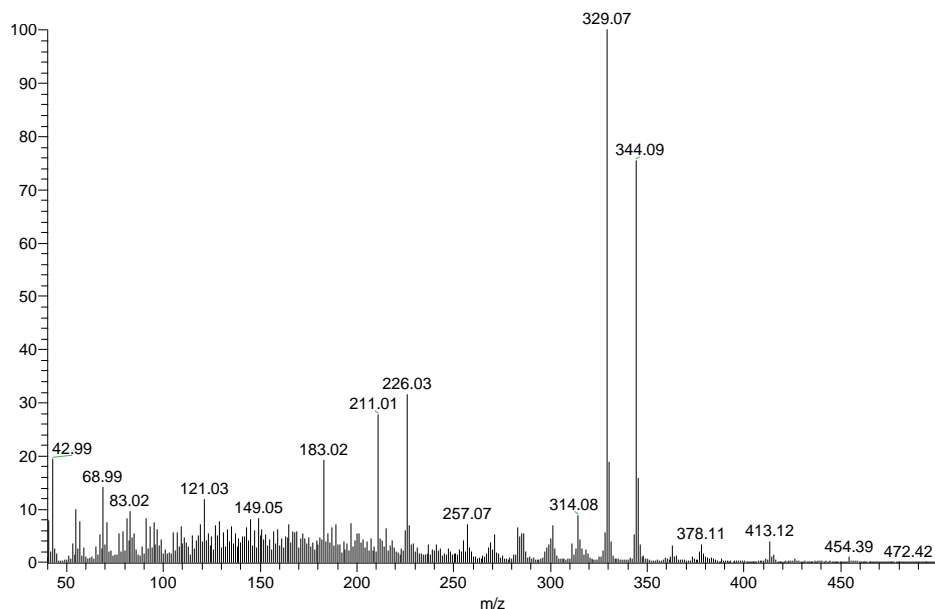
**Μεταβολίτης 38:** Ξανθομικρόλη (5,4'-διυδροξυ-6,7,8-τριμεθοξυφλαβόνη)

Ο μεταβολίτης **38** απομονώθηκε ως κίτρινο κρυσταλλικό υπόλειμμα συνολικής μάζας 10,9 mg και ταυτοποιήθηκε ως ξανθομικρόλη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **38**

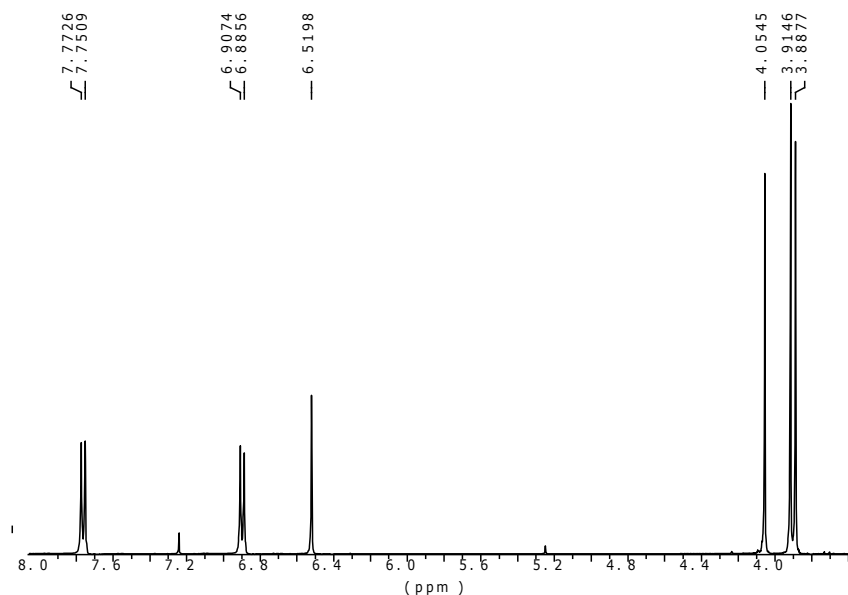
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR, UV και MS) του μεταβολίτη **38** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{18}H_{16}O_7$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **38** (Εικ. 158) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  344 και θραύσμα  $[M-CH_3]$  σε  $m/z$  329.

**Εικ. 158.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **38**

Το φάσμα  $^1H$  NMR του μεταβολίτη **38** (Εικ. 158) παρέπεμπε σε φλαβόνη. Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,76 ppm (8,7 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και

αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-2' και H-6', (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,90 ppm (8,7 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για δύο πρωτόνια και αντιστοιχούσε στα πρωτόνια H-3' και H-5', (iii) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  6,52 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-3, και (iv) τρεις απλές κορυφές σε  $\delta$  4,06, 3,92 και 3,89 ppm, καθεμία από τις οποίες ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αποδόθηκαν στα πρωτόνια των μεθοξυ-ομάδων.



Εικ. 159. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη 38

Ελήφθησαν φάσματα υπεριώδους-ορατού, κατά τη μελέτη των οποίων, παρατηρήθηκαν χαρακτηριστικές καμπύλες με τα ακόλουθα μέγιστα (nm):

|  | Κορυφή II |       | Κορυφή I |     | Δλ (nm) |     |
|--|-----------|-------|----------|-----|---------|-----|
|  |           |       | Iβ       | Iα  | II      | Iα  |
| Μεθανολικό διάλυμα                         | 282       | 301sh |          | 332 |         |     |
| Μεθ. Διαλ. + NaOMe                         | 276       |       |          | 394 |         | +62 |
| Μεθ. Διαλ. + $\text{AlCl}_3$               | 288       |       | 311      | 360 |         | +28 |
| Μεθ. Διαλ.+ $\text{AlCl}_3$ + HCl          | 288       |       | 311      | 357 |         | +25 |
| Μεθ. Διαλ.+ NaOAc                          | 277       |       |          | 392 | -5      |     |
| Μεθ. Διαλ.+NaOAc + $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 281       |       |          | 335 |         | +3  |

Από την τιμή απορρόφησης της κορυφής Iβ του μεθανολικού διαλύματος (332 nm) συμπεραίνεται ότι η ουσία ανήκει στις φλαβόνες, τύπου απιγενίνης. Σύμφωνα με

τα βιβλιογραφικά δεδομένα (Voirin 1983), η υποκατάσταση στη θέση 8 επηρεάζει την κορυφή II, η οποία εμφανίζει μία βαθυχρωμική μετατόπιση σε σχέση με παράγωγα που δεν φέρουν 8-OH (282 nm έναντι *ca.* 271 nm). Επίσης ο ώμος σε  $\lambda$  301 nm υποδηλώνει τη παρουσία μεθόξυ-ομάδας και όχι υδροξυλομάδας στη θέση 8 (Voirin 1983). Η βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής Ia στο φάσμα με NaOMe κατά 62 nm υποδεικνύει την παρουσία ελεύθερου -OH στη θέση 4'. Η ομοιότητα φασμάτων με  $AlCl_3$  και  $AlCl_3+HCl$  δηλώνει την απουσία συστήματος ο-OH στον Β-δακτύλιο, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τη σταθερότητα του φάσματος μετά την προσθήκη  $NaOAc+H_3BO_3$ . Η βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 28 nm της κορυφής I μετά την προσθήκη  $AlCl_3$  οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκου μεταξύ της κετονομάδας της θέσης 4 με το υδροξύλιο της θέσης 5. Με την προσθήκη π. HCl το φάσμα δεν αλλάζει μορφή, υποδηλώνοντας την παρουσία -OH στο δακτύλιο A στη θέση 5. Το φάσμα  $AlCl_3+HCl$  υποδεικνύει την παρουσία μεθοξυ-ομάδας στη θέση 6 (Sakakibara & Mabry 1977, Mears & Mabry 1972), αφού παρουσιάζεται βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής II κατά +25 nm σε σύγκριση με την αντίστοιχη κορυφή του μεθανολικού διαλύματος. Το φάσμα με NaOAc οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το υδροξύλιο της θέσης 7 είναι δεσμευμένο (Mabry et al. 1970, Harborne & Mabry 1982, Markham 1982).

Το φάσμα  $^1H$  NMR επιβεβαιώνει την ύπαρξη υποκαταστάτη και μάλιστα τριών μεθοξυ-ομάδων ( $\delta$  4,06, 3,92 και 3,89 ppm).

Επιπλέον από τη μελέτη της χρωματογραφικής συμπεριφοράς (TLC) του μεταβολίτη:

α. Συμπεραίνεται ότι πρόκειται περί γενίνης από την υψηλή τιμή  $R_f = 0,90$  στο διαλύτη CAA και τη χαμηλή τιμή  $R_f = 0,07$  στο διαλύτη AcOH-15.

β. Η χροιά του μεταβολίτη στο υπεριώδες (365 nm) ήταν σκοτεινή ιώδης, μετά τον ψεκασμό με αντιδραστήριο Neu παρέμεινε σκοτεινή, όπως και μετά την έκθεση σε ατμούς  $NH_3$ , γεγονός που παραπέμπει σε φλαβονοειδές υποκατεστημένο είτε στη θέση 4', είτε στην 6 και/ή 8 (Τζάκου 1988).

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **38** και η χρωματογραφική συμπεριφορά του βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για την ξανθομικρόλη (Voirin 1983, Jahaniani et al. 2005).

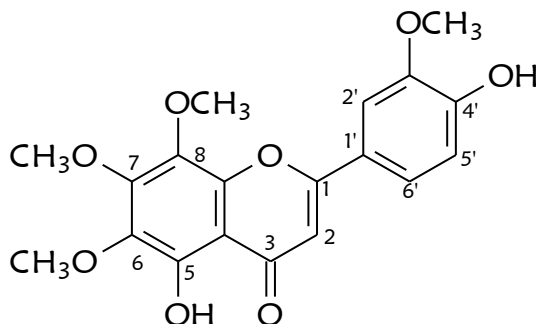
Ο μεταβολίτης **38** έχει απομονωθεί επίσης από τα εξής είδη *Thymus*: *Th. aestivus*, *Th. antoninae*, *Th. aranjezii*, *Th. baeticus*, *Th. bracteatus*, *Th. caespititius*, *Th. camphoratus*, *Th. capitellatus*, *Th. carnosus*, *Th. fontqueri*, *Th. funkii*, *Th. glandulosus*, *Th. herba-barona*, *Th. hyemalis*, *Th. leptophyllus*, *Th. longiflorus*, *Th. mastichina*, *Th. mastigophorus*, *Th.*

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

*membranaceous*, *Th. moroderi*, *Th. nervosus*, *Th. orospedanus*, *Th. praecox*, *Th. pulegioides*, *Th. satureioides*, *Th. serpylloides* subsp. *serpylloides*, *Th. serpylloides* subsp. *gadorensis*, *Th. striatus*, *Th. villosus*, *Th. vulgaris*, *Th. vulgaris* subsp. *ericoides*, *Th. willkomii*, *Th. zygis*, *Th. zygis* subsp. *sylvestris*, *Th. zygis* subsp. *zygis* (Adjet et al. 1981, 1988, Corticchiato et al. 1995, Marin et al. 2005, Horwath et al. 2008, Hernandez et al. 1987, Tomás-Barberán et al. 1988, Vila 2002).

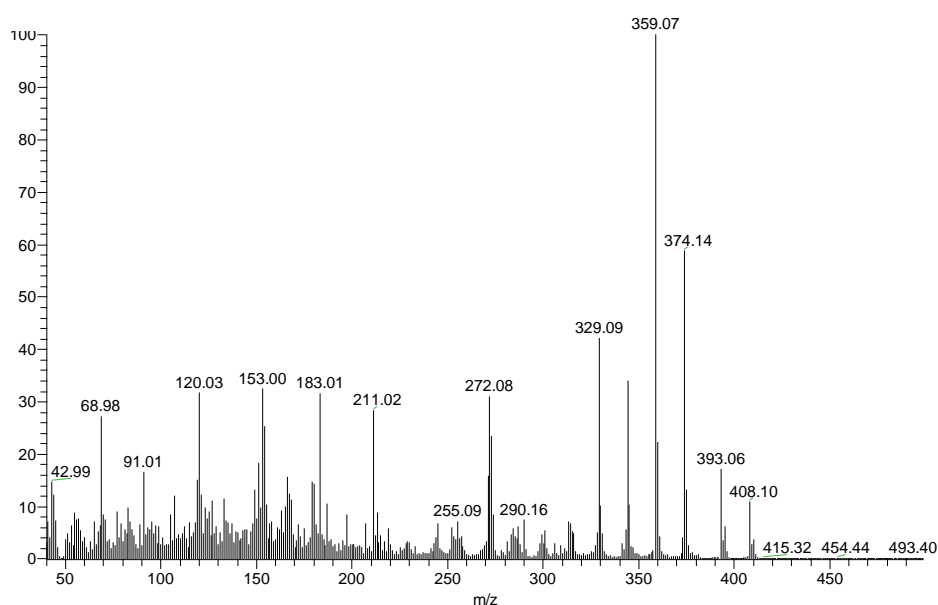
**Μεταβολίτης 39:** 7-Μεθυλο-σουδαχίτινη (5,4'-διυδροξυ-6,7,8,3'-τετραμεθοξυφλαβόνη)

Ο μεταβολίτης **39** απομονώθηκε ως κίτρινο κρυσταλλικό υπόλειμμα συνολικής μάζας 12,8 mg και ταυτοποιήθηκε ως 7-μεθυλο-σουδαχίτινη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.

Μεταβολίτης **39**

Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR, UV και MS) του μεταβολίτη **39** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{19}H_{18}O_8$ .

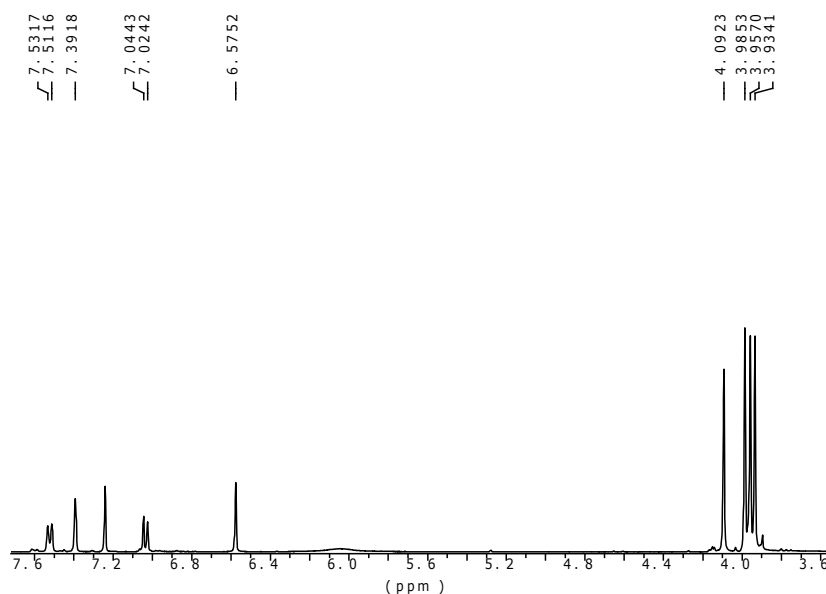
Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **39** (Εικ. 160) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  374 και θραύσμα  $[M-CH_3]$  σε  $m/z$  359.

**Εικ. 160.** Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **39**

Το φάσμα  $^1H$  NMR του μεταβολίτη **39** (Εικ. 161) παρέπεμπε σε φλαβόνη. Στο φάσμα  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) του μεταβολίτη παρατηρήθηκαν: (i) μια διπλή

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

διπλών κορυφή σε  $\delta$  7,52 ppm (8,5, 2,0 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο H-6', (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,39 ppm (2,0 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο H-2', (iii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,03 ppm (8,5 Hz) που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-5', (iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  6,58 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-3 και (v) τέσσερις απλές κορυφές σε  $\delta$  4,09, 3,99, 3,96 και 3,93 ppm, καθεμία από τις οποίες ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αποδόθηκαν στα πρωτόνια των μεθοξυ-ομάδων.



**Εικ. 161.** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **39**

Ελήφθησαν φάσματα υπεριώδους-ορατού, κατά τη μελέτη των οποίων, παρατηρήθηκαν χαρακτηριστικές καμπύλες με τα ακόλουθα μέγιστα (nm):

|  | Κορυφή II |     | Κορυφή I | $\Delta\lambda$ (nm) |     |
|--|-----------|-----|----------|----------------------|-----|
|  | II        | I   |          | II                   | I   |
| Μεθανολικό διάλυμα                           | 254       | 282 | 347      |                      |     |
| Μεθ. Διαλ. + NaOMe                           |           | 269 | 300sh    | 413                  | +66 |
| Μεθ. Διαλ. + $\text{AlCl}_3$                 | 265       | 286 | 308sh    | 372                  | +25 |
| Μεθ. Διαλ. + $\text{AlCl}_3$ + HCl           | 262       | 289 | 306sh    | 368                  | +21 |
| Μεθ. Διαλ. + NaOAc                           |           | 279 |          | 412                  | -3  |
| Μεθ. Διαλ. + NaOAc + $\text{H}_3\text{BO}_3$ |           | 280 |          | 347                  |     |



Από την τιμή απορρόφησης της κορυφής I του μεθανολικού διαλύματος (347 nm) και από τη μορφή του μεθανολικού φάσματος συμπεραίνεται ότι η ουσία ανήκει στις φλαβόνες, τύπου λουτεολίνης. Η βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής I στο φάσμα με NaOMe κατά 70 nm υποδεικνύει την παρουσία ελεύθερου -OH στη θέση 4'. Η ομοιότητα φασμάτων με  $AlCl_3$  και  $AlCl_3+HCl$  δηλώνει την απουσία συστήματος ο-OH στον Β δακτύλιο. Η απουσία συστήματος ο-OH στον Β δακτύλιο μπορεί να επιβεβαιωθεί και από το γεγονός ότι δεν παρατηρείται βαθυχρωμική μετατόπιση κατά την προσθήκη  $NaOAc+H_3BO_3$  σε σύγκριση με το φάσμα σε μεθανόλη. Η βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 21 nm της κορυφής I μετά την προσθήκη  $AlCl_3+HCl$  υποδηλώνει την παρουσία ελεύθερου -OH στη θέση 5 και  $-OCH_3$  στη θέση 6, επίσης η τιμή αυτή είναι χαρακτηριστική σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ύπαρξης  $-OCH_3$  στις θέσεις 6, 7 και 3' (Sakakibara & Mabry 1977). Σύμφωνα με την εργασία του Voirin (1983) ο μεταβολίτης ανήκει στην κατηγορία εκείνη όπου εμφανίζεται μία μόνο κορυφή τόσο στο ουδέτερο, όσο και στο οξινισμένο διάλυμα του  $AlCl_3$ , με  $\lambda_{max}$  κάτω από 381 nm στο φάσμα με  $AlCl_3+HCl$ . Οι μεταβολίτες αυτοί έχουν πάντα 6-O υποκατάσταση. Το -OH της θέσης 7 είναι δεσμευμένο, αφού μετά τη προσθήκη NaOAc δεν παρατηρείται βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής II (Mabry et al. 1970, Harborne & Mabry 1982, Markham 1982).

Το φάσμα  $^1H$  NMR επιβεβαιώνει την ύπαρξη υποκαταστάτη και μάλιστα τεσσάρων μεθοξυ-ομάδων ( $\delta$  4,09, 3,99, 3,96 και 3,93 ppm).

Επιπλέον από τη μελέτη της χρωματογραφικής συμπεριφοράς (TLC) του μεταβολίτη:

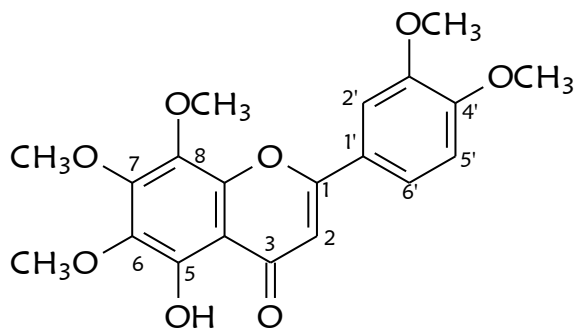
- α. Συμπεραίνεται ότι πρόκειται περί γενίνης από την υψηλή τιμή  $R_f = 0,79$  στο διαλύτη  $CHCl_3-MeOH$  (90:10) και τη χαμηλή τιμή  $R_f = 0,07$  στο διαλύτη  $AcOH-15$ .
- β. Η χροιά του μεταβολίτη στο υπεριώδες (365 nm) ήταν σκοτεινή ιώδης, μετά τον ψεκασμό με αντιδραστήριο Neu παρέμεινε σκοτεινή, όπως και μετά την έκθεση σε ατμούς  $NH_3$ , γεγονός που παραπέμπει σε φλαβονοειδές υποκατεστημένο είτε στη θέση 4', είτε στην 6 και/ή 8 (Τζάκου 1988).

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **39** και η χρωματογραφική συμπεριφορά του βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για την 7-μεθυλοσουδαχτινίνη (Horie & Nakayama 1981).

Ο μεταβολίτης **39** έχει απομονωθεί επίσης από το είδος *Th. vulgaris* (Van Den Broucke et al. 1982).

**Μεταβολίτης 40:** 5-O-Δεσμεθυλο-νομπιλετίνη (5-υδροξύ-6,7,8,3',4'-πενταμεθοξυφλαβόνη)

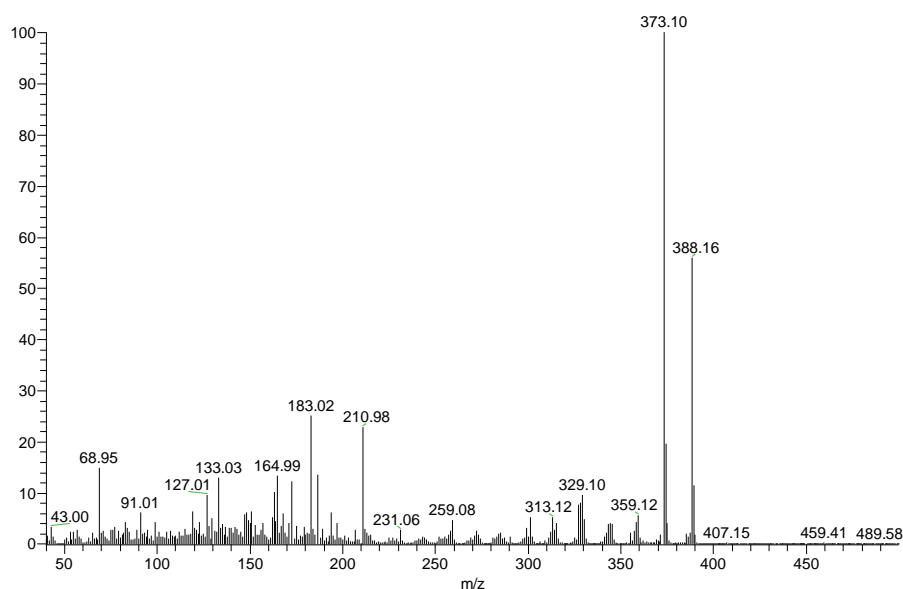
Ο μεταβολίτης **40** απομονώθηκε ως κίτρινο κρυσταλλικό υπόλειμμα συνολικής μάζας 15,1 mg και ταυτοποιήθηκε ως 5-O-δεσμεθυλο-νομπιλετίνη κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.



Μεταβολίτης **40**

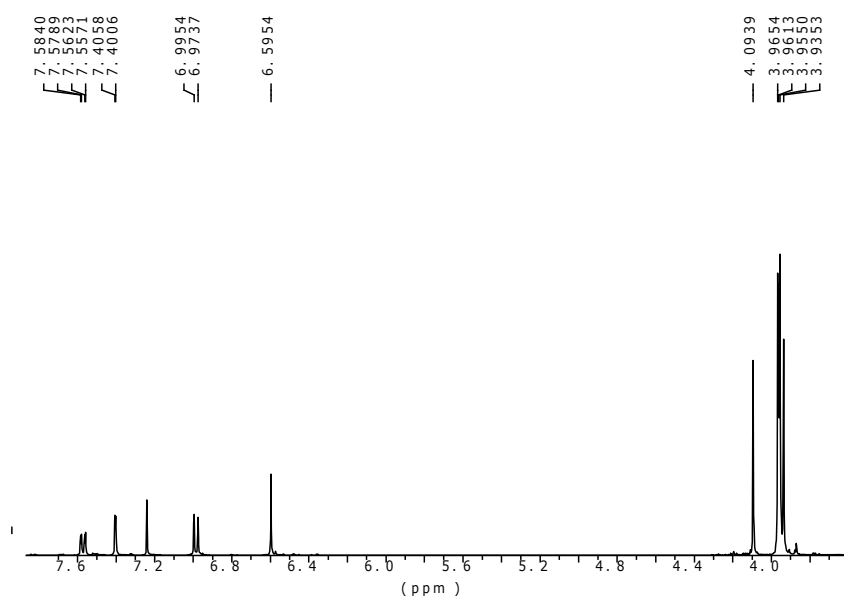
Ο συνδυασμός των φασματοσκοπικών δεδομένων (NMR, UV και MS) του μεταβολίτη **40** οδήγησε στον μοριακό τύπο  $C_{20}H_{20}O_{10}$ .

Συγκεκριμένα, το φάσμα μάζας του μεταβολίτη **40** (Εικ. 162) εμφάνισε μοριακό ιόν  $[M]^+$  σε  $m/z$  388 και θραύσμα  $[M-CH_3]$  σε  $m/z$  373.



Εικ. 162. Φάσμα μάζας του μεταβολίτη **40**

Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **40** (Εικ. 163) παρέπεμπε σε φλαβόνη. Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) του μεταβολίτη παρατηρήθηκαν: (i) μία διπλή διπλών κορυφή σε  $\delta$  7,57 ppm (8,5, 2,0 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο H-6', (ii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  7,40 ppm (2,0 Hz), η οποία ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο πρωτόνιο H-2', (iii) μία διπλή κορυφή σε  $\delta$  6,98 ppm (8,5 Hz) που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-5', (iv) μία απλή κορυφή σε  $\delta$  6,60 ppm που ολοκλήρωνε για ένα πρωτόνιο και αντιστοιχούσε στο H-3 και (v) πέντε απλές κορυφές σε  $\delta$  4,09, 3,97, 3,96, 3,96 και 3,94 ppm, καθεμία από τις οποίες ολοκλήρωνε για τρία πρωτόνια και αποδόθηκαν στα πρωτόνια των μεθοξυ-ομάδων.



Εικ. 163. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **40**

Ελήφθησαν φάσματα υπεριώδους-ορατού, κατά τη μελέτη των οποίων, παρατηρήθηκαν χαρακτηριστικές καμπύλες με τα ακόλουθα μέγιστα (nm):

|  | Κορυφή II |     | Κορυφή I |       | Δλ (nm) |     |
|--|-----------|-----|----------|-------|---------|-----|
|  | Iβ        | Iα  | Iβ       | Iα    | II      | Iα  |
| Μεθανολικό διάλυμα                           | 253       | 283 | 338      | 346   |         |     |
| Μεθ. Διαλ. + NaOMe                           | 252       | 284 |          | 354   |         | +8  |
| Μεθ. Διαλ. + $\text{AlCl}_3$                 | 262       | 291 | 304sh    | 366   |         | +20 |
| Μεθ. Διαλ. + $\text{AlCl}_3$ + HCl           | 261       | 294 | 314sh    | 364   |         | +18 |
| Μεθ. Διαλ. + NaOAc                           | 254       | 283 | 340      | 354sh | 0       |     |
| Μεθ. Διαλ. + NaOAc + $\text{H}_3\text{BO}_3$ | 254       | 284 |          | 340   |         | +6  |

Από την τιμή απορρόφησης της κορυφής I του μεθανολικού διαλύματος (346 nm) συμπεραίνεται ότι η ουσία ανήκει στις φλαβόνες, τύπου λουτεολίνης. Η μικρή βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής I στο φάσμα με NaOMe κατά 8 nm υποδεικνύει την απουσία ελεύθερου -OH στη θέση 4'. Η ομοιότητα φασμάτων με AlCl<sub>3</sub> και AlCl<sub>3</sub>/HCl δηλώνει την απουσία συστήματος ο-OH στον Β-δακτύλιο, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τη σταθερότητα του φάσματος μετά την προσθήκη NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Η βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 20 nm της κορυφής Ia μετά την προσθήκη AlCl<sub>3</sub> και η βαθυχρωμική μετατόπιση κατά 18 nm της κορυφής Ia μετά την προσθήκη π. HCl υποδηλώνει την παρουσία ελεύθερου -OH στην θέση 5 και OCH<sub>3</sub> στη θέση 6. Η βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής Ia κατά 6 nm στο φάσμα με NaOAc + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> υποδηλώνει ύπαρξη συστήματος ο-OH στις θέσεις 7,8 ή 6,7 με υποκατάσταση (Sakakibara & Mabry 1977, Mears & Mabry 1972). Η απουσία βαθυχρωμικής μετατόπισης της κορυφής II μετά τη προσθήκη NaOAc δείχνει ότι το υδροξύλιο της θέσης 7 είναι δεσμευμένο (Mabry et al. 1970, Harborne & Mabry 1982, Markham 1982).

Το φάσμα <sup>1</sup>H NMR επιβεβαιώνει την ύπαρξη υποκαταστάτη και μάλιστα πέντε μεθοξυ-ομάδων ( $\delta$  4,09, 3,97, 3,96, 3,96 και 3,94 ppm).

Επιπλέον από τη μελέτη της χρωματογραφικής συμπεριφοράς (TLC) του μεταβολίτη:

α. Συμπεραίνεται ότι πρόκειται περί γενίνης από την υψηλή τιμή R<sub>f</sub>= 0,93 στο διαλύτη CHCl<sub>3</sub>-MeOH (90:10) και τη χαμηλή τιμή R<sub>f</sub>= 0,02 στο διαλύτη AcOH-15.

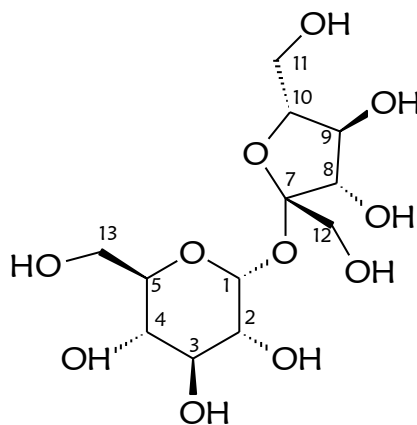
β. Η χροιά του μεταβολίτη στο υπεριώδες (365 nm) ήταν σκοτεινή ιώδης, μετά τον ψεκασμό με αντιδραστήριο Neu παρέμεινε σκοτεινή, όπως και μετά την έκθεση σε ατμούς NH<sub>3</sub>, γεγονός που παραπέμπει σε φλαβονοειδές υποκατεστημένο είτε στη θέση 4', είτε στην 6 και/ή 8 (Τζάκου 1988).

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **40** και η χρωματογραφική συμπεριφορά του βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για τη 5-O-δεσμεθυλο-νομπλετινή (Chkhikvishvili et al. 1990, Kawai et al. 2000).

Ο μεταβολίτης **40** έχει απομονωθεί επίσης από τα εξής είδη *Thymus*: *Th. aestivus*, *Th. antoninae*, *Th. aranjuezii*, *Th. baeticus*, *Th. bracteatus*, *Th. camphoratus*, *Th. capitellatus*, *Th. carnosus*, *Th. fontqueri*, *Th. funkii*, *Th. hyemalis*, *Th. leptophyllus*, *Th. longiflorus*, *Th. mastichina*, *Th. mastigophorus*, *Th. membranaceous*, *Th. moroderi*, *Th. nervosus*, *Th. orospedanus*, *Th. praecox*, *Th. pulegioides*, *Th. serpylloides* subsp. *serpylloides*, *Th. serpylloides* subsp. *gadorenensis*, *Th. villosus*, *Th. vulgaris*, *Th. vulgaris* subsp. *ericoides*, *Th. zygis* subsp. *sylvestris*, *Th. zygis* subsp. *zygis* (Adjet et al. 1988, Hernandez et al. 1987, Vila 2002).

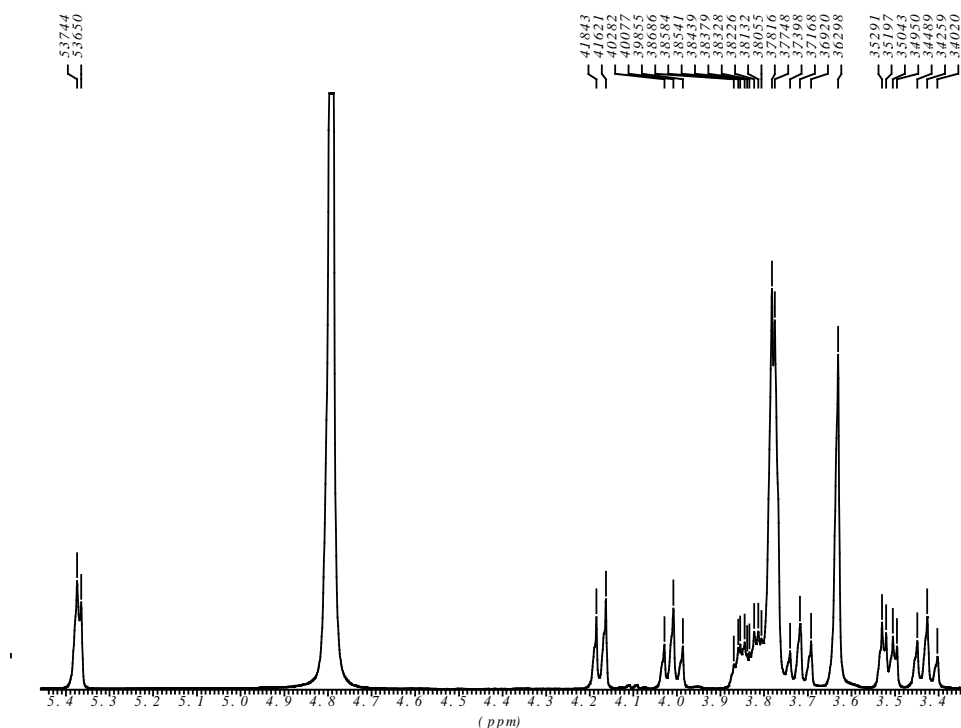
### Μεταβολίτης 41: Σακχαρόση

Ο μεταβολίτης **41** απομονώθηκε ως υπόλειμο υπόλειμμα συνολικής μάζας 2177,9 mg και ταυτοποιήθηκε ως σακχαρόση κατόπιν φασματοσκοπικής μελέτης.



Μεταβολίτης **41**

Ο μεταβολίτης **41** παρουσίασε φασματοσκοπικά δεδομένα που παρέπεμπαν σε υδατάνθρακα (Εικ. 164).

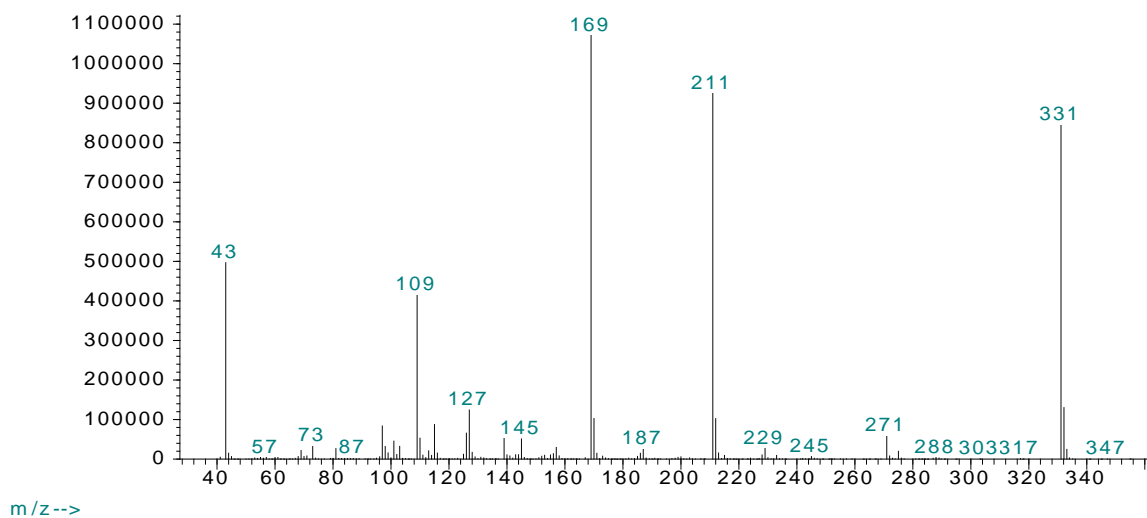


Εικ. 164. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μεταβολίτη **41**

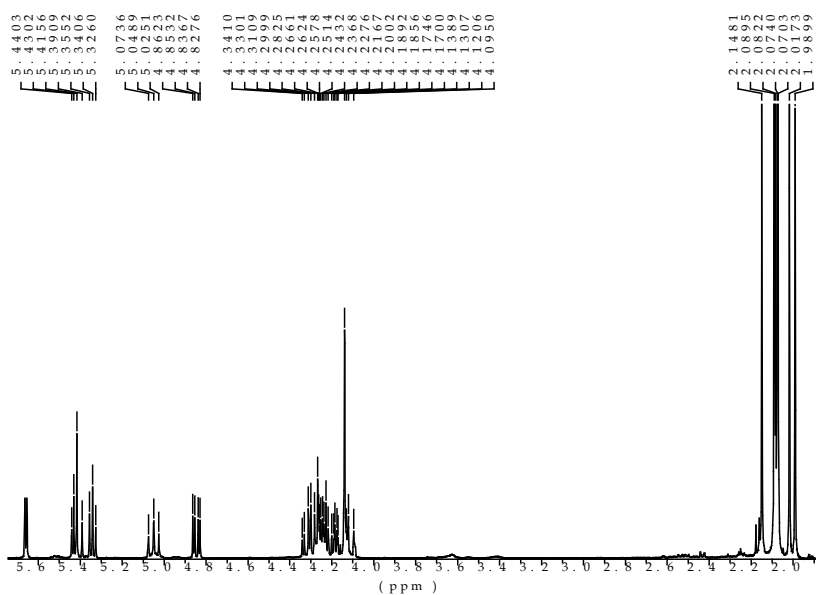
## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Μέρος του μεταβολίτη **41** υποβλήθηκε σε ακετυλίωση και το προϊόν εξετάστηκε με GC-MS και  $^1\text{H}$  NMR (Εικ. 165 και Εικ. 166). Το προϊόν της ακετυλίωσης ταυτοποιήθηκε ως οκτακέτυλο-σακχαρόση.

Abundance



Εικ. 165. Φάσμα μάζας του ακετυλωμένου μεταβολίτη **41**



Εικ. 166. Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του ακετυλωμένου μεταβολίτη **41**

Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του μεταβολίτη **41** βρέθηκαν σύμφωνα με εκείνα της βιβλιογραφίας για τη σακχαρόση (Aldrich 1993).

Η σακχαρόση αποτελεί γλυκαντικό, συντηρητικό, αντιοξειδωτικό, μαλακτικό και κοκκώδη παράγοντα, καθώς και καλυπτικό και/ή έκδοχο για την παρασκευή

δισκίων. Χρησιμοποιείται σε οφθαλμικές σταγόνες ως υπερτονικός παράγοντας για τη μείωση του οιδήματος του κερατοειδούς, καθώς και στην επιούλωση τραυμάτων και στη αντιμετώπιση του λόξυγκα (Harborne & Baxter 1993).

### 3.3 Αξιολόγηση της βιολογικής δράσης των δευτερογενών μεταβολιτών/αιθερίων ελαίων/εκχυλισμάτων

Ορισμένοι δευτερογενείς μεταβολίτες και τα αιθέρια έλαια και εκχυλίσματα των *Th. leucospermus* και *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* ελέγχθηκαν ως προς τη βιολογική τους δράση.

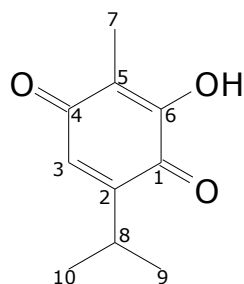
Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε έλεγχος κυτταροτοξικής δράσης σε επτά μεταβολίτες που απομονώθηκαν από το *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* (μεταβολίτες **5**, **7**, **10**, **11**, **12**, **13** και **14**). Τα αιθέρια έλαια και τα εκχυλίσματα των *Th. leucospermus* και *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* καθώς και τρεις μεταβολίτες (μεταβολίτες **11**, **12**, και **13**) ελέγχθησαν ως προς την αντιμικροβιακή δράση τους έναντι Gram+ και Gram- βακτηρίων και μυκήτων. Τέλος, αξιολογήθηκε η προνυμφοκτόνος δράση των αιθερίων ελαίων *Th. leucospermus* και *Th. teucrioides* subsp. *candilicus*, του ολικού εκχυλίσματος του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* και του π-κυμενίου καθώς και η αποθητική δράση των εν λόγω αιθερίων ελαίων και του π-κυμενίου εναντίων του *Culex pipiens* biotype *molestus*.

Τα αποτελέσματα των ελέγχων βιολογικής δράσης που διενεργήθηκαν παρουσιάζονται στη συνέχεια.

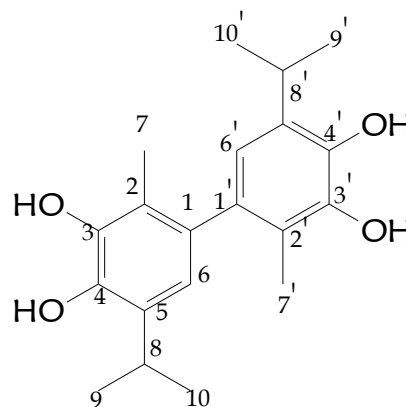


## 3.3.1 Αξιολόγηση κυτταροτοξικής δράσης

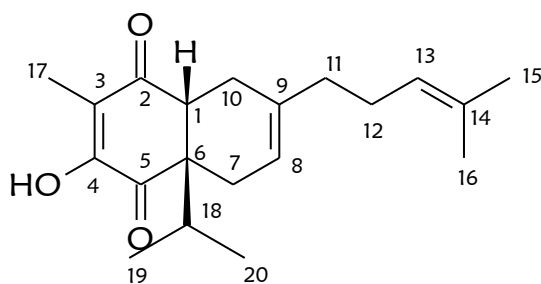
Όσον αφορά την κυτταροτοξική δράση ελέγχθησαν οι μεταβολίτες **5**, **7**, **10**, **11**, **12**, **13** και **14**.



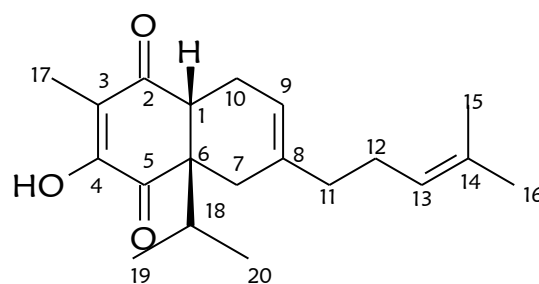
Μεταβολίτης 5



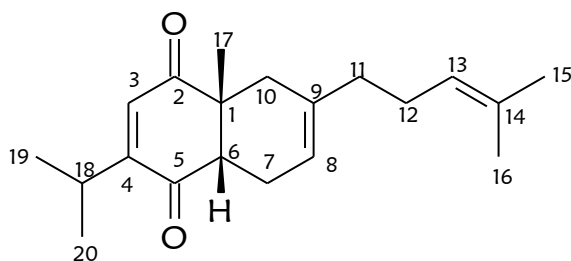
Μεταβολίτης 7



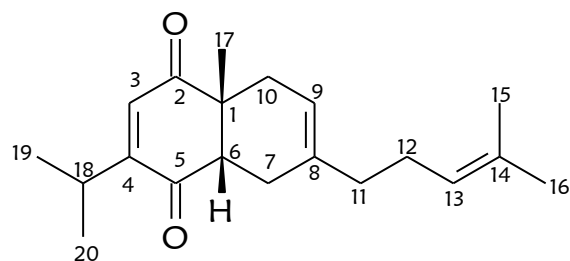
Μεταβολίτης 10



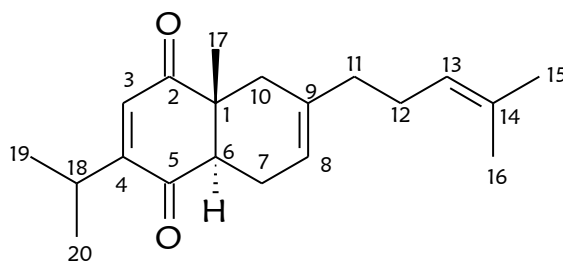
Μεταβολίτης 11



Μεταβολίτης 12



Μεταβολίτης 13



Μεταβολίτης 14

Τα αποτελέσματα του ελέγχου της κυτταροτοξικής δράσης των μεταβολιτών παρουσιάζονται στον Πιν. 120.

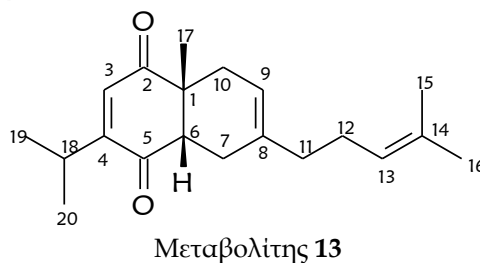
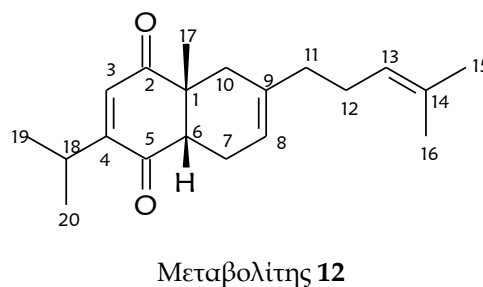
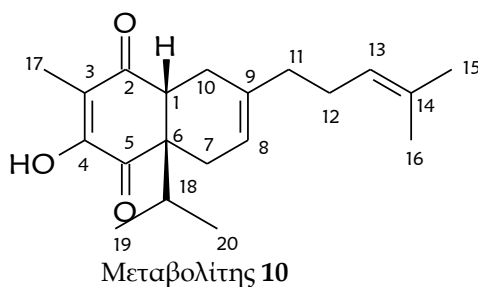
**Πιν. 120.** Οι τιμές IC<sub>50</sub> (μM) των μεταβολιτών που ελέγχθησαν ως προς την κυτταροτοξική τους δράση έναντι 6 καρκινικών σειρών

| Μεταβολίτης    | IC <sub>50</sub> (μM) |        |        |      |      |         |
|----------------|-----------------------|--------|--------|------|------|---------|
|                | U373                  | A549   | PC3    | LoVo | OE21 | SKMEL28 |
| Μεταβολίτης 5  | 14,1                  | 41,8   | 31,4   | 22,3 | 28,9 | 32,7    |
| Μεταβολίτης 7  | 30,4                  | 61,3   | 30,6   | 25,4 | 29,0 | 38,4    |
| Μεταβολίτης 10 | >100,0                | >100,0 | >100,0 | 57,0 | 36,0 | 74,0    |
| Μεταβολίτης 11 | >100,0                | 100,0  | 99,0   | 47,0 | 58,0 | 55,0    |
| Μεταβολίτης 12 | 73,0                  | 64,0   | 58,0   | 39,0 | 35,0 | 57,0    |
| Μεταβολίτης 13 | 76,0                  | 86,0   | 58,0   | 33,0 | 40,0 | 41,0    |
| Μεταβολίτης 14 | >100,0                | >100,0 | >100,0 | 81,0 | 60,0 | 103,0   |

Συνολικά οι μεταβολίτες **5**, **7**, **12** και **13** εμφάνισαν αξιόλογη αναστολή του κυτταρικού πολλαπλασιασμού σε κάποιες καρκινικές σειρές που δοκιμάστηκαν (Πιν. 120). Αξιοσημείωτη είναι η δράση του μεταβολίτη **5** σε όλες τις καρκινικές σειρές και ιδιαίτερα στην καρκινική σειρά του γλοιοβλαστώματος-αστροκυττώματος (U373), στην οποία εμφάνισε IC<sub>50</sub> 14,1 μM. Ο μεταβολίτης **7** ήταν δραστικός σε όλες τις καρκινικές σειρές με εξαίρεση την A549, όπου εμφάνισε μέτρια δράση. Οι μεταβολίτες **11**, **12** και **13** εμφάνισαν ικανοποιητική δράση στις καρκινικές σειρές: LoVo (**11**), LoVo, OE21 (**12**) και LoVo, OE21, SKMEL28 (**13**).

### 3.3.2 Αξιολόγηση αντιμικροβιακής δράσης

Οι μεταβολίτες **10**, **12** και **13**, τα αιθέρια έλαια, καθώς και τα εκχυλίσματα των *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* και *Th. leucospermus* ελέγχθησαν ως προς την αντιμικροβιακή δράση τους.



Η δράση των μεταβολιτών **10**, **12** και **13** ελέγχθηκε στα παρακάτω βακτήρια: *S. pneumoniae*, multi resistant *S. aureus*, *E. faecalis*, *E. coli*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa*, καθώς και στους μύκητες *C. albicans*, *C. krusei* και *A. fumigatus*. Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι ο μεταβολίτης **13** ήταν μη δραστήσιος σε όλους τους μικροοργανισμούς που δοκιμάσθηκε. Διαπιστώθηκε ότι ο μεταβολίτης **10** εμφάνισε ήπια δραστηριότητα στο βακτήριο *P. aeruginosa* (MIC>125,0 µg/ml) και ο **12** στο multi resistant βακτήριο *S. aureus* (MIC>62,5 µg/ml).

Ο έλεγχος της αντιμικροβιακής δράσης των αιθέρων ελαίων και των εκχυλισμάτων των *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* και *Th. leucospermus* διενεργήθηκε στα βακτήρια *B. subtilis*, *E. coli*, *C. perfringens*, *S. enteritidis*, *M. flavus*, *P. aeruginosa* (Πιν. 121). Τα εκχυλίσματα των δύο ειδών που δοκιμάσθηκαν δεν εμφάνισαν δράση, με εξαίρεση το βακτήριο *C. perfringens*, στο οποίο το εκχύλισμα του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* παρουσίασε MIC της τάξης του 2 µg/ml. Από τις τιμές MIC προκύπτει ότι το αιθέριο έλαιο του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* ήταν γενικά δραστηριότερο του αιθέρου ελαίου του *Th. leucospermus*.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

**Πιν. 121.** Οι τιμές MIC των αιθερίων ελαίων και των εκχυλισμάτων που ελέγχθησαν ως προς την αντιμικροβιακή τους δράση

|                       | MIC (μg/ml)  |                         |  |                         |
|-----------------------|--|-------------------------|--|-------------------------|
|                       | Αιθέρια έλαια                                      |                         | Εκχυλίσματα  |                         |
|                       | <i>Th. teucrioides</i><br>subsp. <i>candilicus</i> | <i>Th. leucospermus</i> | <i>Th. teucrioides</i><br>subsp. <i>candilicus</i> | <i>Th. leucospermus</i> |
| <i>C. perfringens</i> | 2,5  | μη δραστικό             | 2,0  | >2,0                    |
| <i>S. enteritidis</i> | 2,5  | μη δραστικό             | μη δραστικό  | μη δραστικό             |
| <i>B. subtilis</i>    | 2,5  | μη δραστικό             | μη δραστικό  | μη δραστικό             |
| <i>E. coli</i>        | 2,5  | μη δραστικό             | μη δραστικό  | μη δραστικό             |
| <i>M. flavus</i>      | 1,25   | <1,0                    | μη δραστικό  | μη δραστικό             |
| <i>P. aeruginosa</i>  | μη δραστικό  | μη δραστικό             | μη δραστικό  | μη δραστικό             |

### 3.3.3 Αξιολόγηση προνυμφοκτόνου δράσης σε κουνούπια

Αξιολογήθηκε η προνυμφοκτόνος και η απωθητική δράση έναντι του *Culex pipiens* biotype *molestus*, κουνούπι το οποίο είναι φορέας του ιού του Δυτικού Νείλου (West Nile Virus). Ο ιός του Δυτικού Νείλου είναι RNA ιός που ανήκει στην οικογένεια των φλαβοϊών και προκαλεί εγκεφαλίτιδες. Το καλοκαίρι του 2010 πρωτοεμφανίστηκε στην Ελλάδα και σύμφωνα με στοιχεία του Κέντρου Ελέγχου και Πρόληψης Νοσημάτων (ΚΕΕΛΠΝΟ), ο αριθμός ασθενών προσβεβλημένων από τον ιό του Δυτικού Νείλου ανέρχεται σε 261 και ο αριθμός των θανάτων σε 34 (στοιχεία έως 11.11.2010)- ([www.keelpno.gr](http://www.keelpno.gr)).

Τα φυτά είναι μία πλούσια πηγή βιοδραστικών μεταβολιτών και επομένως μπορεί να αποτελέσουν εναλλακτική πηγή εντομοκτόνων. Ειδικότερα τα αιθέρια έλαια χρησιμοποιούνται εδώ και αιώνες ως εντομοκτόνα και εντομοαπωθητικά.

Η συνεχής και αλόγιστη χρήση των συνθετικών εντομοκτόνων για την καταπολέμηση των κουνουπιών είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ανθεκτικότητας, καθώς και ανεπιθύμητες επιδράσεις σε οργανισμούς μη-στόχους και στο περιβάλλον. Συνεπώς υπάρχει η ανάγκη εύρεσης νέων εντομοκτόνων-εντομοαπωθητικών τα οποία θα είναι αποτελεσματικά, φιλικά στο περιβάλλον και βιοδιασπώμενα.

Για τους παραπάνω λόγους δοκιμάστηκε η αποτελεσματικότητα των αιθερίων ελαίων στο κοινό κουνούπι (*Culex pipiens* biotype *molestus*). Τα αποτελέσματα της προνυμφοκτόνου δράσης των αιθερίων ελαίων παρουσιάζονται στον Πιν. 122. Τα υπό εξέταση αιθέρια έλαια εμφάνισαν αξιολογη δράση ( $LC_{50}=32,26$  mg/l και 34,01 mg/l, αντίστοιχα), ενώ το εκχύλισμα του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* ήταν μη δραστικό. Ο μεταβολίτης παρα κυμένιο ήταν δραστικός, εμφανίζοντας  $LC_{50}=20,20$  mg/l.

**Πιν. 122:** Τιμές  $LC_{50}$  και  $LC_{90}$  των αιθερίων ελαίων έναντι σε προνύμφες 3<sup>ο</sup> - 4<sup>ο</sup> σταδίου του *Culex pipiens* biotype *molestus*. Λήφθηκε υπόψη η συνολική θνησιμότητα μετά από 48 h.

|   | $LC_{50}$              | $LC_{90}$              |
|---|------------------------|------------------------|
| Αιθέριο έλαιο <i>Th. leucospermus</i>                           | 32,26 (30,87-33,69)    | 46,56 (42,93-52,91)    |
| Αιθέριο έλαιο <i>Th. teucrioides</i> subsp. <i>candilicus</i>   | 34,01 (32,21-35,47)    | 46,22 (43,53-50,78)    |
| Ολικό εκχύλισμα <i>Th. teucrioides</i> subsp. <i>candilicus</i> | Μη δραστικό            |                        |
| π-κυμένιο   | 20,20<br>(16,70-23,44) | 35,07<br>(29,22-50,12) |

<sup>a</sup> Οι τιμές LC εκφράζονται σε mg/l

### 3.3.4 Αξιολόγηση απωθητικής δράσης σε κουνούπια

Όσον αφορά την απωθητική δράση τα αιθέρια έλαια των *Th. leucospermus* και *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* είχαν αποτελεσματικότητα 72,9 και 78,1%, αντίστοιχα, στατιστικά εφάμιλλη με αυτή του εντομοαπωθητικού αναφοράς Icaridin (77,8%). Το προϊόν αναφοράς Deet εμφανισε 100% απωθητικότητα, ενώ ο μεταβολίτης π-κυμένιο υστερούσε στατιστικά σημαντικά των αιθερίων ελαίων και των εντομοαπωθητικών αναφοράς (Πιν. 123).

Πιν. 123. Απωθητική δράση έναντι στο *Culex pipiens* biotype *molestus*

|  | Δόση<br>(mg/cm <sup>2</sup> ) | Απωθητικότητα (%) <sup>a</sup><br>(mean±SE) |
|--|-------------------------------|---|
| Deet   | 1                             | 100±0a                                      |
| Icaridin   | 1                             | 77,8±0,9b                                   |
| Αιθέριο έλαιο <i>Th. leucospermus</i>                            | 1                             | 78,1±15,4b                                  |
| Αιθέριο έλαιο <i>Th. teucrioides</i><br>subsp. <i>candilicus</i> | 1                             | 72,9±10,1b                                  |
| π-κυμένιο  | 1                             | 33,02±22,65c                                |

<sup>a</sup> Διαφορετικά γράμματα υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των επεμβάσεων (Mann-Whitney U-test: P = 0.05)

#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε για πρώτη φορά η ομάδα *Teucrioides* του γένους *Thymus*, η οποία περιλαμβάνει taxa που εύκολα διακρίνονται μορφολογικά από τα υπόλοιπα είδη *Thymus* της Ελλάδας. Ωστόσο η διάκριση μεταξύ των taxa που απαρτίζουν την ομάδα είναι δύσκολη εξαιτίας σημαντικής ποικιλομορφίας ή επικάλυψης μορφολογικών χαρακτήρων. Για την ενδοπληθυσμιακή και διαπληθυσμιακή μελέτη των taxa της ομάδας *Teucrioides* αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία (GC-FID, GC-MS) τα αιθέρια έλαια 22 συνολικά πληθυσμών, που αποτελούνταν από 3 έως 6 άτομα ειδών και υποειδών, καθώς και πιθανών υβριδίων εντός του *Thymus teucrioides* από όλη την περιοχή εξάπλωσής του στην Ελλάδα. Τα δεδομένα της χημικής ανάλυσης των αιθερίων ελαίων υποβλήθηκαν στις μεθόδους πολυμεταβλητής ανάλυσης: Ανάλυσης Ομαδοποίησης (Cluster Analysis - CA) και Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (Principal Components Analysis - PCA). Στη συνέχεια, για την ποσοτική αξιολόγηση των διαφορών μεταξύ των πληθυσμών, ως προς τις ποσοστιαίες τιμές των διαφόρων ουσιών στα αιθέρια έλαια, για κάθε ουσία ξεχωριστά, τα δεδομένα υποβλήθηκαν στην μέθοδο της Ανάλυσης Διασποράς (univariate ANOVA). Στις περιπτώσεις των ουσιών όπου η ANOVA έδειξε στατιστικά σημαντικές διαφορές (σε επίπεδο σημαντικότητας  $\alpha < 0,05$ ) μεταξύ των πληθυσμών, για την ανάδειξη των πληθυσμών που διαφοροποιούνται, τα δεδομένα ελέγχθηκαν περαιτέρω με την *a-posteriori* μέθοδο πολλαπλών συγκρίσεων Bonferroni.

Στην ανάλυση ομαδοποίησης που υποβλήθηκαν όλα τα άτομα των υποειδών του *Th. teucrioides* (με εξαίρεση τα άτομα ενός πιθανώς ενδιάμεσου πληθυσμού) προκύπτουν δύο διακριτές κύριες ομάδες, οι οποίες διακλαδίζονται στη συνέχεια σε δύο μικρότερες. Παρατηρείται ότι τα άτομα του υποείδους *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* ομαδοποιούνται σε δύο μικρότερες υποομάδες, μια σε κάθε κύρια ομάδα. Γίνεται επίσης εμφανές ότι το υποείδος *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* εμφανίζει τη μικρότερη ενδοπληθυσμιακή παραλλακτικότητα, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα της ανάλυσης κύριων συνιστωσών.

Από την ανάλυση ομαδοποίησης προκύπτει ότι τα άτομα του πληθυσμού που παρουσιάζει ενδιάμεσους χαρακτήρες μεταξύ των *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* και *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* κατατάσσονται σε μία υποομάδα μαζί με άτομα των υποειδών *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* και *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides*, τα οποία στο σύνολό τους διαφοροποιούνται σαφώς από τα άτομα των διαφόρων πληθυσμών του

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

υποείδους *Th. teucrioides* subsp. *candilicus*. Οι παρατηρήσεις αυτές απεικονίζονται και στην ανάλυση κύριων συνιστωσών, όπου φαίνεται ότι το κεντροειδές του υβριδίου βρίσκεται κοντά στα κεντροειδή των υποειδών *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* και *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides*, ενώ το κεντροειδές του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* απέχει αρκετά από τα υπόλοιπα.

Τέλος, τόσο στην ανάλυση ομαδοποίησης όσο και στην ανάλυση κύριων συνιστωσών, που πραγματοποιήθηκαν σε όλους τους πληθυσμούς της sectio *Teucrioides*, παρατηρούνται δύο διακριτές κύριες ομάδες. Στη μία κύρια ομάδα ανήκουν οι δύο πληθυσμοί του *Th. leucospermus*, οι οποίοι προέρχονται από το όρος Περιστέρι, καθώς και οι πληθυσμοί των δύο υποειδών του είδους *Th. hartvigii* (*Th. hartvigii* subsp. *macrocalyx* και *Th. hartvigii* subsp. *hartvigii*). Στην άλλη κύρια ομάδα ανήκουν όλα τα υποείδη του είδους *Th. teucrioides*. Αξιοσημείωτη είναι η σημαντική διαφοροποίηση του υποείδους *Th. hartvigii* subsp. *macrocalyx*, το οποίο αποτελεί μόνο του μία υποομάδα της ανάλυσης ομαδοποίησης.

Βάσει των αναλύσεων συνολικά τα μελετηθέντα αιθέρια έλαια θα μπορούσαν να διακριθούν σε 5 χημειότυπους.

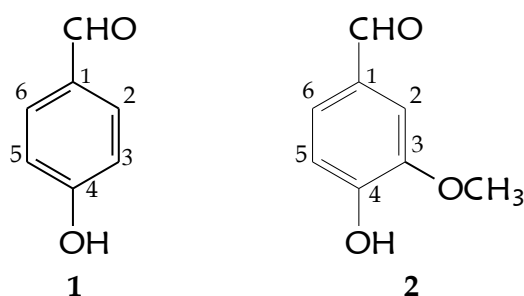
1. Χημειότυπος π-κυμενίου: *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* [πληθυσμοί 2 (N. Κοζάνης) και 9 (N. Φθιώτιδας)], *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides* [πληθυσμοί 8 (N. Τρικάλων) και 10, 11 (N. Φθιώτιδας)], *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* [πληθυσμοί 4 (N. Ιωαννίνων) και 7 (N. Τρικάλων)] και *Th. leucospermus* (title – N. Φθιώτιδας).
2. Χημειότυπος λιναλοόλης: *Th. hartvigii* subsp. *macrocalyx*.
3. Χημειότυπος π-κυμενίου και θυμόλης: *Th. hartvigii* subsp. *hartvigii*, *Th. leucospermus* (πληθυσμοί N. Ιωαννίνων).
4. Χημειότυπος π-κυμενίου και γ-τερπινενίου: *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* [πληθυσμοί 12, 13 (N. Ευβοίας), Ttc (N. Φθιώτιδας) και tteuc (N. Βοιωτίας)].
5. Χημειότυπος π-κυμενίου και βορνεόλης: *Th. teucrioides* subsp. *teucrioides* (πληθυσμός N. Καστοριάς) και *Th. teucrioides* subsp. *alpinus* (πληθυσμοί 3 και 5, N. Ιωαννίνων).

Το δεύτερο τμήμα της παρούσας διδακτορικής μελέτης αφορούσε την απομόνωση και ταυτοποίηση φυσικών βιοδραστικών ουσιών ενός εκπροσώπου της sectio *Teucrioides*, του υποείδους *Thymus teucrioides* subsp. *candilicus*, το οποίο δεν είχε μελετηθεί έως σήμερα. Το υποείδος *Thymus teucrioides* subsp. *candilicus* συλλέχθηκε από το N. Φθιώτιδας (Δομοκός) το Μάιο του 2007. Το υπόλειμμα που προέκυψε μετά από εξαντλητική εκχύλιση του αποξηραμένου κονιορτοποιημένου φυτού υποβλήθηκε

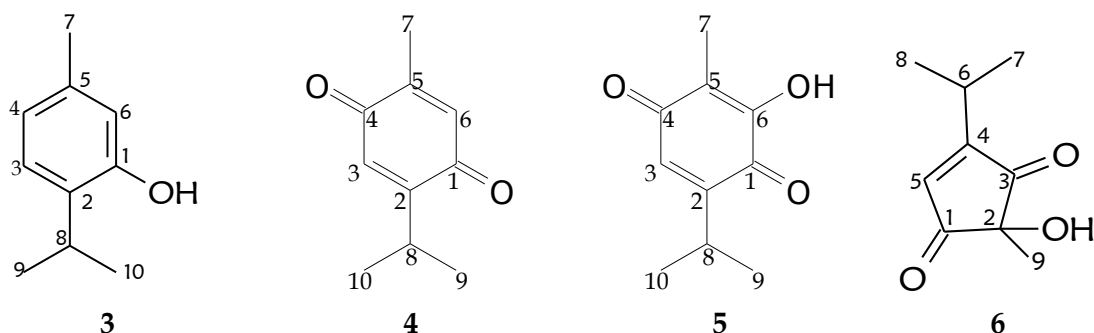


παραιτέρω σε σειρά χρωματογραφικών διαχωρισμών, με αποτέλεσμα την απομόνωση 41 δευτερογενών μεταβολιτών. Η απόδοση της δομής των μεταβολιτών βασίστηκε στην ανάλυση των φασματοσκοπικών τους δεδομένων (NMR, MS, IR, UV) και στη σύγκρισή τους με τα δεδομένα ανάλογων δομών στη βιβλιογραφία.

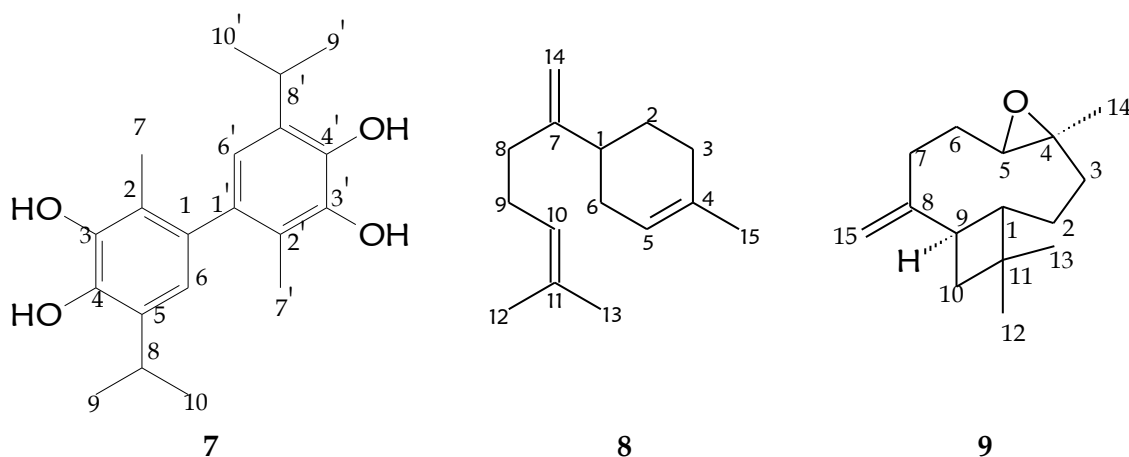
Οι μεταβολίτες **1** και **2** είναι τα γνωστά φυσικά προϊόντα 4-υδροξυβενζαλδεϋδη και βανιλίνη.



Οι μεταβολίτες **3-6** ανήκουν στην κατηγορία των μονοτερπενίων. Οι μεταβολίτες **3**, **4** και **5** είναι τα γνωστά μονοτερπένια θυμόλη, θυμοκινόνη και 6-υδροξυθυμοκινόνη, ενώ ο μεταβολίτης **6** αποτελεί νέο φυσικό προϊόν.

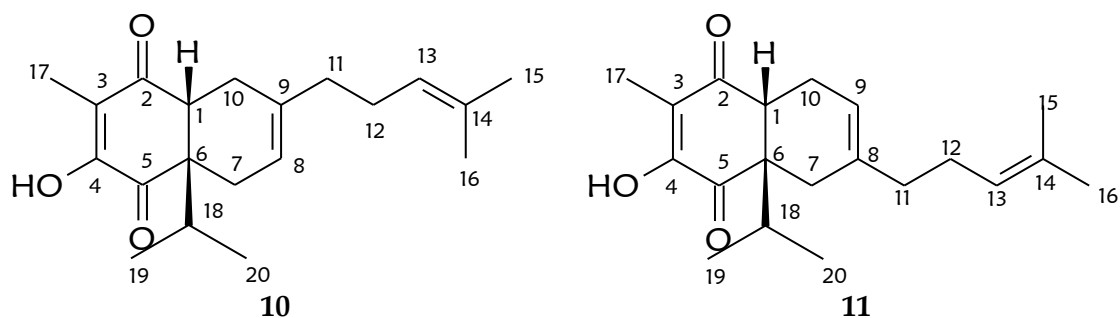


Ο μεταβολίτης **7** είναι ένα διφαινυλοπαράγωγο, ενώ οι μεταβολίτες **8-9** ανήκουν στα σεσκιτερπένια (β-μπιζαμπολένιο και οξείδιο του καρυοφυλλενίου).

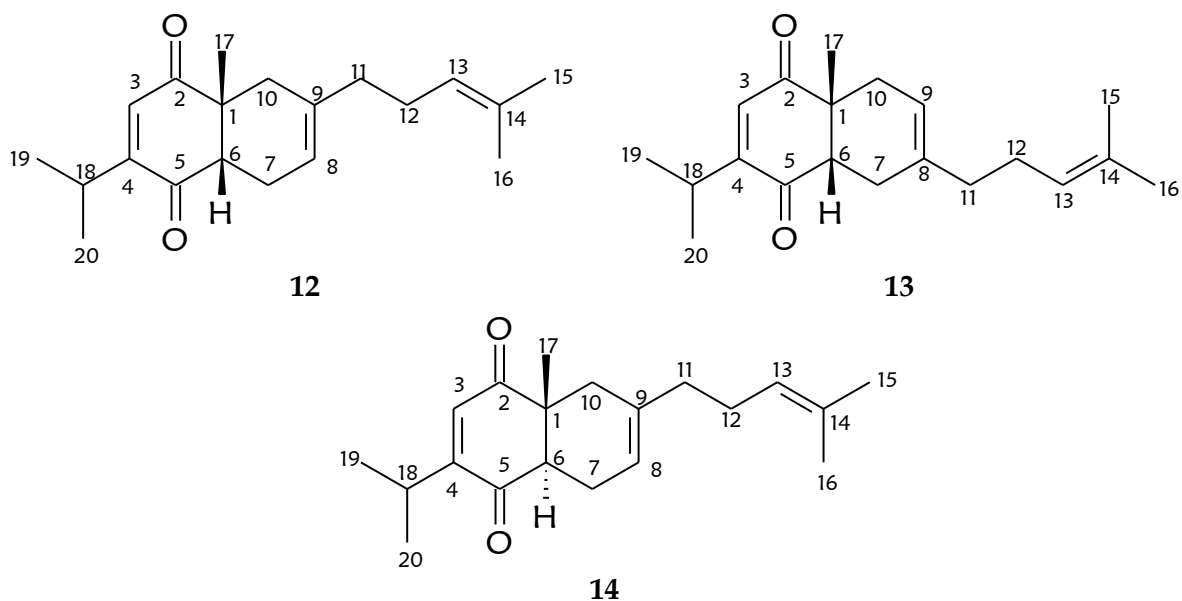


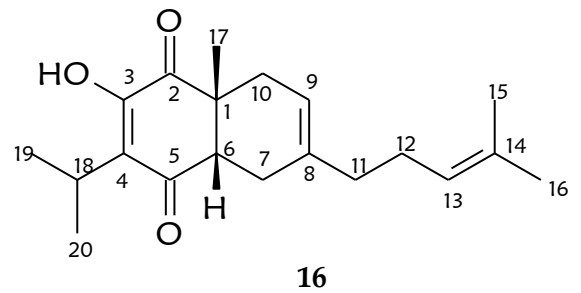
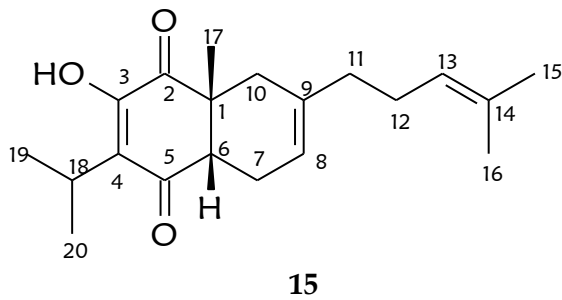
## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η θυμοπρενόνη (**10**) και ισοθυμοπρενόνη (**11**) αποτελούν δικυκλικά πρενυλιωμένα σесκιτερπένια και είναι νέα φυσικά προϊόντα με πρωτότυπους ανθρακικούς σκελετούς.

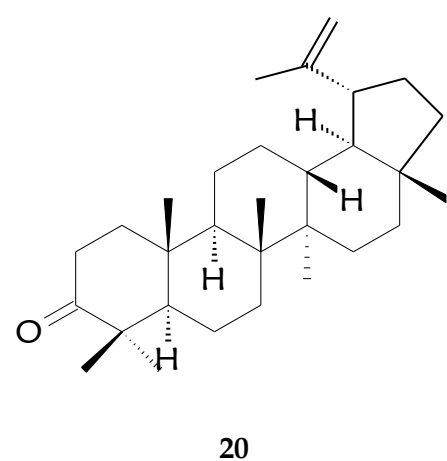
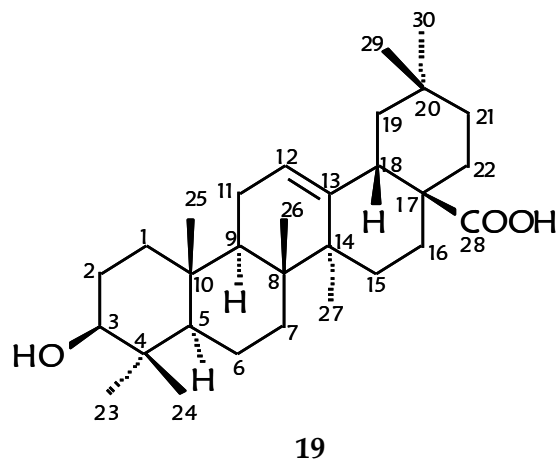
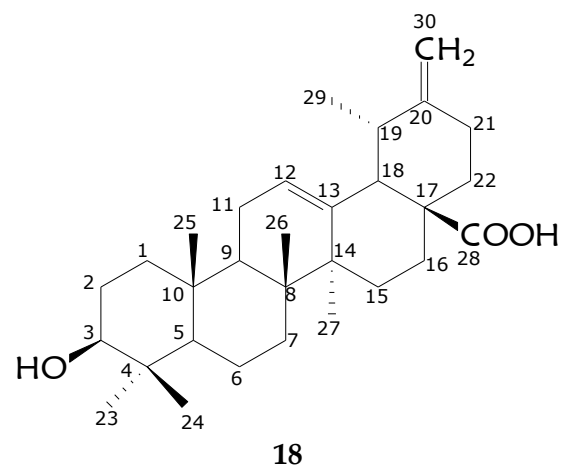
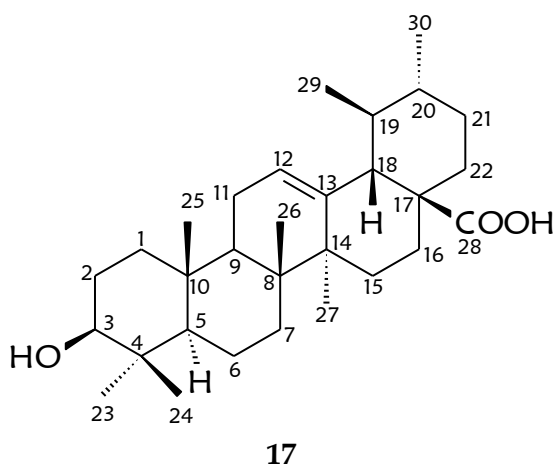


Η καντιλικοπρενόνη (**12**) και ισοκαντιλικοπρενόνη (**13**) είναι νέα φυσικά προϊόντα. Ανήκουν στα πρενυλιωμένα σесκιτερπένια και εμφανίζουν πρωτότυπους δικυκλικούς ανθρακικούς σκελετούς. Ο μεταβολίτης **14** (*epi*-καντιλικοπρενόνη) είναι επιμερές του **12** στον C-6. Οι μεταβολίτες **15** και **16** είναι υδροξυλιωμένα παράγωγα στη θέση 3 των μεταβολιτών **12** και **13**.



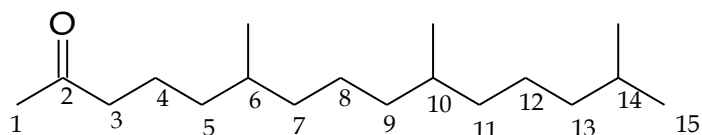


Οι μεταβολίτες **17-20** ανήκουν στην τάξη των τριτερπενίων (ουρσολικό οξύ, μικρομερικό οξύ, ολεανολικό οξύ, και 20(29)-λουπενόνη).

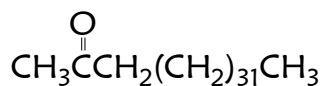


Οι μεταβολίτες **21-26** αποτελούν γνωστά φυσικά προϊόντα (εξαϋδροφαρνεσυλοακετόνη, τριακονταπενταν-2-όνη, οξικός α-τοκοφερυλεστέρας, μεθυλεστέρας ολεϊκού οξέος, μεθυλεστέρας λινολεϊκού αξέος, μεθυλεστέρας λινολενικού οξέος).

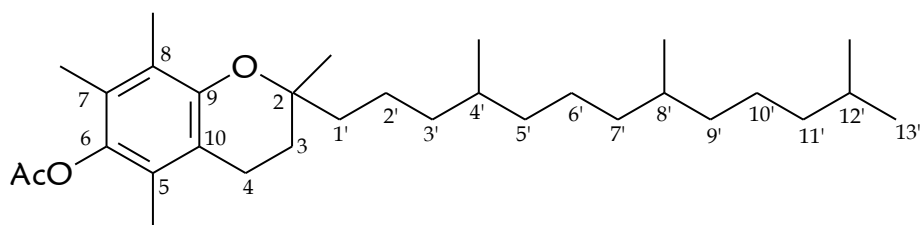
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ



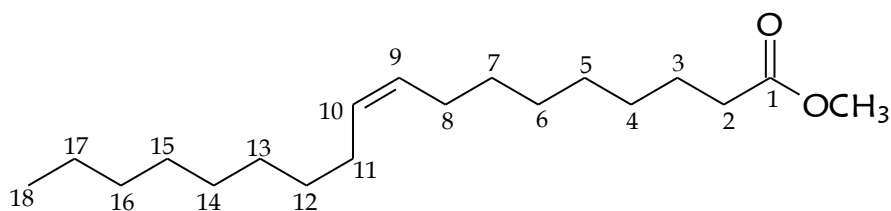
21



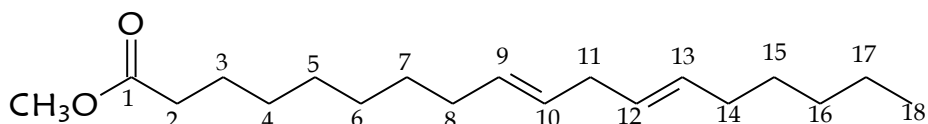
22



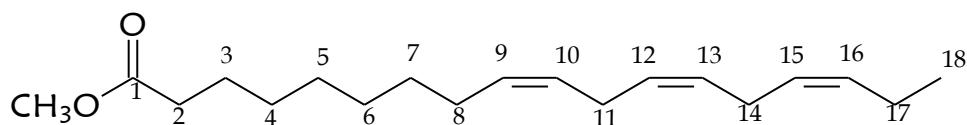
23



24

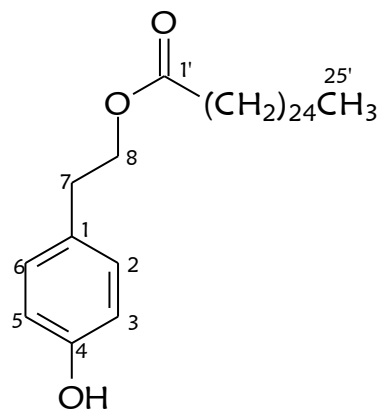
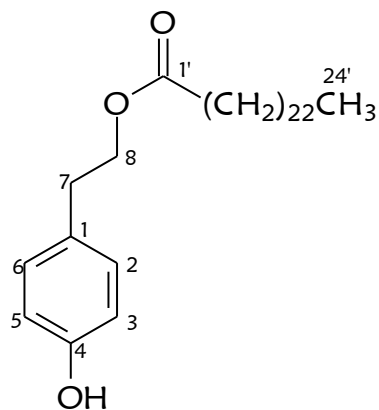


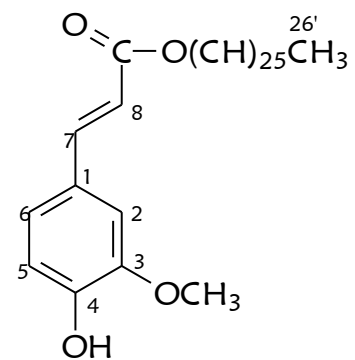
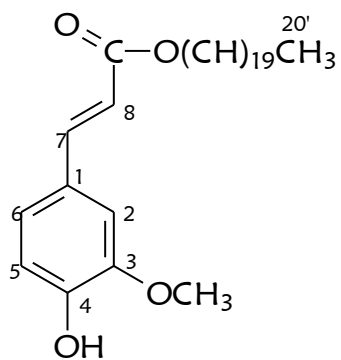
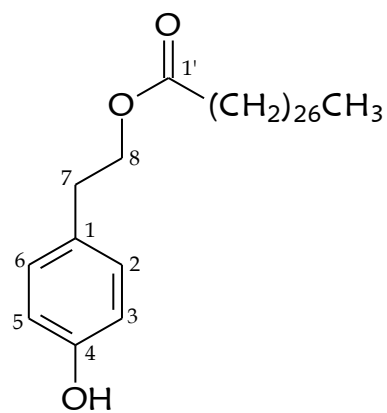
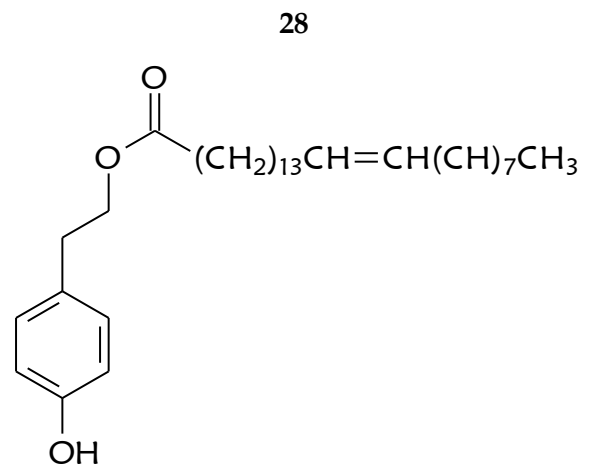
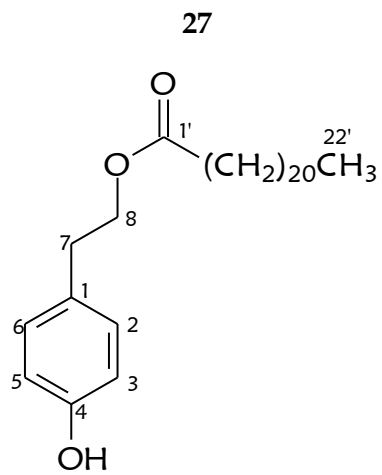
25



26

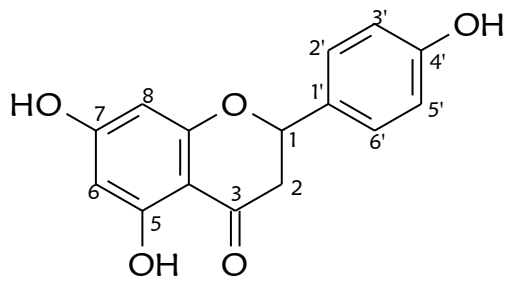
Οι μεταβολίτες **27-31** αποτελούν εστέρες του κινναμωμικού οξέος (λιγνοκερικός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας, κηρωτικός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας, εικοσιδουανοϊκός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας σε μίγμα με τον 15-εικοσιτετρενοϊκό 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρα, εικοσιεξανοϊκός 4-υδροξυ-κινναμυλεστέρας), ενώ οι μεταβολίτες **32** και **33** είναι εστέρες του φερουλικού οξέος (φερουλικός εικοσανυλεστέρας, φερουλικός εικοσιεξυλεστέρας).



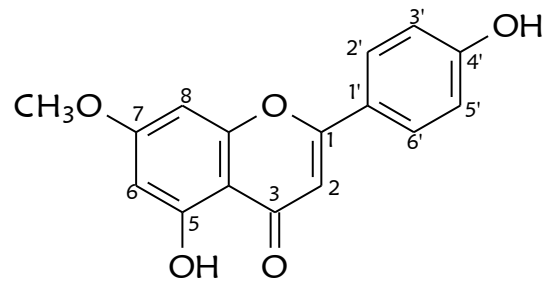


Οι μεταβολίτες **34-40** ανήκουν στα φλαβονοειδή (ναριγγενίνη, γενκβανίνη, νεβαντενσίνη, γαρδενίνη Β, ξανθομικρόλη, 7-μεθυλο-σουδαχίτινη, 5-Ο-δεσμεθυλο-νομπλετίνη).

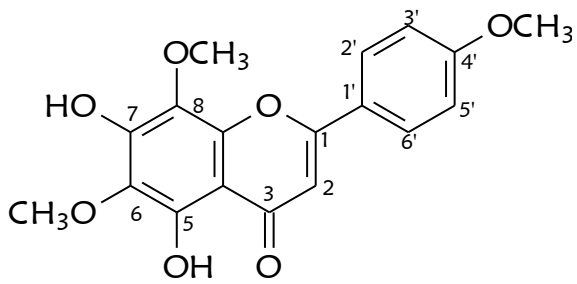
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ



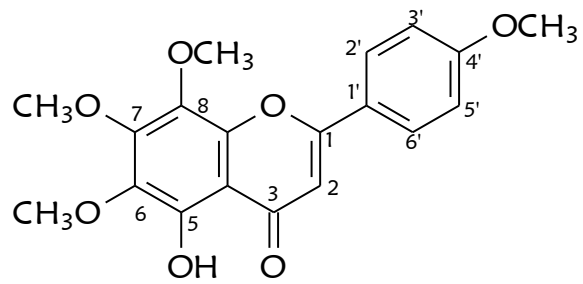
34



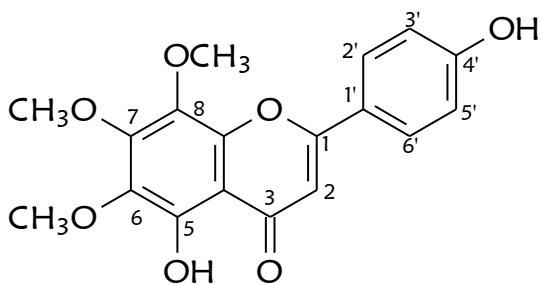
35



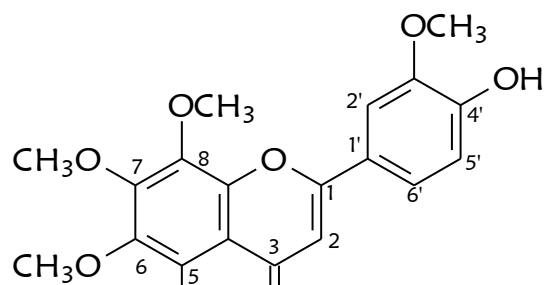
36



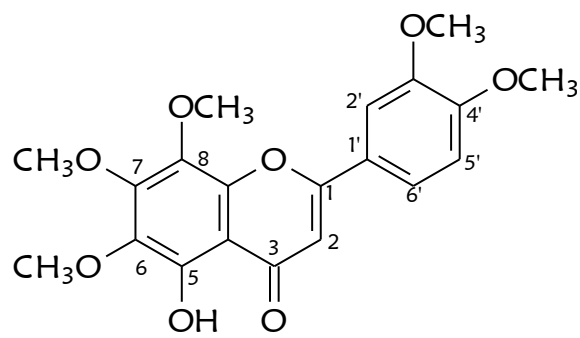
37



38

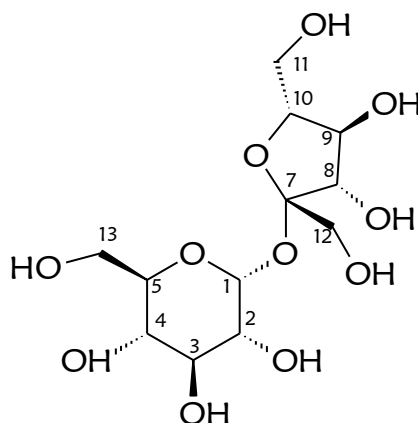


39



40

Τέλος ο μεταβολίτης **41** είναι ο γνωστός διασακχαρίτης σακχαρόζη.



41

Όσον αφορά τις βιολογικές δράσεις διενεργήθηκαν οι ακόλουθοι φαρμακολογικοί έλεγχοι.

- Κυτταροτοξική δράση: Οι μεταβολίτες **5**, **7**, **12** και **13** εμφάνισαν αξιόλογη αναστολή του κυτταρικού πολλαπλασιασμού στις καρκινικές σειρές U373, A549, PC3, LoVo, OE21 και SKMEL28 που δοκιμάστηκαν. Η πλέον αξιοσημείωτη είναι η δράση του μεταβολίτη **5** σε όλες τις καρκινικές σειρές, ειδικότερα στην καρκινική σειρά του γλοιοβλαστώματος-αστροκυττώματος (U373), στην οποία ο μεταβολίτης εμφάνισε  $IC_{50}$  14,1  $\mu$ M.
- Αντιμικροβιακή δράση: Οι μεταβολίτες **10**, **12** και **13** ελέγχθηκαν στα βακτήρια *S. pneumoniae*, multi resistant *S. aureus*, *E. faecalis*, *E. coli*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa* καθώς και στους μύκητες *C. albicans*, *C. krusei* και *A. fumigatus*. Οι μεταβολίτες **10** και **12** εμφάνισαν ήπια δράση έναντι των βακτηρίων *P. aeruginosa* και multi resistant *S. aureus*, αντίστοιχα. Τα εκχυλίσματα των δύο ειδών που δοκιμάστηκαν, *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* και *Th. leucospermus*, δεν εμφάνισαν δράση με εξαίρεση το βακτήριο *C. perfringens*, στο οποίο το εκχύλισμα του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* παρουσίασε MIC της τάξης του 2  $\mu$ g/ml. Από τις τιμές MIC προκύπτει ότι το αιθέριο έλαιο του *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* ήταν γενικά δραστικότερο του *Th. leucospermus*.
- Προνυμφοκτόνος-Εντομοαπωθητική δράση: Δοκιμάστηκε η αποτελεσματικότητα των αιθερίων ελαίων *Th. teucrioides* subsp. *candilicus* και *Th. leucospermus* στο *Culex pipiens* biotype *molestus*. Τα υπό εξέταση αιθέρια έλαια εμφάνισαν αξιόλογη προνυμφοκτόνο δράση ( $LC_{50}$ =32,26 και 34,01, αντίστοιχα). Ο μεταβολίτης π-κυμένιο ήταν δραστικός, εμφανίζοντας  $LC_{50}$ =20,20 mg/l. Όσον

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

αφορά την εντομοαπωθητική δράση τα αιθέρια έλαια των *Th. leucospermus* και *Th. teucroides* subsp. *candilicus* είχαν αποτελεσματικότητα 72,9 και 78,1%, αντίστοιχα, στατιστικά εφάμιλλη με αυτή του εντομοαπωθητικού σκευάσματος αναφοράς Icaridin (77,8%).



## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abdel-Kader M.S., Basudan O.A., Alqasoumi S.I., Abou-Shoer M.I., 2007. Phytochemical Study of *Lotus ornithopodioides* L. *Natural Product Sciences*, 13, 317-321.

Abe F., Yamauchi T., Nagao T., Kinjo J., Okabe H., Higo H., Akahane H., 2002. Ursolic Acid as a Trypanocidal Constituent in Rosemary. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*. 25, 1485–1487.

Adams R.P. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy, Allured Publ. Corp., Carol Stream, IL, 2001.

Adjet T., Vila R., Canigueral S., 1988. Chromatographic analysis of polyphenols of some Iberian *Thymus*. *Journal of Ethnopharmacology*, 24, 147-154.

Adzet T. and Martinez F., 1981. Flavonoids in the Leaves of *Thymus*: a Chemotaxonomic Survey. *Biochemical Systematic and Ecology*, 9, 293-295.

Aitchison J., 1986. The Statistical Analysis of Compositional Data. Chapman and Hall, London.

Akgul A., Ozcan M., Chialva F., Monguzzi F., 1999. Essential oils of four Turkish wild-growing Labiatae Herbs: *Salvia cryptantha* Montbr. Et Auch., *Satureja cuneifolia* Ten., *Thymbra spicata* L. and *Thymus cilicicus* Boiss. Et Bal. *Journal of Essential Oil Research*, 11, 209-214, 1999.

Altinier G., Sosa S., Aquino R.P., Mencherini T., Della Loggia R., Tubaro A., 2007. Characterization of topical antiinflammatory compounds in *Rosmarinus officinalis* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 1718–1723.

Anselmi C., Centini M., Granata P., Segal A., Buonocore A., Bernini A., Facino R.F., 2004. Antioxidant Activity of ferulic acid alkyl esters in a heterophasic system: a mechanistic insight. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 6425–6432.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Arai Y., Nakagara T., Hitosugi M., Shiojima K., Ageta H., Basher Abdel-Halim O., 1998. Chemical constituents of aquatic fern *Azolla nilotica*. *Phytochemistry*, 48, 471-474.

Arras G. and Grella G.E., 1992. Wild thyme, *Thymus capitatus*, essential oil seasonal changes and antimycotic activity. *Journal of Horticultural Science*, 67, 197-202.

Badary O.A., Taha R.A., Gamal El-Din A.M. and Abdel-Wahab M.H., 2003. Thymoquinone is a potent superoxide Anion Scavenger, *Drug and Chemical Toxicology*, 26, 87-98.

Baker J.K. and Myers C.W., 1991. One-dimensional and two-dimensional <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-nuclear magnetic resonance (NMR) analysis of vitamin E raw materials or analytical reference standards. *Pharmaceutical Research*, 8, 763-770.

Benigni R., Capra C. Cattorini P.E., 1971. Piante Medicinali, Vol I, Ed. Inverni & Della Beffa, Milano, 1618-1628.

Bhaskara Reddy M.V., Angers P., Gosselin A., Arul J., 1998. Characterization and use of essential oil from *Thymus vulgaris* against *Botrytis cinerea* and *Rhizopus stolonifer* in strawberries fruits. *Phytochemistry*, 47, 1515-1520.

Blumenthal M., Goldberg A., Brinckmann J. (Eds), Herbal medicine, Expanded Commission E Monographs, American Botanical Council, Austin, Texas, 377-378, 2000.

Blumenthal M., Goldberg A., Gruenwald J., Hall T., Riggins C.W., Rister R.S. (Eds), The complete German Commission E Monographs. Therapeutic guide to herbal medicines, American Botanical Council, Austin, Texas, 219-220, 1998.

Bosabalidis A., Gabrieli C., Niopas I., 1998. Flavone anglycones in glandular hairs of *Origanum x Intercedens*. *Phytochemistry*, 49, 1549-1553.

Bounatirou S., Smiti S., Miguel M.G., Faleiro L., Rejeb M.N., Neffati M., Costa M.M., Figueiredo A.C., Barroso J.G., Pedro. L.G., 2007. Chemical composition, antioxidant

and antibacterial activities of the essential oils isolated from Tunisian *Thymus capitatus* Hoff. et Link. *Food Chemistry*, 105, 146–155.

Cañigueral S., Vila R., Vicario G., Tomàs X., Adzet T., 1994. Chemometrics and essential oil analysis: Chemical polymorphism in two *Thymus* Species. *Biochemical Systematic and Ecology*, 22, 307-315.

Carnoy, A., 1959. Dictionaire Etymologique des Noms Grecs de Plantes, Publications Universitaires, Louvain.

Chkhikvishvili I.D., Gogiya N.N., Shalashvili A.G., 1990. Polymethylated flavonoids from the peel of Unshiu Mandarin fruit. *Chemistry of Natural Products*, 463.

Cole, M.D. *The Significance of Terpenoids in the Labiatae*. In: Advances in Labiatae Science, Harley, R. M. and Reynolds, T. (Eds), Royal Botanical Gardens, Kew, 315-324, 1992.

Corticchiato M., Bernardini A., Costa J., Bayet C., Saunois A., Viorin B., 1995. Free flavonoid aglycones from *Thymus herba barona* and its monoterpenoid chemotypes. *Phytochemistry*, 40, 115-120.

De Oliveira Chaves M.C., De Oliveira Santos B.V., 2002. Constituents from *Piper marginatum* fruits. *Fitoterapia*, 73, 547-549.

Deng J.-Z., Starck S.R., Hecht S.M., 1999. DNA polymerase  $\beta$  inhibitors from *Baeckea gunniana*. *Journal of Natural Products*, 62, 1624-1626.

Dorman H.J. and Deans S.G., 2000. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of Applied Microbiology*, 88, 308-316.

Duke J.A. Handbook of biologically active phytochemicals and their activities, CRC Press, London, 1992.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ebrahimi S.N., Hadian J., Mirjalili M.H., Sonboli A., Yousefzadi M., 2008. Essential oil composition and antibacterial activity of *Thymus caramanicus* at different phenological stages. *Food Chemistry*, 110, 927-931.

EMA, European Medicines Agency Evaluation of Medicines for Human Use, London, 2009.

ESCOP Monographs, The scientific foundation for herbal medicinal products, 2<sup>nd</sup> edition, Thieme, N.Y., 2005.

European Pharmacopoeia, 6<sup>th</sup> Edition, 3061-3063, 2007.

Fecka I. and Turek S., 2008. Determination of polyphenolic compounds in commercial herbal drugs and spices from Lamiaceae: thyme, wild thyme and sweet marjoram by chromatographic techniques. *Food Chemistry*, 108, 1039-1053.

Feresin G. E., Tapia A., Gimenez A., Ravelo A. G., Zacchino S., Sortino M., Schmeda-Hirschmann G., 2003. Constituents of the Argentinian medicinal plant *Baccharis grisebachii* and their antimicrobial activity. *Journal of Ethnopharmacology*, 89, 73-80.

Gersbach P.V., Reddy M., 2002. Non-invasive localization of thymol accumulation in *Carum copticum* (Apiaceae) fruits by chemical shift selective magnetic resonance imaging. *Annals of Botany*, 90, 253-257.

Gnoatto S.C.B., Klimpt A.D., Nascimento S.D., Galera P., Boumediene K., Gosmann G., Sonnet P., Moslemi S., 2008. Evaluation of ursolic acid isolated from *Ilex paraguariensis* and derivatives on aromatase inhibition. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 1865-1877.

Gohari A.R., Hadjiakhoondi A., Sadat-Ebrahimi E., Saeidnia S., Shafiee A., 2006. Composition of the volatile oils of *Satureja spicigera* C. Koch Boiss. and *S. macrantha* C. A. Mey from Iran *Flavour and Fragrance Journal*, 21, 348-350.

- Goodner K.L., Mahattanatawee K., Plotto A., Sotomayor J.A., Jordán M.J., 2006. Aromatic profiles of *Thymus hyemalis* and Spanish *T. vulgaris* essential oils by GC-MS/GC-O. *Industrial crops and Products*, 24, 264-268.
- Gören A.C., Kilic T., Dirmenci T., Bilsel G., 2006. Chemotaxonomic evaluation of Turkish species of *Salvia*: Fatty acid compositions of seed oils. *Biochemical Systematics and Ecology*, 34, 160-164.
- Granger R. and Passet J., 1973. *Thymus vulgaris* spontane de France: Races chimiques et chemotaxonomie. *Phytochemistry*, 12, 1683-1691.
- Grayer R. J., Bryan S. E., Veitch N. C., Goldstone F. J., Paton A., Wollenweber E., 1996. External flavonoids in sweet basil, *Ocimum basilicum*, and related taxa. *Phytochemistry*, 43, 1041-1047.
- Guillen M.D., Manzanos M.J., 1998. Study of the composition of the different parts of a Spanish *Thymus vulgaris* L. plant. *Food Chemistry*, 63, 373-383.
- Haraguchi H., Saito T., Ishikawa H., Date H., Kataoka S., Tamura Y., 1996. Antiperoxidative components in *Thymus vulgaris*. *Planta Medica*, 62, 217-221.
- Harborne J.B. and Baxter H. *The Handbook of Natural Flavonoids*, Willey J. and Sons Ltd, Chichester, Vol. 2, 1999.
- Harborne J. B. and Baxter H., *Phytochemical Dictionary. A handbook of bioactive compounds from plants*, Taylor and Francis, London, 1993.
- Harborne J.B. and Mabry T.J. *The Flavonoids: Advances in Research*, Chapman and Hall, London, 1982.
- Hartvig P., 1987. A taxonomical revision of *Thymus* sect. *Teucrioides* (Lamiaceae). *Plant Systematics and Evolution*, 155, 197-213.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Hazzit M., Baaliouamer A., Verissimo A.R., Faleiro M.L, Miguel M.G., 2009. Chemical composition and biological activities of Algerian *Thymus* oils. *Food Chemistry*, 116, 714-721.

He X., Liu R.H., 2006. Cranberry phytochemicals: isolation, structure elucidation, and their antiproliferative and antioxidant activities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 7069-7074.

Hea X., Li M., Zhanga R., Fana P., Zhanga Q., Jia Zh., 2010. The genus *Scutellaria* an ethnopharmacological and phytochemical review. *Journal of Ethnopharmacology*, 128, 279-313.

Hernandez L. M., Tomás-Barberán F. A., Tomas-Lorente F., 1987. A chemotaxonomic study of free aglycones from some Iberian *Thymus* species. *Biochemical Systematic and Ecology*, 15, 61-67.

Horie T. and Nakayama M., 1981. Flavones from *Citrus sudachi*. *Phytochemistry*, 20, 337-338.

Horie T., Tsukayama M., Yamada T., Miura I., Nakayama M., 1986. Three flavone glycosides from *Citrus sudachi*. *Phytochemistry*, 25(1), 2621-2624.

Horiuchi C.A., Suzuki Y., Takahashi M., Satoh J.Y., 1987. A new synthesis of 3-hydroxy-2,5-dialkyl-1,4-benzoquinones using iodine-copper (II) acetate. *Chemistry letters*, 393-396.

Horwath A.B., Grayer R.J., Keith-Lucas M., Simmonds M.S.J., 2008. Chemical characterization of wild populations of *Thymus* from different climatic regions in southeast Spain. *Biochemical Systematic and Ecology*, 36, 117-133.

Houghton P.J., 1989. Phenolic fatty acid esters from *Buddleja globosa* Stembark. *Phytochemistry*, 28, 2693-2695.

Hyug Chun, 2001. Purification and Characterization of Anti-complementary Polysaccharide from leaves of *Thymus vulgaris* L. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 49, 762-764.

Ingrassia L., Lefranc F., Dewelle J., Pottier L., Mathieu V., Spiegl-Kreinecker S., Sauvage S., El Yazidi M., Dehoux M., Berger W., Van Quaquebeke E., Kiss R., 2009. Structure-activity relationship analysis of novel derivatives of narciclasine (an *amaryllidaceae* isocarbostryril derivative) as potential anticancer agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 52, 1100-1114.

Ismaili H., Tortora S., Fkih-Tetouani S., Ildrissi A., Della Loggia R., Tubaro A., Aquino R., 2001. Topical anti-inflammatory activity of *Thymus willdenowii*. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 53, 1645-52.

Ismaili H., Sosa S., Brkic D., Fkih-Tetouani S., Ildrissi A., Touati D., Aquino R.P., Tubaro A., 2002. Topical anti-inflammatory activity of extracts and compounds from *Thymus broussonettii*. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 54, 1137-1140.

Ito J., Chang F-R, Wang H-K, Park Y. K., Ikegaki M., Kilgore N., Lee K-H., 2001. Anti-AIDS agents.48. Anti-HIV activity of moronic acid derivatives and the new melliferone-related triterpenoid isolated from brazilian propolis. *Journal of Natural Products*, 64, 1278-1281.

Jahaniani F., Ebrahimi S.A., Rahbar-Roshandel N., Mahmoudian M., 2005. Xanthomicrol is the main cytotoxic component of *Dracocephalum kotschyii* and a potential anti-cancer agent. *Phytochemistry*, 66, 1581-1592.

Jalas J. *Thymus* L. In *Flora Europaea*, Tutin T., Heywood V.H., Burges N.A., Moore D.M., Valentine D.H. (Eds), Cambridge University Press, Cambridge, Vol. 3, 172-182, 1972.

Jordan M.J., Martinez R.M., Goodner K.L., Baldwin E.A., Sotomayor J.A., 2006. Seasonal variation of *Thymus hyemalis* Lange and Spanish *Thymus vulgaris* L. essential oils composition. *Industrial Crops and Products*, 24, 253-263.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Joulain D. and König W.A. The Atlas of Spectral data of sesquiterpene hydrocarbons, 145, 1998.

Jukic M., Politeo O., Maksimovic M., Milos M., Milos M., 2007. In vitro acetylcholinesterase inhibitory properties of thymol, carvacrol and their derivatives thymoquinone and thymohydroquinone. *Phytotherapy Research*, 21, 259-61.

Kandil O., Radwan N.M., Hassan A.B., Amer A.M.M., El-Banna H.A., Amer W.M.M., 1994. Extracts and fractions of *Thymus capitatus* exhibit microbial activities. *Journal of Ethopharmacology*, 44, 19-24.

Karaman S., Digrak M., Ravid U., Ilcim A., 2001. Antibacterial and antifungal activity of the essential oils of *Thymus revoluta* Celak from Turkey. *Journal of Ethopharmacology*, 76, 183-186.

Katsiotis S. and Ikonou N., 1986. Contribution to the study of the essential oil from *Thymus tosevii* growing wild in Greece. *Planta Medica*, 52, 334-336.

Kawaii S., Tomono Y., Katase E., Ogawa S., Yano M., Koizumi M., Ito C., Furukawa H., 2000. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 3865-3871.

KEELPNO (2010). Κέντρου Ελέγχου και Πρόληψης Νοσημάτων (ΚΕΕΛΠΝΟ) - Υπουργείο Υγείας και Κοινωνικής Αλληλεγγύης ([www.keelpno.gr](http://www.keelpno.gr)).

Kuo Y.H., Lee S.M., Lai J.S., 2000. Constituents of the whole herb of *Clinoponium laxiflorum*. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 47, 241-246.

Lamoral-Theys D., Andolfi A., Van Goietsenoven G., Cimmino A., Le Calvé B., Wauthoz N., Mégalizzi V., Gras T., Bruyère C., Dubois J., Mathieu V., Kornienko A., Kiss R. and Evidente A., 2009. Lycorine, the main phenanthridine amaryllidaceae alkaloid, exhibits significant antitumor activity in cancer cells that display resistance to proapoptotic stimuli: an investigation of structure-activity relationship and mechanistic insight. *Journal of Medicinal Chemistry*, 52, 6244-6256.



- Lattaouni N., Tantaoui-Elaraki A., Erifi A., 1993. Composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Thymus broussonettii*, *T. zygis* and *T. satureioides*. *Journal of Essential Oil Research*, 5, 43-53.
- Lawrence, B.M. *Chemical Components of Labiatae Oils and their Expoitation*. In: Advances in Labiatae Science, R. M. Harley and T. Reynolds (Eds), Royal Botanical Gardens, Kew, 399-436, 1992.
- Lee S.J., Umamo K., Shibamoto T., Lee K.-G., 2005. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties. *Food chemistry*, 91, 131-137.
- Lee K.H., Lin Y.M., Zhang D.C., Yamagishi T., Hayashi T., Hall, I.H., Chang J.J., Wu R.Y., Yang T.H., 1988. The cytotoxic principles of *Prunella vulgaris*, *Psychotria serpens*, and *Hyptis capitata*: Ursolic acid and related derivatives. *Planta Medica*, 54, 308-311.
- Liu J., 1995. Pharmacology of oleanolic acid and ursolic acid, *Journal of Ethnopharmacology*, 49, 57-68.
- Liu W. and Wong C., 2010. Oleanolic Acid is a selective farnesoid x receptor modulator. *Phytotherapy Research*, 24, 369-373.
- Mabry T.J. , Markham K.R., Thomas M.B. *The Systematic Identification of Flavonoids*. Springer-Verlag, Berlin, 1970.
- Marin P.D., Grayer R.J., Kite G.C., Matevski V., 2003. External leaf flavonoids of *Thymus* species from Macedonia. *Biochemical Systematic and Ecology*, 31, 1291-1307.
- Marin P.D., Gayer R.J., Kite G.C., Veljic M., 2005. External flavonoids from *Thymus striatus* Vahl (Lamiaceae). *Biochemical Systematic and Ecology*, 33, 1179-1182.
- Markham K.R. *Techniques of flavonoid identification*, Academic Press, London, 1982.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Martindale, The Complete Drug Reference, Parfitt K. (Ed.), Pharmaceutical Press, Taunton, Massachusetts, 32<sup>nd</sup> Edition, 1636-1637, 1999.

Mártonfi P., Grejtovský A., Repčá M., 1994. Chemotype pattern Differentiation of *Thymus pulegioides* on Different Substrates. *Biochemical Systematic and Ecology*, 22, 819-825.

Mears J.A. and Mabry T.J., 1972. A procedure for the UV detection of hydroxyl and methoxyl groups at C<sub>6</sub> in flavones and 3-O-substituted flavonols. *Phytochemistry*, 11, 411-412.

Merghem R., Jay M., Viricel M-R., Bayet C., Voirin B., 1995. 8-C-Benzylated flavonoids from *Thymus hirtus* (Labiatae). *Phytochemistry*, 38, 637-640.

Miguel M-G., Falcato-Simões M., Figueiredo A-C., Gonçalves Barroso J.M., Pedro L.G., Carvalho L.M., 2005. Evaluation of the antioxidant activity of *Thymbra capitata*, *Thymus mastichina* and *Thymus camphoratus* essential oils. *Journal of Food Lipids*, 12, 181-197.

Miura K., Inagaki T., Nakatani N., 1989. Structure and activity of new deodorant biphenyl compounds from Thyme (*Thymus vulgaris* L.). *Chemical Pharmaceutical Bulletin*, 37, 1816-1819.

Moco S., Tseng L.H., Spraul M., Chen Z., Vervoort J., 2006. Building-up a comprehensive database of flavonoids based on nuclear magnetic resonance data. *Chromatographia*, 64, 503-508.

Morales R., 1997. Synopsis of the genus *Thymus* L. in the Mediterranean area. *Lagasalia*, 19, 249-262.

Morales R. The history, botany and taxonomy of the genus *Thymus*, In: Thyme, Stahl-Biskup E. and Sáez F. (Eds), London, 1-43, 2002.

- Nakatani N., Miura K., Inagaki T., 1989. Structure of new deodorant and biphenyl compounds from thyme (*Thymus vulgaris* L.) and their activity against methyl mercaptan. *Agricultural and Biological Chemistry*, 53, 1375–1381.
- Nejad Ebrahimi S., Hadian J., Mirjalili M.H., Sonboli A., Yousefzadi M., 2008. Essential oil composition and antibacterial activity of *Thymus caramanicus* at different phenological stages. *Food Chemistry*, 110, 927–931.
- Nickavar B., Mojab F., Dolat-Abad R., 2005. Analysis of the essential oils of two *Thymus* species from Iran. *Food chemistry*, 90, 609-611.
- Odeh I., Abu-Lafi S., Dewik H., Al-Najjar I., Imam A., Dembitsky V.M., Hanuš L.O., 2007. A variety of volatile compounds as markers in Palestinian honey from *Thymus capitatus*, *Thymelaea hirsuta*, and *Tolpis virgata*. *Food Chemistry*, 101, 1373-1397.
- Oh S.Y., Kob J.W., Jeonga S.-Y., Honga J., 2008. Application and exploration of fast gas chromatography-surface acoustic wave sensor to the analysis of *thymus* species. *Journal of Chromatography A*, 1205, 117–127.
- Okazaki K., Kawazoe K., Takaishi Y., 2002. Human platelet aggregation inhibitors from thyme (*Thymus vulgaris* L.). *Phytotherapy Research*, 16, 398–399.
- Paster N., Menasherow M., Ravid U., Juven B., 1995. Antifungal activity of oregano and thyme essential oil applied as fumigants against fungi attacking stored grain. *Journal of Food Protection*, 58, 81-85.
- Patáková D., Chládek M., 1974, Über die antibakterielle aktivität von Thymian- und Quendelölen. *Pharmazie*, 29, 140-143.
- Patil C.R., Jadhav R. B., Singh P.K., Mundada S., Patil P.R., 2010. Protective effect of oleanolic acid on gentamicin induced nephrotoxicity in rats. *Phytotherapy Research*, 24, 33-37.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Pereira S.I., Santos P.A.G., Barroso J.G., Figueiredo A.C., Pedro L.G., Salgueiro L.R., Deans S.G., Scheffer J.J.C., 2000. Chemical polymorphism of the essential oils from population of *Thymus caespititus* grown on the island S. Jorge (Azores). *Phytochemistry*, 55, 241-246.

Perrucci S., Macchioni G., 1995. Structure/activity relationship of some natural monoterpenes as acaricides against *Psoroptes cuniculi*. *Journal of Natural Products*, 58, 1261-1264.

Politeo O., Jukic M. and Milos M., 2007. Chemical composition and antioxidant capacity of free volatile aglycones from basil (*Ocimum basilicum* L.) compared with its essential oil. *Food Chemistry*, 101(1), 379-385.

Prachayasittikul S., Saraban P., Cherdtrakulkiat R., Ruchirawat S., Prachayasittikul V., 2010. New bioactive triterpenoids and antimalarial activity of *Diospyros rubra* Lec. *EXCLI Journal*, 9, 1-10.

Regnaultroger C., Hamraoui A., 1994. Inhibition of reproduction of *Acanthoscelides obtectus* Say (Coleoptera), a kidney bean (*Phaseolus vulgaris*) bruchid, by aromatic essential oils. *Crop Protection*, 13, 624-628.

Regnaultroger C., Hamraoui A., 1995. Comparison of the insecticidal effects of water extracted and intact aromatic plants on *Acanthoscelides obtectus*, a bruchid beetle pest of kidney beans. *Chemoecology*, 5/6, 1-5.

Rowe E.J., Orr J.E., Uhl A.H., Parks L.M., 1949. Isolation of oleanolic acid and ursolic acid from *Thymus vulgaris*, L. *Journal of the American Pharmaceutical Association*, 38, 122-124.

Saez F. and Stahl-Biskup E. Essential oil polymorphism in the genus *Thymus*, In: *Thyme*, Stahl-Biskup E. and Sáez F. (Eds), London, 123-143, 2002.

Sáez F., 1995. Essential oil variability of *Thymus zygis* growing wild in Southeastern Spain. *Phytochemistry*, 40, 819-825.

- Sáez F., 2001. Volatile **oil** variability in *Thymus serpylloides* ssp. *gadorensis* growing wild in Southeastern Spain. *Biochemical Systematic and Ecology*, 29, 189-198.
- Sakakibara M and Mabry T.J., 1977. A UV procedure for distinguishing 5-hydroxyl-6-methoxyl from 5,6-dihydroxyl systems in flavones and 3-O-substituted flavonols. *Revista Latinoamericana de Química*, 8, 99-100.
- Salgueiro L., Vila R., Tomàs X., Tomi F., Cañigueral S., Casanova J., Proença da Cunha A., Adzet T., 1995. Chemical polymorphism of the essential oil of *Thymus carnosus* from Portugal. *Phytochemistry*, 38, 391-396.
- Salgueiro L.R., Proença da Cunha A., Tomàs X., Cañigueral S., Adzet T., Vila R., 1999. The essential oil of *Thymus villosus* L. ssp. *villosus* and its chemical polymorphism. *Flavour and Fragrance Journal*, 12, 117-122.
- Salgueiro L.R., Vila R., Tomi F., Tomàs X., Cañigueral S., Casanova J., Proença da Cunha A., Adzet T., 1997. Composition and infraspecific variability of essential oil from *Thymus camphoratus*. *Phytochemistry*, 45, 1177-1183, 1997.
- Santos P.A.G., Barroso J.G., Figueiredo A.C., Pedro L.G., Salgueiro L.R., Fontinha S.S., Deans S.G., Scheffer J.J.C., 2005. Chemical polymorphism of populations of *Thymus caespititius* grown on the islands Corvo, Flores, Saõ Miguel and Terceira (Azores) and on Madeira, assessed by analysis of their essential oils. *Plant Science*, 169, 1112-1117.
- Schmidt A., Bischof-Deichnik C., Stahl-Biskup E., 2004. Essential oil polymorphism of *Thymus praecox* subsp. *arcticus* on the British isles. *Biochemical Systematic and Ecology* 32, 409-421.
- Sefidkon F., Askari F., Mir Mostafa S.A., 2001. The essential oil of *Thymus carnosus* Boiss. From Iran. *Journal of Essential Oil Research*, 13, 192-193.
- Shin S. and Kim J.H., 2004. Antifungal activities of essential oils from *Thymus quinquecostatus* and *T. magnus*. *Planta Medica*, 70, 1090-1092.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Shubina L.K., Makareva T.N., Denisenko V.A., Stonik V.A., 2005. 4-hydroxybenzaldehyde from the Baikal sponge *Lubormirskia baicalensis*. *Chemistry of Natural Products*, 41, 93-94.
- Simonyan A.V. and Shinkarenko A.L., 1970. Triterpene acids of some representatives of the genus *Thymus*. *Chemistry of natural compounds*, 6, 651.
- Simonyan A.V., Shinkarenko A.L., Oganesyanyan E.T., 1972. Quantitative determination of triterpenoids in plants of the genus *Thymus*. *Chemistry of natural compounds*, 8, 290-291.
- Sokmen A., Gulluce M., Akpulat H.A., Daferera D., Tepe B., Polissiou M., Sokmen M., Sahin F., 2004. The in vitro antimicrobial and antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts of endemic *Thymus spathulifolius*. *Food Control*, 15, 627-634.
- Stahl-Biskup E. Thyme as a herbal drug - pharmacopoeias and other product characteristics, In: Thyme, Stahl-Biskup E. and Sáez F. (Eds), London, 293-316, 2002a.
- Stahl-Biskup E. Essential oil chemistry of the genus *Thymus*, In: Thyme, Stahl-Biskup E. and Sáez F. (Eds), London, 75-124, 2002b.
- Strid A., Kit T.. *Thymus* L. In Mountain flora of Greece, Strid A. and Tan K. (Eds), Edinburgh University Press, Edinburgh, Vol. 2, 139-149, 1991.
- Sun J., Liang F., Bin Y., Li P., Duan C., 2007. Screening non-colored phenolics in red wines using liquid chromatography/ultraviolet and mass spectrometry/mass spectrometry libraries. *Molecules*, 12, 679-693.
- Syed Z. and Leal W.S., 2008. Mosquitoes smell and avoid the insect repellent DEET. *PNAS*, 105, 13598-13603.
- Taviano M.F., Miceli N., Monforte M.T., Tzakou O., E Galati.M., 2007. Ursolic Acid plays a Role in *Nepeta sibthorpii* Benthams CNS Depressing Effects. *Phytotherapy Research*, 21, 382-385.

- Tekeoglu I., Dogan A., Demiralp L., 2006. Effects of thymoquinone (volatile oil of black cummin) on rheumatoid arthritis in rat models. *Phytotherapy Research*, 20, 869-871.
- Tepe B., Sokmen M., Akpulat H.A., Daferera D., Polissiou M., Sokmen A., 2005. Antioxidative activity of the essential oils of *Thymus sipyleus* subsp. *sipyleus* var. *sipyleus* and *Thymus sipyleus* subsp. *sipyleus* var. *rosulans*. *Journal of Food Engineering*, 66, 447-454.
- The Aldrich Library of <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H FT NMR Spectra. Pouchert C.J., Behnke J. Edition I, Aldrich Chemical Company, USA, 1993.
- Tisserand R. and Balacs T. *Essential Oil Safety*. Churchill Livingstone, Edinburg, 1995.
- Tomás-Barberán F.A., Husain S.Z., Gil M.I., 1988. The distribution of methylated flavones in the Lamiaceae. *Biochemical Systematics and Ecology*, 16, 43-46.
- Trindade H., Costa M.M., Lima S.B., Pedro L.G., Figueiredo A.C., Barroso J.G., 2009. A combined approach using RAPD, ISSR and volatile analysis for the characterization of *Thymus caespititius* from Flores, Corvo and Graciosa islands (Azores, Portugal). *Biochemical Systematics and Ecology*, 37, 670-677.
- Tumen G., Baser K.H.C., Demirci B., Ermin N., 1998. The Essential Oils of *Satureja coerulea* Janka and *Thymus aznavourii* Velen. *Flavour and Fragrance Journal*, 13, 65-67.
- Tumen G., Ermin N., Kurkcuoglu M., Baser K.H.C., 1997. Essential oil of *Thymus leucostomus* hausskn. Et Velen. Var. *leucostomus* Tumen. *Journal of Essential Oil Research*, 9, 229-230.
- Tzakou O. and Constantinidis Th., 2005. Chemotaxonomic significance of volatile compounds in *Thymus samius* and its related species *Thymus atticus* and *Thymus parnassicus*. *Biochemical Systematics and Ecology*, 33, 1131-1140.
- Van Den Broucke C.O., Dommissie R.A., Esmans E.L, Lemli J.A., 1982. Three methylated flavones from *Thymus vulgaris*. *Phytochemistry*, 21, 2581-2583.

#### BIBΛIOΓPAΦIA

Van den Dool H. and Kratz, P.D., 1963. A Generalization of the Retention Index System Including Linear Temperature Programmed Gas-Liquid Partition Chromatography, *J. Chromatogr.*, 11, 463-471.

Vila R. Flavonoids and further polyphenols in the genus *Thymus*. In: Thyme, Stahl-Biskup E. and Sáez F. (Eds), Taylor and Francis, London, 144-176, 2002.

Voirin B., 1983. UV spectral differentiation of 5-hydroxy- and 5-hydroxy-3-methoxyflavones with mono-4, di-(3',4') or tri-(3',4',5')-substituted B rings. *Phytochemistry*, 22, 2107-2145.

Wagner H., Wierer M., Bauer R., 1986. *In-vitro* -Hemmung der prostaglandinbiosynthese durch ätherische öle und phenolische verbindungen. *Planta Medica*, 52, 184-187.

Wellman M., Pedanii Dioskuridis De Materia Medica Libri Quinque, Vol. II, Berlin, 48-49, 1958.

Wichtl M. and Bisset N.G. (Eds) Herbal drugs and Phytopharmaceuticals. Stuttgart: Medpharm Scientific Publishers, 470-472, 493-495, 1994.

WHO. *Instructions for determining the susceptibility or resistance of mosquito larvae to insecticides*. Vol. WHO/VBC/81.807, Geneva: World Health Organization, 1981.

WHO. Monographs on selected medicinal plants, Geneva, Vol. 1, 259-266, 1999.

Wojdylo A., Oszmiański J., Czemerys R, 2007. Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. *Food Chemistry*, 105, 940-949.

Zambonelli A., Zechini d' Aulerio A., Bianchi A., Albasini A., 1996. Effects of essential oils on phytopathogenic fungi *in vitro*. *Journal of Phytopathology*, 144, 491-494.

Zarzuolo A. and Crespo E. The medicinal and non-medicinal uses of thyme, In: Thyme, Stahl-Biskup E. and Sáez F. (Eds), Taylor and Francis, London, 263-292, 2002.



Γεννάδιος Π.Γ. Λεξικόν Φυτολογικόν, Εκδ. Τροχαλία (επανεκδοση), Αθήνα, 1997.

Τζάκου Ο. Μελέτη των χημικών συστατικών του φυτού *Galium melanantherum* Boiss.  
Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 1988.



**Π Α Ρ Α Ρ Τ Η Μ Α**

Στο Παράρτημα παραθέτονται οι Πίνακες της Ανάλυσης Διασποράς (ANOVA) και οι Πίνακες Πολλαπλών Συγκρίσεων κατά Bonferroni (Post Hoc Tests). Στον πρώτο Πίνακα αναγράφονται οι συντομογραφίες για τους μεταβολίτες, οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στις στατιστικές αναλύσεις (συγκέντρωση >2%). Για όλους τους μεταβολίτες και για τα διάφορα είδη και υποείδη, παραθέτονται ξεχωριστά οι Πίνακες Ανάλυσης Διασποράς (ANOVA) που εφαρμόστηκαν για την ανίχνευση της ύπαρξης διαφορών μεταξύ των πληθυσμών. Στη συνέχεια, δίδονται οι Πίνακες Πολλαπλών Συγκρίσεων (Post Hoc Tests) για τις συγκρίσεις των πληθυσμών, για τους οποίους η γενική ANOVA έδειξε την ύπαρξη στατιστικά σημαντικών διαφορών. Τα αποτελέσματα στους πίνακες αυτούς δείχνουν την πιθανότητα οι συγκρινόμενοι πληθυσμοί να μην διαφέρουν στα ζεύγη των πληθυσμών. Στην περίπτωση που διαφέρουν στατιστικά σημαντικά οι αριθμοί αυτοί (πιθανότητες) εμφανίζονται με κόκκινους-πλάγιους χαρακτήρες. Στο Παράρτημα εμφανίζονται οι Πίνακες Πολλαπλών Συγκρίσεων στους οποίους εμφανίζεται στατιστικά σημαντική διαφορά. Οι υπόλοιποι Πίνακες δεν κρίθηκε απαραίτητο να παρουσιαστούν.

Πιν. 124. Συντομογραφίες μεταβολιτών

|      | <b>Μεταβολίτης</b>             |
|------|--------------------------------|
| C-1  | p-cymene                       |
| C-2  | linalool                       |
| C-3  | thymol                         |
| C-4  | borneol                        |
| C-5  | γ-terpinene                    |
| C-6  | caryophyllene oxide            |
| C-7  | carvacrol                      |
| C-8  | <i>trans</i> -caryophyllene    |
| C-9  | carvacrol methyl ether         |
| C-10 | bornyl acetate                 |
| C-11 | camphene                       |
| C-12 | α-thujene                      |
| C-13 | thymol acetate                 |
| C-14 | thymol methyl ether            |
| C-15 | terpinen-4-ol                  |
| C-16 | α-terpinene                    |
| C-17 | α-pinene                       |
| C-18 | <i>cis</i> -sabinene hydrate   |
| C-19 | thymoquinone                   |
| C-20 | β-bisabolene                   |
| C-21 | p-cymen-8-ol                   |
| C-22 | <i>trans</i> -sabinene hydrate |
| C-23 | ( <i>E</i> )-β-farnesene       |
| C-24 | limonene                       |
| C-25 | myrcene                        |

**Thymus leucospermus - ANOVA**

| Univariate Results for Each DV (leucospermus (version 1) (B2:M13)) |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sigma-restricted parameterization                                  |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Effective hypothesis decomposition                                 |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Effect   | Degr. of Freedom | C-1 SS   | C-1 MS   | C-1 F    | C-1 p    | C-3 SS   | C-3 MS   | C-3 F    | C-3 p    |
| Intercept  | 1                | 432,2733 | 432,2733 | 4222,350 | 0,000000 | 279,7220 | 279,7220 | 59,64179 | 0,000029 |
| Population   | 2                | 7,4294   | 3,7147   | 36,285   | 0,000049 | 18,4730  | 9,2365   | 1,96939  | 0,195242 |
| Error  | 9                | 0,9214   | 0,1024   |          |          | 42,2103  | 4,6900   |          |          |
| Total  | 11               | 8,3508   |          |          |          | 60,6833  |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV (leucospermus (version 1) (B2:M13)) |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| Sigma-restricted parameterization                                  |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effective hypothesis decomposition                                 |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effect   | C-4 SS   | C-4 MS   | C-4 F    | C-4 p    | C-5 SS   | C-5 MS   | C-5 F    | C-5 p    |  |
| Intercept  | 1,3790   | 1,37902  | 2,7421   | 0,132117 | 295,6875 | 295,6875 | 2350,580 | 0,000000 |  |
| Population   | 141,0079 | 70,50397 | 140,1940 | 0,000000 | 0,7783   | 0,3891   | 3,093    | 0,094946 |  |
| Error  | 4,5261   | 0,50290  |          |          | 1,1321   | 0,1258   |          |          |  |
| Total  | 145,5341 |          |          |          | 1,9104   |          |          |          |  |

| Univariate Results for Each DV (leucospermus (version 1) (B2:M13)) |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| Sigma-restricted parameterization                                  |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effective hypothesis decomposition                                 |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effect   | C-6 SS   | C-6 MS   | C-6 F    | C-6 p    | C-7 SS   | C-7 MS   | C-7 F    | C-7 p    |  |
| Intercept  | 0,34949  | 0,349488 | 0,041886 | 0,842391 | 77,52812 | 77,52812 | 13,83806 | 0,004771 |  |
| Population   | 19,50758 | 9,753790 | 1,168980 | 0,353740 | 9,74669  | 4,87334  | 0,86985  | 0,451469 |  |
| Error  | 75,09460 | 8,343845 |          |          | 50,42276 | 5,60253  |          |          |  |
| Total  | 94,60218 |          |          |          | 60,16944 |          |          |          |  |

| Univariate Results for Each DV (leucospermus (version 1) (B2:M13)) |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| Sigma-restricted parameterization                                  |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effective hypothesis decomposition                                 |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effect   | C-8 SS   | C-8 MS   | C-8 F    | C-8 p    | C-9 SS   | C-9 MS   | C-9 F    | C-9 p    |  |
| Intercept  | 63,08370 | 63,08370 | 15,20027 | 0,003626 | 1,00174  | 1,001744 | 0,161433 | 0,697214 |  |
| Population   | 0,27230  | 0,13615  | 0,03281  | 0,967841 | 8,30443  | 4,152216 | 0,669138 | 0,535889 |  |
| Error  | 37,35153 | 4,15017  |          |          | 55,84786 | 6,205318 |          |          |  |
| Total  | 37,62383 |          |          |          | 64,15229 |          |          |          |  |

| Univariate Results for Each DV (leucospermus (version 1) (B2:M13)) |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| Sigma-restricted parameterization                                  |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effective hypothesis decomposition                                 |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effect   | C-11 SS  | C-11 MS  | C-11 F   | C-11 p   | C-13 SS  | C-13 MS  | C-13 F   | C-13 p   |  |
| Intercept  | 37,39047 | 37,39047 | 6,734498 | 0,028971 | 18,69457 | 18,69457 | 12,51724 | 0,006334 |  |
| Population   | 16,51842 | 8,25921  | 1,487589 | 0,276581 | 64,90400 | 32,45200 | 21,72874 | 0,000359 |  |
| Error  | 49,96871 | 5,55208  |          |          | 13,44155 | 1,49351  |          |          |  |
| Total  | 66,48713 |          |          |          | 78,34555 |          |          |          |  |

| Univariate Results for Each DV (leucospermus (version 1) (B2:M13)) |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Sigma-restricted parameterization                                  |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effective hypothesis decomposition                                 |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effect   | C-14<br>SS | C-14<br>MS | C-14<br>F | C-14<br>p | C-16<br>SS | C-16<br>MS | C-16<br>F | C-16<br>p |
| Intercept  | 1,92331    | 1,923307   | 0,249119  | 0,629668  | 44,6593    | 44,65932   | 16,99514  | 0,002588  |
| Population   | 0,10755    | 0,053774   | 0,006965  | 0,993064  | 82,3061    | 41,15305   | 15,66083  | 0,001173  |
| Error  | 69,48398   | 7,720442   |           |           | 23,6499    | 2,62777    |           |           |
| Total  | 69,59153   |            |           |           | 105,9560   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV (leucospermus (version 1) (B2:M13)) |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Sigma-restricted parameterization                                  |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effective hypothesis decomposition                                 |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effect   | C-17<br>SS | C-17<br>MS | C-17<br>F | C-17<br>p | C-25<br>SS | C-25<br>MS | C-25<br>F | C-25<br>p |
| Intercept  | 48,50645   | 48,50645   | 10,68127  | 0,009710  | 14,00560   | 14,00560   | 11,31762  | 0,008334  |
| Population   | 5,90275    | 2,95137    | 0,64990   | 0,544955  | 59,87477   | 29,93738   | 24,19175  | 0,000240  |
| Error  | 40,87135   | 4,54126    |           |           | 11,13753   | 1,23750    |           |           |
| Total  | 46,77410   |            |           |           | 71,01230   |            |           |           |

**Thymus leucospermus – Post Hoc Tests**

| Bonferroni test; variable C-1 (leucospermus (version 1) (B2:M13))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = ,10238, df = 9,0000 |            |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      |
| 1  | tlts       | 5,6163   | 6,0037   | 7,3597   |
| 2  | thper      | 0,516970 | 0,516970 | 0,000090 |
| 3  | ttle       | 0,000090 | 0,000612 |          |

| Bonferroni test; variable C-4 (leucospermus (version 1) (B2:M13))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = ,50290, df = 9,0000 |            |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      |
| 1  | tlts       | -2,691   | -2,594   | 4,2130   |
| 2  | thper      | 1,000000 | 1,000000 | 0,000001 |
| 3  | ttle       | 0,000001 | 0,000001 |          |

| Bonferroni test; variable C-13 (leucospermus (version 1) (B2:M13))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 1,4935, df = 9,0000 |            |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      |
| 1   | tlts       | 2,9437   | 2,7877   | -1,784   |
| 2   | thper      | 1,000000 | 1,000000 | 0,001184 |
| 3   | ttle       | 0,001184 | 0,001500 |          |

| Bonferroni test; variable C-16 (leucospermus (version 1) (B2:M13))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 2,6278, df = 9,0000 |            |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      |
| 1   | tlts       | 3,3070   | 4,2250   | -1,432   |
| 2   | thper      | 1,000000 | 1,000000 | 0,007634 |
| 3   | ttle       | 0,007634 | 0,002424 |          |

| Bonferroni test; variable C-25 (leucospermus (version 1) (B2:M13))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 1,2375, df = 9,0000 |            |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      |
| 1   | tlts       | 2,1140   | 3,1050   | -1,803   |
| 2   | thper      | 0,910787 | 0,910787 | 0,002281 |
| 3   | ttle       | 0,002281 | 0,000455 |          |

***Thymus hartvigii* - ANOVA**

| Univariate Results for Each DV (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Effect   | Degr. of Freedom | C-1 SS   | C-1 MS   | C-1 F    | C-1 p    | C-2 SS   | C-2 MS   | C-2 F    | C-2 p    |
| Intercept  | 1                | 1198,687 | 1198,687 | 52,64784 | 0,000048 | 21699,93 | 21699,93 | 21699,93 | 0,000000 |
| Population   | 1                | 1197,613 | 1197,613 | 52,60067 | 0,000048 | 21699,93 | 21699,93 | 21699,93 | 0,000000 |
| Error  | 9                | 204,912  | 22,768   |          |          | 9,00     | 1,00     |          |          |
| Total  | 10               | 1402,525 |          |          |          | 21708,93 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| Effect   | C-3 SS   | C-3 MS   | C-3 F    | C-3 p    | C-5 SS   | C-5 MS   | C-5 F    | C-5 p    |  |
| Intercept  | 5876,772 | 5876,772 | 282,7970 | 0,000000 | 535,4576 | 535,4576 | 154,4587 | 0,000001 |  |
| Population   | 5876,772 | 5876,772 | 282,7970 | 0,000000 | 533,6341 | 533,6341 | 153,9327 | 0,000001 |  |
| Error  | 187,028  | 20,781   |          |          | 31,2000  | 3,4667   |          |          |  |
| Total  | 6063,800 |          |          |          | 564,8342 |          |          |          |  |

| Univariate Results for Each DV (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| Effect   | C-7 SS   | C-7 MS   | C-7 F    | C-7 p    | C-8 SS   | C-8 MS   | C-8 F    | C-8 p    |  |
| Intercept  | 24,21927 | 24,21927 | 257,0442 | 0,000000 | 224,1939 | 224,1939 | 87,29790 | 0,000006 |  |
| Population   | 24,21927 | 24,21927 | 257,0442 | 0,000000 | 29,1030  | 29,1030  | 11,33230 | 0,008305 |  |
| Error  | 0,84800  | 0,09422  |          |          | 23,1133  | 2,5681   |          |          |  |
| Total  | 25,06727 |          |          |          | 52,2164  |          |          |          |  |

| Univariate Results for Each DV (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| Effect   | C-13 SS  | C-13 MS  | C-13 F   | C-13 p   | C-16 SS  | C-16 MS  | C-16 F   | C-16 p   |  |
| Intercept  | 11,82197 | 11,82197 | 18,97764 | 0,001833 | 30,08854 | 30,08854 | 431,1578 | 0,000000 |  |
| Population   | 11,82197 | 11,82197 | 18,97764 | 0,001833 | 30,03366 | 30,03366 | 430,3715 | 0,000000 |  |
| Error  | 5,60648  | 0,62294  |          |          | 0,62807  | 0,06979  |          |          |  |
| Total  | 17,42845 |          |          |          | 30,66173 |          |          |          |  |

| Univariate Results for Each DV (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| Effect   | C-20 SS  | C-20 MS  | C-20 F   | C-20 p   | C-23 SS  | C-23 MS  | C-23 F   | C-23 p   |  |
| Intercept  | 15,34233 | 15,34233 | 14,85181 | 0,003884 | 7,42500  | 7,425000 | 13,11580 | 0,005558 |  |
| Population   | 8,14531  | 8,14531  | 7,88489  | 0,020444 | 7,42500  | 7,425000 | 13,11580 | 0,005558 |  |
| Error  | 9,29725  | 1,03303  |          |          | 5,09500  | 0,566111 |          |          |  |
| Total  | 17,44255 |          |          |          | 12,52000 |          |          |          |  |



**Thymus hartvigii - Post Hoc Tests**

|   |                      |          |          |
|---|----------------------|----------|----------|
| Bonferroni test; variable C-1 (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 22,768, df = 9,0000 |                      |          |          |
| Cell No.  | Population           | {1}      | {2}      |
|   |                      | 20,960   | ,00470   |
| 1   | PT <sub>h</sub> hart |          | 0,000048 |
| 2   | PT <sub>h</sub> mac  | 0,000048 |          |

|   |                      |          |          |
|---|----------------------|----------|----------|
| Bonferroni test; variable C-8 (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 2,5681, df = 9,0000 |                      |          |          |
| Cell No.  | Population           | {1}      | {2}      |
|   |                      | 2,9000   | 6,1667   |
| 1   | PT <sub>h</sub> hart |          | 0,008305 |
| 2   | PT <sub>h</sub> mac  | 0,008305 |          |

|   |                      |          |          |
|---|----------------------|----------|----------|
| Bonferroni test; variable C-2 (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 1,0000, df = 9,0000 |                      |          |          |
| Cell No.  | Population           | {1}      | {2}      |
|   |                      | 0,0000   | 89,200   |
| 1   | PT <sub>h</sub> hart |          | 0,000000 |
| 2   | PT <sub>h</sub> mac  | 0,000000 |          |

|  |                      |          |          |
|--|----------------------|----------|----------|
| Bonferroni test; variable C-13 (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = ,62294, df = 9,0000 |                      |          |          |
| Cell No.   | Population           | {1}      | {2}      |
|  |                      | 2,0820   | 0,0000   |
| 1  | PT <sub>h</sub> hart |          | 0,001833 |
| 2  | PT <sub>h</sub> mac  | 0,001833 |          |

|   |                      |          |          |
|---|----------------------|----------|----------|
| Bonferroni test; variable C-3 (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 20,781, df = 9,0000 |                      |          |          |
| Cell No.  | Population           | {1}      | {2}      |
|   |                      | 46,420   | 0,0000   |
| 1   | PT <sub>h</sub> hart |          | 0,000000 |
| 2   | PT <sub>h</sub> mac  | 0,000000 |          |

|  |                      |          |          |
|--|----------------------|----------|----------|
| Bonferroni test; variable C-16 (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = ,06979, df = 9,0000 |                      |          |          |
| Cell No.   | Population           | {1}      | {2}      |
|  |                      | 3,3200   | ,00152   |
| 1  | PT <sub>h</sub> hart |          | 0,000000 |
| 2  | PT <sub>h</sub> mac  | 0,000000 |          |

|   |                      |          |          |
|---|----------------------|----------|----------|
| Bonferroni test; variable C-5 (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 3,4667, df = 9,0000 |                      |          |          |
| Cell No.  | Population           | {1}      | {2}      |
|   |                      | 14,000   | ,01194   |
| 1   | PT <sub>h</sub> hart |          | 0,000001 |
| 2   | PT <sub>h</sub> mac  | 0,000001 |          |

|  |                      |          |          |
|--|----------------------|----------|----------|
| Bonferroni test; variable C-20 (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 1,0330, df = 9,0000 |                      |          |          |
| Cell No.   | Population           | {1}      | {2}      |
|  |                      | ,32182   | 2,0500   |
| 1  | PT <sub>h</sub> hart |          | 0,020444 |
| 2  | PT <sub>h</sub> mac  | 0,020444 |          |

|   |                      |          |          |
|---|----------------------|----------|----------|
| Bonferroni test; variable C-7 (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = ,09422, df = 9,0000 |                      |          |          |
| Cell No.  | Population           | {1}      | {2}      |
|   |                      | 2,9800   | 0,0000   |
| 1   | PT <sub>h</sub> hart |          | 0,000000 |
| 2   | PT <sub>h</sub> mac  | 0,000000 |          |

|  |                      |          |          |
|--|----------------------|----------|----------|
| Bonferroni test; variable C-23 (Th. hartvigii (B2:L12))<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = ,56611, df = 9,0000 |                      |          |          |
| Cell No.   | Population           | {1}      | {2}      |
|  |                      | 0,0000   | 1,6500   |
| 1  | PT <sub>h</sub> hart |          | 0,005558 |
| 2  | PT <sub>h</sub> mac  | 0,005558 |          |

*Th. teucrioides* subsp. *candilicus* - ANOVA

| Univariate Results for Each DV (CANDILICUS)<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Effect   | Degr. of Freedom | C-1 SS   | C-1 MS   | C-1 F    | C-1 p    | C-3 SS   | C-3 MS   | C-3 F    | C-3 p    |
| Intercept  | 1                | 1019,088 | 1019,088 | 5093,854 | 0,000000 | 154,6954 | 154,6954 | 98,05241 | 0,000000 |
| Population   | 5                | 11,571   | 2,314    | 11,568   | 0,000009 | 279,4400 | 55,8880  | 35,42414 | 0,000000 |
| Error  | 24               | 4,801    | 0,200    |          |          | 37,8643  | 1,5777   |          |          |
| Total  | 29               | 16,373   |          |          |          | 317,3044 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV (CANDILICUS)<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Effect   | C-4 SS   | C-4 MS   | C-4 F    | C-4 p    | C-5 SS   | C-5 MS   | C-5 F    | C-5 p    |
| Intercept  | 403,6016 | 403,6016 | 1554,599 | 0,000000 | 411,4303 | 111,4303 | 226,0056 | 0,000000 |
| Population   | 8,1011   | 1,6202   | 6,241    | 0,000767 | 49,2406  | 9,8481   | 5,4097   | 0,001803 |
| Error  | 6,2308   | 0,2596   |          |          | 43,6906  | 1,8204   |          |          |
| Total  | 14,3319  |          |          |          | 92,9312  |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV (CANDILICUS)<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Effect   | C-6 SS   | C-6 MS   | C-6 F    | C-6 p    | C-7 SS   | C-7 MS   | C-7 F    | C-7 p    |
| Intercept  | 99,9916  | 99,99163 | 35,92191 | 0,000003 | 214,4118 | 214,4118 | 50,89569 | 0,000000 |
| Population   | 55,9594  | 11,19189 | 4,02068  | 0,008605 | 37,7185  | 7,5437   | 1,79067  | 0,152901 |
| Error  | 66,8060  | 2,78358  |          |          | 101,1065 | 4,2128   |          |          |
| Total  | 122,7654 |          |          |          | 138,8249 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV (CANDILICUS)<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Effect   | C-8 SS   | C-8 MS   | C-8 F    | C-8 p    | C-9 SS   | C-9 MS   | C-9 F    | C-9 p    |
| Intercept  | 133,1506 | 133,1506 | 106,4426 | 0,000000 | 0,3003   | 0,30030  | 0,123789 | 0,728032 |
| Population   | 127,6456 | 25,5291  | 20,4084  | 0,000000 | 61,8765  | 12,37529 | 5,101378 | 0,002513 |
| Error  | 30,0220  | 1,2509   |          |          | 58,2209  | 2,42587  |          |          |
| Total  | 157,6676 |          |          |          | 120,0974 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV (CANDILICUS)<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Effect   | C-11<br>SS | C-11<br>MS | C-11<br>F | C-11<br>p | C-12<br>SS | C-12<br>MS | C-12<br>F | C-12<br>p |
| Intercept  | 37,5204    | 37,52042   | 24,58086  | 0,000046  | 6,7057     | 6,70565    | 7,28971   | 0,012508  |
| Population   | 172,3826   | 34,47652   | 22,58671  | 0,000000  | 165,6014   | 33,12028   | 36,00504  | 0,000000  |
| Error  | 36,6338    | 1,52641    |           |           | 22,0771    | 0,91988    |           |           |
| Total  | 209,0164   |            |           |           | 187,6785   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV (CANDILICUS)<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Effect   | C-14<br>SS | C-14<br>MS | C-14<br>F | C-14<br>p | C-15<br>SS | C-15<br>MS | C-15<br>F | C-15<br>p |
| Intercept  | 1,4991     | 1,49913    | 0,380800  | 0,542986  | 96,35971   | 96,35971   | 54,05971  | 0,000000  |
| Population   | 58,4447    | 11,68895   | 2,969156  | 0,031718  | 45,10354   | 9,02071    | 5,06080   | 0,002627  |
| Error  | 94,4830    | 3,93679    |           |           | 42,77924   | 1,78247    |           |           |
| Total  | 152,9277   |            |           |           | 87,88278   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV (CANDILICUS)<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Effect   | C-17<br>SS | C-17<br>MS | C-17<br>F | C-17<br>p | C-18<br>SS | C-18<br>MS | C-18<br>F | C-18<br>p |
| Intercept  | 32,8025    | 32,80254   | 16,19145  | 0,000496  | 11,4322    | 11,43219   | 5,90378   | 0,022960  |
| Population   | 152,3531   | 30,47062   | 15,04041  | 0,000001  | 115,7925   | 23,15851   | 11,95946  | 0,000007  |
| Error  | 48,6220    | 2,02592    |           |           | 46,4740    | 1,93642    |           |           |
| Total  | 200,9751   |            |           |           | 162,2666   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV (CANDILICUS)<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Effect   | C-19<br>SS | C-19<br>MS | C-19<br>F | C-19<br>p | C-20<br>SS | C-20<br>MS | C-20<br>F | C-20<br>p |
| Intercept  | 11,93010   | 11,93010   | 5,084576  | 0,033536  | 4,7599     | 4,75993    | 1,694037  | 0,205425  |
| Population   | 27,25759   | 5,45152    | 2,323422  | 0,074286  | 91,6955    | 18,33910   | 6,526808  | 0,000578  |
| Error  | 56,31196   | 2,34633    |           |           | 67,4355    | 2,80981    |           |           |
| Total  | 33,56955   |            |           |           | 159,1310   |            |           |           |

*Th. teucrioides* subsp. *candilicus* - Post Hoc Tests

| Bonferroni test; variable C-1 (sectio Teucrioides final 12.2010)<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = ,20006, df = 24,000 |            |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      |
|   |            | 6,3484   | 6,7166   | 4,9600   | 5,3610   | 5,5467   | 6,2793   |
| 1   | 2          |          | 1,000000 | 0,000787 | 0,028296 | 0,200128 | 1,000000 |
| 2   | 9          | 1,000000 |          | 0,000031 | 0,001057 | 0,010200 | 1,000000 |
| 3   | 12         | 0,000787 | 0,000031 |          | 1,000000 | 0,933901 | 0,000864 |
| 4   | 13         | 0,028296 | 0,001057 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,036186 |
| 5   | tteuc      | 0,200128 | 0,010200 | 0,933901 | 1,000000 |          | 0,271227 |
| 6   | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 0,000864 | 0,036186 | 0,271227 |          |

| Bonferroni test; variable C-3 (sectio Teucrioides final 12.2010)<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 1,5777, df = 24,000 |            |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      |
|   |            | 5,2238   | -,3306   | -1,577   | -,3686   | 6,0290   | 4,7427   |
| 1   | 2          |          | 0,000005 | 0,000000 | 0,000004 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 9          | 0,000005 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,000001 | 0,000010 |
| 3   | 12         | 0,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,000000 | 0,000000 |
| 4   | 13         | 0,000004 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,000001 | 0,000009 |
| 5   | tteuc      | 1,000000 | 0,000001 | 0,000000 | 0,000001 |          | 1,000000 |
| 6   | Ttc        | 1,000000 | 0,000010 | 0,000000 | 0,000009 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-4 (sectio Teucrioides final 12.2010)<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = ,25962, df = 24,000 |            |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      |
|   |            | 3,3800   | 2,6944   | 4,0578   | 4,0320   | 4,2833   | 3,7122   |
| 1   | 2          |          | 0,657742 | 0,691571 | 0,814820 | 0,213867 | 1,000000 |
| 2   | 9          | 0,657742 |          | 0,004404 | 0,005396 | 0,001523 | 0,045320 |
| 3   | 12         | 0,691571 | 0,004404 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 13         | 0,814820 | 0,005396 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | tteuc      | 0,213867 | 0,001523 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 6   | Ttc        | 1,000000 | 0,045320 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-5 (sectio Teucrioides final 12.2010)<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 1,8204, df = 24,000 |            |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      |
|   |            | 2,6622   | 1,6064   | 4,1338   | 4,1876   | 4,3360   | 5,4475   |
| 1   | 2          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,034576 |
| 2   | 9          | 1,000000 |          | 0,101912 | 0,087744 | 0,089651 | 0,001331 |
| 3   | 12         | 1,000000 | 0,101912 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 13         | 1,000000 | 0,087744 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | tteuc      | 1,000000 | 0,089651 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 6   | Ttc        | 0,034576 | 0,001331 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-6 (sectio Teucrioides final 12.2010)<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 2,7836, df = 24,000 |            |                 |          |          |                 |          |          |
|---|------------|-----------------|----------|----------|-----------------|----------|----------|
| Cell No.  | Population | {1}             | {2}      | {3}      | {4}             | {5}      | {6}      |
|   |            | 3,7902          | 2,5302   | ,63380   | -,3954          | 2,6010   | 1,8700   |
| 1   | 2          |                 | 1,000000 | 0,095029 | <b>0,008598</b> | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 9          | 1,000000        |          | 1,000000 | 0,158717        | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 12         | 0,095029        | 1,000000 |          | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 13         | <b>0,008598</b> | 0,158717 | 1,000000 |                 | 0,197622 | 0,516651 |
| 5   | tteuc      | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 0,197622        |          | 1,000000 |
| 6   | Ttc        | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 0,516651        | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-8 (sectio Teucrioides final 12.2010)<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 1,2509, df = 24,000 |            |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|---|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cell No.  | Population | {1}             | {2}             | {3}             | {4}             | {5}             | {6}             |
|   |            | 3,2964          | -2,281          | 3,0482          | 2,7040          | 2,1083          | 3,8517          |
| 1   | 2          |                 | <b>0,000001</b> | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000        |
| 2   | 9          | <b>0,000001</b> |                 | <b>0,000001</b> | <b>0,000004</b> | <b>0,000074</b> | <b>0,000000</b> |
| 3   | 12         | 1,000000        | <b>0,000001</b> |                 | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000        |
| 4   | 13         | 1,000000        | <b>0,000004</b> | 1,000000        |                 | 1,000000        | 1,000000        |
| 5   | tteuc      | 1,000000        | <b>0,000074</b> | 1,000000        | 1,000000        |                 | 0,355861        |
| 6   | Ttc        | 1,000000        | <b>0,000000</b> | 1,000000        | 1,000000        | 0,355861        |                 |

| Bonferroni test; variable C-9 (sectio Teucrioides final 12.2010)<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 2,4259, df = 24,000 |            |                 |                 |          |          |                 |          |
|---|------------|-----------------|-----------------|----------|----------|-----------------|----------|
| Cell No.  | Population | {1}             | {2}             | {3}      | {4}      | {5}             | {6}      |
|   |            | 1,9406          | -2,281          | -,6372   | -,5346   | 1,8093          | ,30700   |
| 1   | 2          |                 | <b>0,003836</b> | 0,226732 | 0,286565 | 1,000000        | 1,000000 |
| 2   | 9          | <b>0,003836</b> |                 | 1,000000 | 1,000000 | <b>0,009809</b> | 0,169688 |
| 3   | 12         | 0,226732        | 1,000000        |          | 1,000000 | 0,417599        | 1,000000 |
| 4   | 13         | 0,286565        | 1,000000        | 1,000000 |          | 0,515616        | 1,000000 |
| 5   | tteuc      | 1,000000        | <b>0,009809</b> | 0,417599 | 0,515616 |                 | 1,000000 |
| 6   | Ttc        | 1,000000        | 0,169688        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        |          |

| Bonferroni test; variable C-11 (sectio Teucrioides final 12.2010)<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 1,5264, df = 24,000 |            |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|--|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cell No.   | Population | {1}             | {2}             | {3}             | {4}             | {5}             | {6}             |
|  |            | -2,712          | 2,2712          | 3,3330          | 3,4396          | -1,803          | 2,2277          |
| 1  | 2          |                 | <b>0,000020</b> | <b>0,000001</b> | <b>0,000001</b> | 1,000000        | <b>0,000012</b> |
| 2  | 9          | <b>0,000020</b> |                 | 1,000000        | 1,000000        | <b>0,000772</b> | 1,000000        |
| 3  | 12         | <b>0,000001</b> | 1,000000        |                 | 1,000000        | <b>0,000032</b> | 1,000000        |
| 4  | 13         | <b>0,000001</b> | 1,000000        | 1,000000        |                 | <b>0,000023</b> | 1,000000        |
| 5  | tteuc      | 1,000000        | <b>0,000772</b> | <b>0,000032</b> | <b>0,000023</b> |                 | <b>0,000544</b> |
| 6  | Ttc        | <b>0,000012</b> | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000        | <b>0,000544</b> |                 |

| Bonferroni test; variable C-12 (sectio Teucrioides final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                  |            |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = ,91988, df = 24,000                           |            |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      |
|   |            | -2,712   | 1,3600   | 1,8758   | 1,2376   | -2,592   | 3,6867   |
| 1   | 2          |          | 0,000009 | 0,000001 | 0,000015 | 1,000000 | 0,000000 |
| 2   | 9          | 0,000009 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,000036 | 0,007781 |
| 3   | 12         | 0,000001 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,000005 | 0,070200 |
| 4   | 13         | 0,000015 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,000058 | 0,004562 |
| 5   | tteuc      | 1,000000 | 0,000036 | 0,000005 | 0,000058 |          | 0,000000 |
| 6   | Ttc        | 0,000000 | 0,007781 | 0,070200 | 0,004562 | 0,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-15 (sectio Teucrioides final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                  |            |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,7825, df = 24,000                           |            |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      |
|   |            | 2,8100   | 2,0222   | ,36100   | -,0664   | 3,4385   | 2,2623   |
| 1   | 2          |          | 1,000000 | 0,117810 | 0,034803 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 9          | 1,000000 |          | 0,912076 | 0,312678 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 12         | 0,117810 | 0,912076 |          | 1,000000 | 0,032348 | 0,408329 |
| 4   | 13         | 0,034803 | 0,312678 | 1,000000 |          | 0,009833 | 0,123416 |
| 5   | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 0,032348 | 0,009833 |          | 1,000000 |
| 6   | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 0,408329 | 0,123416 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-17 (sectio Teucrioides final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                  |            |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,0259, df = 24,000                           |            |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      |
|   |            | -1,849   | 2,2452   | 3,0242   | 3,0422   | -2,592   | 2,4462   |
| 1   | 2          |          | 0,001968 | 0,000220 | 0,000209 | 1,000000 | 0,000651 |
| 2   | 9          | 0,001968 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,000528 | 1,000000 |
| 3   | 12         | 0,000220 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,000068 | 1,000000 |
| 4   | 13         | 0,000209 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,000065 | 1,000000 |
| 5   | tteuc      | 1,000000 | 0,000528 | 0,000068 | 0,000065 |          | 0,000184 |
| 6   | Ttc        | 0,000651 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000184 |          |

| Bonferroni test; variable C-18 (sectio Teucrioides final 12.2010) |            |          |                 |                 |                 |                 |                 |
|---|------------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                  |            |          |                 |                 |                 |                 |                 |
| Error: Between MS = 1,9364, df = 24,000                           |            |          |                 |                 |                 |                 |                 |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}             | {3}             | {4}             | {5}             | {6}             |
|   |            | ,57160   | -2,281          | -,2434          | -,5346          | 2,9825          | 3,2340          |
| 1   | 2          |          | 0,052185        | 1,000000        | 1,000000        | 0,244951        | 0,063512        |
| 2   | 9          | 0,052185 |                 | 0,442466        | 0,882307        | <b>0,000125</b> | <b>0,000014</b> |
| 3   | 12         | 1,000000 | 0,442466        |                 | 1,000000        | <b>0,030826</b> | <b>0,005733</b> |
| 4   | 13         | 1,000000 | 0,882307        | 1,000000        |                 | <b>0,014184</b> | <b>0,002383</b> |
| 5   | tteuc      | 0,244951 | <b>0,000125</b> | <b>0,030826</b> | <b>0,014184</b> |                 | 1,000000        |
| 6   | Ttc        | 0,063512 | <b>0,000014</b> | <b>0,005733</b> | <b>0,002383</b> | 1,000000        |                 |

| Bonferroni test; variable C-20 (sectio Teucrioides final 12.2010) |            |          |                 |                 |          |                 |                 |
|---|------------|----------|-----------------|-----------------|----------|-----------------|-----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                  |            |          |                 |                 |          |                 |                 |
| Error: Between MS = 2,8098, df = 24,000                           |            |          |                 |                 |          |                 |                 |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}             | {3}             | {4}      | {5}             | {6}             |
|   |            | ,87040   | -2,281          | -1,577          | -,5346   | 3,0060          | -1,890          |
| 1   | 2          |          | 0,099430        | 0,448250        | 1,000000 | 1,000000        | 0,179162        |
| 2   | 9          | 0,099430 |                 | 1,000000        | 1,000000 | <b>0,001331</b> | 1,000000        |
| 3   | 12         | 0,448250 | 1,000000        |                 | 1,000000 | <b>0,006523</b> | 1,000000        |
| 4   | 13         | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000        |          | 0,065210        | 1,000000        |
| 5   | tteuc      | 1,000000 | <b>0,001331</b> | <b>0,006523</b> | 0,065210 |                 | <b>0,002083</b> |
| 6   | Ttc        | 0,179162 | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000 | <b>0,002083</b> |                 |

***Th. teucrioides* subsp. *alpinus* - ANOVA**

| Univariate Results for Each DV (sectio Teucrioides final 12.2010 ALL) |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sigma-restricted parameterization                                     |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Effective hypothesis decomposition                                    |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Effect  | Degr. of Freedom | C-1 SS   | C-1 MS   | C-1 F    | C-1 p    | C-3 SS   | C-3 MS   | C-3 F    | C-3 p    |
| Intercept   | 1                | 712,1845 | 712,1845 | 1307,187 | 0,000000 | 4,7078   | 4,707765 | 0,535763 | 0,475476 |
| Population  | 3                | 6,7015   | 2,2338   | 4,100    | 0,026035 | 10,8977  | 3,632580 | 0,413403 | 0,745821 |
| Error   | 15               | 8,1723   | 0,5448   |          |          | 131,8054 | 8,787028 |          |          |
| Total   | 18               | 14,8738  |          |          |          | 142,7032 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV (sectio Teucrioides final 12.2010 ALL) |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| Sigma-restricted parameterization                                     |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effective hypothesis decomposition                                    |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effect  | C-4 SS   | C-4 MS   | C-4 F    | C-4 p    | C-5 SS   | C-5 MS   | C-5 F    | C-5 p    |  |
| Intercept   | 397,8471 | 397,8471 | 422,4539 | 0,000000 | 213,6374 | 213,6374 | 371,6554 | 0,000000 |  |
| Population  | 15,8554  | 5,2851   | 5,6120   | 0,008760 | 10,1708  | 3,3903   | 5,8979   | 0,007244 |  |
| Error   | 14,1263  | 0,9418   |          |          | 8,6224   | 0,5748   |          |          |  |
| Total   | 29,9817  |          |          |          | 18,7932  |          |          |          |  |

| Univariate Results for Each DV (sectio Teucrioides final 12.2010 ALL) |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| Sigma-restricted parameterization                                     |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effective hypothesis decomposition                                    |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effect  | C-6 SS   | C-6 MS   | C-6 F    | C-6 p    | C-7 SS   | C-7 MS   | C-7 F    | C-7 p    |  |
| Intercept   | 278,9900 | 278,9900 | 402,4599 | 0,000000 | 49,0876  | 49,08764 | 7,277538 | 0,016535 |  |
| Population  | 5,2609   | 1,7536   | 2,5297   | 0,096461 | 4,1745   | 1,39152  | 0,206301 | 0,890437 |  |
| Error   | 10,3982  | 0,6932   |          |          | 101,1763 | 6,74509  |          |          |  |
| Total   | 15,6591  |          |          |          | 105,3509 |          |          |          |  |

| Univariate Results for Each DV (sectio Teucrioides final 12.2010 ALL) |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| Sigma-restricted parameterization                                     |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effective hypothesis decomposition                                    |          |          |          |          |          |          |          |          |  |
| Effect  | C-8 SS   | C-8 MS   | C-8 F    | C-8 p    | C-10 SS  | C-10 MS  | C-10 F   | C-10 p   |  |
| Intercept   | 283,2473 | 283,2473 | 379,1533 | 0,000000 | 43,00626 | 43,00626 | 14,82690 | 0,001572 |  |
| Population  | 11,0041  | 3,6680   | 4,9100   | 0,014260 | 33,90139 | 11,30046 | 3,89596  | 0,030526 |  |
| Error   | 11,2058  | 0,7471   |          |          | 43,50835 | 2,90056  |          |          |  |
| Total   | 22,2099  |          |          |          | 77,40974 |          |          |          |  |



| Univariate Results for Each DV (sectio Teucrioides final 12.2010 ALL)<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Effect   | C-11<br>SS | C-11<br>MS | C-11<br>F | C-11<br>p | C-14<br>SS | C-14<br>MS | C-14<br>F | C-14<br>p |
| Intercept  | 39,08534   | 39,08534   | 6,812841  | 0,019697  | 11,26580   | 11,26580   | 4,482232  | 0,051371  |
| Populatio  | 11,15643   | 3,71881    | 0,648214  | 0,596142  | 17,30960   | 5,76987    | 2,295610  | 0,119377  |
| Error  | 86,05516   | 5,73701    |           |           | 37,70153   | 2,51344    |           |           |
| Total  | 97,21159   |            |           |           | 55,01113   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV (sectio Teucrioides final 12.2010 ALL)<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Effect   | C-17<br>SS | C-17<br>MS | C-17<br>F | C-17<br>p | C-18<br>SS | C-18<br>MS | C-18<br>F | C-18<br>p |
| Intercept  | 0,65912    | 0,659120   | 0,123297  | 0,730369  | 31,10547   | 31,10547   | 7,952856  | 0,012925  |
| Populatio  | 11,92183   | 3,973943   | 0,743375  | 0,542707  | 0,12328    | 0,04109    | 0,010506  | 0,998456  |
| Error  | 80,18715   | 5,345810   |           |           | 58,66849   | 3,91123    |           |           |
| Total  | 92,10897   |            |           |           | 58,79177   |            |           |           |

***Th. teucrioides* subsp. *alpinus* – Post Hoc Tests**

| Bonferroni test; variable C-1<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = ,54482, df = 15,000 |            |                 |          |          |                 |
|--|------------|-----------------|----------|----------|-----------------|
| Cell No.   | Population | {1}             | {2}      | {3}      | {4}             |
|  |            | 7,1108          | 6,0642   | 5,9710   | 5,4580          |
| 1  | 3          |                 | 0,243062 | 0,164953 | <b>0,026968</b> |
| 2  | 4          | 0,243062        |          | 1,000000 | 1,000000        |
| 3  | 5          | 0,164953        | 1,000000 |          | 1,000000        |
| 4  | 7          | <b>0,026968</b> | 1,000000 | 1,000000 |                 |

| Bonferroni test; variable C-4<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = ,94175, df = 15,000 |            |          |                 |          |                 |
|--|------------|----------|-----------------|----------|-----------------|
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}             | {3}      | {4}             |
|  |            | 5,1896   | 5,7094          | 4,2564   | 3,2340          |
| 1  | 3          |          | 1,000000        | 0,895148 | 0,053396        |
| 2  | 4          | 1,000000 |                 | 0,190711 | <b>0,010406</b> |
| 3  | 5          | 0,895148 | 0,190711        |          | 0,822858        |
| 4  | 7          | 0,053396 | <b>0,010406</b> | 0,822858 |                 |

| Bonferroni test; variable C-5<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = ,57483, df = 15,000 |            |                 |                 |          |                 |
|--|------------|-----------------|-----------------|----------|-----------------|
| Cell No.   | Population | {1}             | {2}             | {3}      | {4}             |
|  |            | 4,2030          | 3,9006          | 3,1270   | 2,2450          |
| 1  | 3          |                 | 1,000000        | 0,242123 | <b>0,009447</b> |
| 2  | 4          | 1,000000        |                 | 0,765075 | <b>0,031956</b> |
| 3  | 5          | 0,242123        | 0,765075        |          | 0,620299        |
| 4  | 7          | <b>0,009447</b> | <b>0,031956</b> | 0,620299 |                 |

| Bonferroni test; variable C-8<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = ,74705, df = 15,000 |            |          |                 |          |                 |
|--|------------|----------|-----------------|----------|-----------------|
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}             | {3}      | {4}             |
|  |            | 4,1986   | 4,8920          | 3,6936   | 2,7323          |
| 1  | 3          |          | 1,000000        | 1,000000 | 0,138833        |
| 2  | 4          | 1,000000 |                 | 0,267280 | <b>0,012195</b> |
| 3  | 5          | 1,000000 | 0,267280        |          | 0,708393        |
| 4  | 7          | 0,138833 | <b>0,012195</b> | 0,708393 |                 |

| Bonferroni test; variable C-10<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 2,9006, df = 15,000 |            |          |                 |          |                 |
|---|------------|----------|-----------------|----------|-----------------|
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}             | {3}      | {4}             |
|   |            | 1,9818   | 2,9734          | 1,9044   | -,8135          |
| 1   | 3          |          | 1,000000        | 1,000000 | 0,163302        |
| 2   | 4          | 1,000000 |                 | 1,000000 | <b>0,028291</b> |
| 3   | 5          | 1,000000 | 1,000000        |          | 0,186455        |
| 4   | 7          | 0,163302 | <b>0,028291</b> | 0,186455 |                 |

*Th. teucrioides* subsp. *teucrioides* - ANOVA

| Univariate Results for Each DV<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |                  |          |          |          |          |         |          |          |          |
|---|------------------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|
| Effect  | Degr. of Freedom | C-1 SS   | C-1 MS   | C-1 F    | C-1 p    | C-2 SS  | C-2 MS   | C-2 F    | C-2 p    |
| Intercept   | 1                | 673,5451 | 573,5451 | 1281,246 | 0,000000 | 2,7452  | 2,74519  | 0,803553 | 0,384194 |
| Population  | 3                | 0,6605   | 0,2202   | 0,419    | 0,742125 | 71,4313 | 23,81043 | 6,969634 | 0,003693 |
| Error   | 15               | 7,8854   | 0,5257   |          |          | 51,2447 | 3,41631  |          |          |
| Total   | 18               | 8,5459   |          |          |          | 22,6760 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Effect  | C-3 SS   | C-3 MS   | C-3 F    | C-3 p    | C-4 SS   | C-4 MS   | C-4 F    | C-4 p    |
| Intercept   | 8,6321   | 8,63215  | 1,742195 | 0,206651 | 413,5346 | 413,5346 | 396,6978 | 0,000000 |
| Population  | 89,4525  | 29,81750 | 6,017959 | 0,006697 | 14,8158  | 4,9386   | 4,7375   | 0,016150 |
| Error   | 74,3213  | 4,95475  |          |          | 15,6366  | 1,0424   |          |          |
| Total   | 163,7738 |          |          |          | 30,4524  |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Effect  | C-5 SS   | C-5 MS   | C-5 F    | C-5 p    | C-6 SS   | C-6 MS   | C-6 F    | C-6 p    |
| Intercept   | 158,4356 | 158,4356 | 128,7882 | 0,000000 | 315,2169 | 315,2169 | 406,2894 | 0,000000 |
| Population  | 5,0177   | 1,6726   | 1,3596   | 0,293027 | 0,7534   | 0,2511   | 0,3237   | 0,808197 |
| Error   | 18,4530  | 1,2302   |          |          | 11,6376  | 0,7758   |          |          |
| Total   | 23,4708  |          |          |          | 12,3911  |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Effect  | C-7 SS   | C-7 MS   | C-7 F    | C-7 p    | C-8 SS   | C-8 MS   | C-8 F    | C-8 p    |
| Intercept   | 2,4480   | 2,44801  | 0,559732 | 0,465937 | 281,7542 | 281,7542 | 419,3997 | 0,000000 |
| Population  | 125,7838 | 41,92792 | 9,586743 | 0,000881 | 7,5960   | 2,5320   | 3,7690   | 0,033755 |
| Error   | 65,6030  | 4,37353  |          |          | 10,0771  | 0,6718   |          |          |
| Total   | 191,3867 |          |          |          | 17,6731  |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Effect  | C-9 SS   | C-9 MS   | C-9 F    | C-9 p    | C-10 SS  | C-10 MS  | C-10 F   | C-10 p   |
| Intercept   | 8,91519  | 8,915186 | 7,482823 | 0,015327 | 18,1839  | 18,18388 | 11,80039 | 0,003682 |
| Population  | 5,17866  | 1,726220 | 1,448876 | 0,268221 | 106,1190 | 35,37302 | 22,95524 | 0,000007 |
| Error   | 17,87130 | 1,191420 |          |          | 23,1143  | 1,54096  |          |          |
| Total   | 23,04996 |          |          |          | 129,2334 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Effect  | Degr. of Freedom | C-11 SS  | C-11 MS  | C-11 F   | C-11 p   | C-14 SS  | C-14 MS  | C-14 F   | C-14 p   |
| Intercept   | 1                | 72.2996  | 72.29956 | 26.89039 | 0.000111 | 2,26587  | 2,265869 | 0,718588 | 0,409930 |
| Population  | 3                | 73.0903  | 24.36342 | 9.06149  | 0.001151 | 5,72948  | 1,909827 | 0,605674 | 0,621439 |
| Error   | 15               | 40,3302  | 2,68868  |          |          | 47,29838 | 3,153226 |          |          |
| Total   | 18               | 113,4204 |          |          |          | 53,02786 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|
| Effect  | C-15 SS  | C-15 MS  | C-15 F   | C-15 p   |
| Intercept   | 87,26590 | 87,26590 | 26,68535 | 0,000115 |
| Population  | 15,54224 | 5,18075  | 1,58424  | 0,234783 |
| Error   | 49,05271 | 3,27018  |          |          |
| Total   | 64,59495 |          |          |          |

***Th. teucrioides* subsp. *teucrioides* - Post Hoc Tests**

| Bonferroni test; variable C-2<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 3,4163, df = 15,000 |            |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      |
|  |            | 1,7628   | -2,756   | 1,9660   | ,55475   |
| 1  | 1          |          | 0,009148 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 8          | 0,009148 |          | 0,006420 | 0,104830 |
| 3  | 10         | 1,000000 | 0,006420 |          | 1,000000 |
| 4  | 11         | 1,000000 | 0,104830 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-3<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 4,9548, df = 15,000 |            |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      |
|  |            | -2,839   | ,93620   | 1,4524   | 3,1587   |
| 1  | 1          |          | 0,102514 | 0,048818 | 0,006727 |
| 2  | 8          | 0,102514 |          | 1,000000 | 0,944120 |
| 3  | 10         | 0,048818 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 4  | 11         | 0,006727 | 0,944120 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-4<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 1,0424, df = 15,000 |            |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      |
|  |            | 5,2616   | 5,5138   | 3,2908   | 4,6822   |
| 1  | 1          |          | 1,000000 | 0,048421 | 1,000000 |
| 2  | 8          | 1,000000 |          | 0,021760 | 1,000000 |
| 3  | 10         | 0,048421 | 0,021760 |          | 0,361816 |
| 4  | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 0,361816 |          |

| Bonferroni test; variable C-7<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 4,3735, df = 15,000 |            |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      |
| 1  | 1          | -2,839   | -1,494   | 2,2446   | 3,5305   |
| 2  | 8          | 1,000000 |          | 0,076537 | 0,016362 |
| 3  | 10         | 0,009576 | 0,076537 |          | 1,000000 |
| 4  | 11         | 0,002345 | 0,016362 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-8<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = ,67180, df = 15,000 |            |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      |
| 1  | 1          | 4,0076   | 4,6880   | 2,9594   | 3,8205   |
| 2  | 8          | 1,000000 |          | 0,368288 | 1,000000 |
| 3  | 10         | 0,368288 | 0,027157 |          | 0,829014 |
| 4  | 11         | 1,000000 | 0,812834 | 0,829014 |          |

| Bonferroni test; variable C-10<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 1,5410, df = 15,000 |            |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      |
| 1   | 1          | 2,3220   | 4,0906   | -1,744   | -,7367   |
| 2   | 8          | 0,238087 |          | 0,000013 | 0,000211 |
| 3   | 10         | 0,000672 | 0,000013 |          | 1,000000 |
| 4   | 11         | 0,013559 | 0,000211 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-11<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 2,6887, df = 15,000 |            |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      |
| 1   | 1          | 3,1120   | 4,5214   | ,92140   | -,7155   |
| 2   | 8          | 1,000000 |          | 0,020511 | 0,001515 |
| 3   | 10         | 0,311019 | 0,020511 |          | 0,944590 |
| 4   | 11         | 0,020165 | 0,001515 | 0,944590 |          |

*Th. teucrioides* (3 υποείδη) - ANOVA

| Univariate Results for Each DV ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sigma-restricted parameterization                            |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Effective hypothesis decomposition                           |                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Effect   | Degr. of Freedom | C-1 SS   | C-1 MS   | C-1 F    | C-1 p    | C-2 SS   | C-2 MS   | C-2 F    | C-2 p    |
| Intercept  | 1                | 2404,439 | 2404,439 | 5224,558 | 0,000000 | 16,2284  | 16,22839 | 5,043422 | 0,028834 |
| Population   | 13               | 19,958   | 1,535    | 3,974    | 0,000157 | 176,1830 | 13,55254 | 4,211828 | 0,000084 |
| Error  | 54               | 20,859   | 0,386    |          |          | 73,7576  | 3,21773  |          |          |
| Total  | 67               | 40,817   |          |          |          | 49,9406  |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sigma-restricted parameterization                            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Effective hypothesis decomposition                           |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Effect   | C-3 SS   | C-3 MS   | C-3 F    | C-3 p    | C-4 SS   | C-4 MS   | C-4 F    | C-4 p    |
| Intercept  | 116,4340 | 116,4340 | 25,76912 | 0,000005 | 1205,551 | 1205,551 | 1808,640 | 0,000000 |
| Population   | 427,6917 | 32,8994  | 7,28127  | 0,000000 | 55,675   | 4,283    | 6,425    | 0,000000 |
| Error  | 243,9911 | 4,5184   |          |          | 35,994   | 0,667    |          |          |
| Total  | 671,6827 |          |          |          | 91,668   |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sigma-restricted parameterization                            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Effective hypothesis decomposition                           |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Effect   | C-5 SS   | C-5 MS   | C-5 F    | C-5 p    | C-6 SS   | C-6 MS   | C-6 F    | C-6 p    |
| Intercept  | 772,0690 | 772,0690 | 589,1485 | 0,000000 | 627,9978 | 627,9978 | 381,7107 | 0,000000 |
| Population   | 73,6982  | 5,6691   | 4,3260   | 0,000062 | 141,3075 | 10,8698  | 6,6069   | 0,000000 |
| Error  | 70,7661  | 1,3105   |          |          | 88,8418  | 1,6452   |          |          |
| Total  | 144,4643 |          |          |          | 230,1493 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sigma-restricted parameterization                            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Effective hypothesis decomposition                           |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Effect   | C-7 SS   | C-7 MS   | C-7 F    | C-7 p    | C-8 SS   | C-8 MS   | C-8 F    | C-8 p    |
| Intercept  | 198,3647 | 198,3647 | 39,98604 | 0,000000 | 655,3463 | 655,3463 | 589,7738 | 0,000000 |
| Population   | 236,5828 | 18,1987  | 3,66846  | 0,000358 | 196,2339 | 15,0949  | 15,8879  | 0,000000 |
| Error  | 267,8858 | 4,9608   |          |          | 51,3048  | 0,9501   |          |          |
| Total  | 504,4686 |          |          |          | 247,5387 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |           |           |          |          |            |            |           |           |
|--|-----------|-----------|----------|----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Sigma-restricted parameterization                            |           |           |          |          |            |            |           |           |
| Effective hypothesis decomposition                           |           |           |          |          |            |            |           |           |
| Effect   | C-9<br>SS | C-9<br>MS | C-9<br>F | C-9<br>p | C-10<br>SS | C-10<br>MS | C-10<br>F | C-10<br>p |
| Intercept  | 0,6111    | 0,611094  | 0,221909 | 0,639487 | 1,0473     | 1,04726    | 0,62286   | 0,433437  |
| Population   | 124,5205  | 9,578500  | 3,478269 | 0,000603 | 296,4000   | 22,80000   | 13,56040  | 0,000000  |
| Error  | 148,7059  | 2,753812  |          |          | 90,7938    | 1,68137    |           |           |
| Total  | 273,2263  |           |          |          | 387,1938   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Sigma-restricted parameterization                            |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effective hypothesis decomposition                           |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effect   | C-11<br>SS | C-11<br>MS | C-11<br>F | C-11<br>p | C-12<br>SS | C-12<br>MS | C-12<br>F | C-12<br>p |
| Intercept  | 142,1198   | 142,1198   | 47,07711  | 0,000000  | 8,3005     | 8,30046    | 3,335325  | 0,073337  |
| Population   | 264,9745   | 20,3827    | 6,75175   | 0,000000  | 225,8068   | 17,36975   | 6,979585  | 0,000000  |
| Error  | 163,0191   | 3,0189     |           |           | 134,3872   | 2,48865    |           |           |
| Total  | 427,9936   |            |           |           | 360,1940   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Sigma-restricted parameterization                            |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effective hypothesis decomposition                           |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effect   | C-14<br>SS | C-14<br>MS | C-14<br>F | C-14<br>p | C-15<br>SS | C-15<br>MS | C-15<br>F | C-15<br>p |
| Intercept  | 3,2046     | 3,204575   | 0,964142  | 0,330524  | 219,4886   | 219,4886   | 70,94322  | 0,000000  |
| Population   | 92,1770    | 7,090542   | 2,133291  | 0,026555  | 78,7866    | 6,0605     | 1,95888   | 0,043212  |
| Error  | 179,4829   | 3,323757   |           |           | 167,0686   | 3,0939     |           |           |
| Total  | 271,6599   |            |           |           | 245,8553   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Sigma-restricted parameterization                            |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effective hypothesis decomposition                           |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effect   | C-17<br>SS | C-17<br>MS | C-17<br>F | C-17<br>p | C-18<br>SS | C-18<br>MS | C-18<br>F | C-18<br>p |
| Intercept  | 54,3751    | 54,37513   | 15,62184  | 0,000227  | 5,1472     | 5,14715    | 1,588116  | 0,213014  |
| Population   | 231,2380   | 17,78754   | 5,11031   | 0,000008  | 181,8410   | 13,98777   | 4,315824  | 0,000064  |
| Error  | 187,9585   | 3,48071    |           |           | 175,0163   | 3,24104    |           |           |
| Total  | 419,1966   |            |           |           | 356,8572   |            |           |           |



| Effect     | Univariate Results for Each DV ( <i>Thymus teucrioides</i> )<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |            |           |           |            |            |           |           |
|------------|---|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
|            | C-19<br>SS  | C-19<br>MS | C-19<br>F | C-19<br>p | C-20<br>SS | C-20<br>MS | C-20<br>F | C-20<br>p |
| Intercept  | 15,7415   | 15,74154   | 7,943580  | 0,006731  | 19,6993    | 19,69934   | 6,443713  | 0,014051  |
| Population | 45,3858   | 3,49122    | 1,761756  | 0,074152  | 166,3733   | 12,79794   | 4,186246  | 0,000089  |
| Error      | 107,0101  | 1,98167    |           |           | 165,0856   | 3,05714    |           |           |
| Total      | 152,3959  |            |           |           | 331,4589   |            |           |           |

*Th. teucrioides* (3 υποείδη)- Post Hoc Tests

| Bonferroni test; variable C-1 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = ,38628, df = 54,000                     |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      | {8}      |
|   |            | 5,7726   | 6,3484   | 7,1108   | 6,0642   | 5,9710   | 5,4580   | 5,8192   | 6,7166   |
| 1   | 1          |          | 1,000000 | 0,114402 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 3          | 0,114402 | 1,000000 |          | 0,927908 | 0,490640 | 0,019839 | 0,162892 | 1,000000 |
| 4   | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 0,927908 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 0,490640 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 0,019839 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,352088 |
| 7   | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 0,162892 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 8   | 9          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,352088 | 1,000000 |          |
| 9   | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 12         | 1,000000 | 0,077616 | 0,000107 | 0,628196 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,003701 |
| 12  | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 0,003925 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,100092 |
| 13  | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 0,039214 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,633640 |
| 14  | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-1 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = ,38628, df = 54,000                     |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     |
|   | 6,1682   | 6,1672   | 4,9600   | 5,3610   | 5,5467   | 6,2793   |
| 1   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 1,000000 | 1,000000 | 0,077616 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 1,000000 | 1,000000 | 0,000107 | 0,003925 | 0,039214 | 1,000000 |
| 4   | 1,000000 | 1,000000 | 0,628196 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 8   | 1,000000 | 1,000000 | 0,003701 | 0,100092 | 0,633640 | 1,000000 |
| 9   |          | 1,000000 | 0,301388 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 1,000000 |          | 0,496147 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 0,301388 | 0,496147 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,084164 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 14  | 1,000000 | 1,000000 | 0,084164 | 1,000000 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-2 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,2177, df = 54,000                     |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      | {8}      |
|   |            | 1,7628   | -,3246   | -2,413   | -2,305   | -,1894   | 1,8420   | -2,756   | -1,167   |
| 1   | 1          |          | 1,000000 | 0,048943 | 0,065878 | 1,000000 | 1,000000 | 0,018664 | 1,000000 |
| 2   | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 3          | 0,048943 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,076641 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 4          | 0,065878 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,100858 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 0,076641 | 0,100858 | 1,000000 |          | 0,031432 | 1,000000 |
| 7   | 8          | 0,018664 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,031432 |          | 1,000000 |
| 8   | 9          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 9   | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 0,027757 | 0,037624 | 1,000000 | 1,000000 | 0,010371 | 0,714205 |
| 10  | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,733646 | 1,000000 |
| 11  | 12         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 14  | Ttc        | 0,011084 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,020508 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-2 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,2177, df = 54,000                     |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     |
|   | 1,9660   | ,55475   | -,6372   | -,5346   | ,05750   | -2,736   |
| 1   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,011084 |
| 2   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 0,027757 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 0,037624 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,020508 |
| 7   | 0,010371 | 0,733646 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 8   | 0,714205 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,005939 |
| 10  | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,574072 |
| 11  | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 14  | 0,005939 | 0,574072 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-3 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 4,5184, df = 54,000                     |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      | {8}      |
|   |            | -2,839   | 5,2238   | 1,1686   | ,18880   | 1,2820   | -,6390   | ,93620   | -,3306   |
| 1   | 1          |          | 0,000016 | 0,391778 | 1,000000 | 0,308845 | 1,000000 | 0,630301 | 1,000000 |
| 2   | 2          | 0,000016 |          | 0,354416 | 0,039983 | 0,448610 | 0,012258 | 0,216125 | 0,011475 |
| 3   | 3          | 0,391778 | 0,354416 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 4          | 1,000000 | 0,039983 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 5          | 0,308845 | 0,448610 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 7          | 1,000000 | 0,012258 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 7   | 8          | 0,630301 | 0,216125 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 8   | 9          | 1,000000 | 0,011475 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 9   | 10         | 0,214543 | 0,634623 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 11         | 0,008969 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 12         | 1,000000 | 0,000473 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 13         | 1,000000 | 0,010451 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | tteuc      | 0,000007 | 1,000000 | 0,112960 | 0,012914 | 0,143306 | 0,004133 | 0,068742 | 0,003813 |
| 14  | Ttc        | 0,000023 | 1,000000 | 0,685388 | 0,076229 | 0,866418 | 0,022727 | 0,418236 | 0,021355 |

| Bonferroni test; variable C-3 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |  |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |          |          |          |          |          |          |  |
| Error: Between MS = 4,5184, df = 54,000                     |          |          |          |          |          |          |  |
| Cell No.  | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     |  |
|   | 1,4524   | 3,1587   | -1,577   | -,3686   | 6,0290   | 4,7427   |  |
| 1   | 0,214543 | 0,008969 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000007 | 0,000023 |  |
| 2   | 0,634623 | 1,000000 | 0,000473 | 0,010451 | 1,000000 | 1,000000 |  |
| 3   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,112960 | 0,685388 |  |
| 4   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,012914 | 0,076229 |  |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,143306 | 0,866418 |  |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,004133 | 0,022727 |  |
| 7   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,068742 | 0,418236 |  |
| 8   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,003813 | 0,021355 |  |
| 9   |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,203740 | 1,000000 |  |
| 10  | 1,000000 |          | 0,146644 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |  |
| 11  | 1,000000 | 0,146644 |          | 1,000000 | 0,000177 | 0,000802 |  |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,003482 | 0,019408 |  |
| 13  | 0,203740 | 1,000000 | 0,000177 | 0,003482 |          | 1,000000 |  |
| 14  | 1,000000 | 1,000000 | 0,000802 | 0,019408 | 1,000000 |          |  |

| Bonferroni test; variable C-4 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = ,66655, df = 54,000                     |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      | {8}      |
|   |            | 5,2616   | 3,3800   | 5,1896   | 5,7094   | 4,2564   | 3,2340   | 5,5138   | 2,6944   |
| 1   | 1          |          | 0,054918 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,045784 | 1,000000 | 0,000645 |
| 2   | 2          | 0,054918 |          | 0,084434 | 0,003201 | 1,000000 | 1,000000 | 0,011442 | 1,000000 |
| 3   | 3          | 1,000000 | 0,084434 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,068922 | 1,000000 | 0,001053 |
| 4   | 4          | 1,000000 | 0,003201 | 1,000000 |          | 0,619959 | 0,003109 | 1,000000 | 0,000028 |
| 5   | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,619959 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,345889 |
| 6   | 7          | 0,045784 | 1,000000 | 0,068922 | 0,003109 | 1,000000 |          | 0,010353 | 1,000000 |
| 7   | 8          | 1,000000 | 0,011442 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,010353 |          | 0,000112 |
| 8   | 9          | 0,000645 | 1,000000 | 0,001053 | 0,000028 | 0,345889 | 1,000000 | 0,000112 |          |
| 9   | 10         | 0,031868 | 1,000000 | 0,049495 | 0,001766 | 1,000000 | 1,000000 | 0,006437 | 1,000000 |
| 10  | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,057436 |
| 11  | 12         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,210362 | 1,000000 | 1,000000 | 0,610281 | 0,983105 |
| 12  | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,181785 | 1,000000 | 1,000000 | 0,532634 | 1,000000 |
| 13  | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,488714 |
| 14  | Ttc        | 0,253477 | 1,000000 | 0,383319 | 0,015506 | 1,000000 | 1,000000 | 0,054870 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-4 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = ,66655, df = 54,000                     |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     |
|   | 3,2908   | 4,6822   | 4,0578   | 4,0320   | 4,2833   | 3,7122   |
| 1   | 0,031868 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,253477 |
| 2   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 0,049495 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,383319 |
| 4   | 0,001766 | 1,000000 | 0,210362 | 0,181785 | 1,000000 | 0,015506 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7   | 0,006437 | 1,000000 | 0,610281 | 0,532634 | 1,000000 | 0,054870 |
| 8   | 1,000000 | 0,057436 | 0,983105 | 1,000000 | 0,488714 | 1,000000 |
| 9   |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 14  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-5 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |          |                 |          |          |          |                 |          |                 |
|---|------------|----------|-----------------|----------|----------|----------|-----------------|----------|-----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |            |          |                 |          |          |          |                 |          |                 |
| Error: Between MS = 1,3105, df = 54,000                     |            |          |                 |          |          |          |                 |          |                 |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}             | {3}      | {4}      | {5}      | {6}             | {7}      | {8}             |
|   |            | 2,9588   | 2,6622          | 4,2030   | 3,9006   | 3,1270   | 2,2450          | 3,1594   | 1,6064          |
| 1   | 1          |          | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000        |
| 2   | 2          | 1,000000 |                 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000        |
| 3   | 3          | 1,000000 | 1,000000        |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 0,065667        |
| 4   | 4          | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 0,229402        |
| 5   | 5          | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000        |
| 6   | 7          | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |                 | 1,000000 | 1,000000        |
| 7   | 8          | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        |          | 1,000000        |
| 8   | 9          | 1,000000 | 1,000000        | 0,065667 | 0,229402 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 |                 |
| 9   | 10         | 1,000000 | 1,000000        | 0,410144 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000        |
| 10  | 11         | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000        |
| 11  | 12         | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 0,088053        |
| 12  | 13         | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 0,070121        |
| 13  | tteuc      | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000 | 0,072457        |
| 14  | Ttc        | 0,064897 | <b>0,016653</b> | 1,000000 | 1,000000 | 0,135623 | <b>0,005844</b> | 0,155827 | <b>0,000083</b> |

| Bonferroni test; variable C-5 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |                 |          |          |          |          |                 |
|---|-----------------|----------|----------|----------|----------|-----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |                 |          |          |          |          |                 |
| Error: Between MS = 1,3105, df = 54,000                     |                 |          |          |          |          |                 |
| Cell No.  | {9}             | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}            |
|   | 2,0568          | 3,4298   | 4,1338   | 4,1876   | 4,3360   | 5,4475          |
| 1   | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,064897        |
| 2   | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | <b>0,016653</b> |
| 3   | 0,410144        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        |
| 4   | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        |
| 5   | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,135623        |
| 6   | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | <b>0,005844</b> |
| 7   | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,155827        |
| 8   | 1,000000        | 1,000000 | 0,088053 | 0,070121 | 0,072457 | <b>0,000083</b> |
| 9   |                 | 1,000000 | 0,534101 | 0,435156 | 0,405977 | <b>0,000856</b> |
| 10  | 1,000000        |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,775361        |
| 11  | 0,534101        | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        |
| 12  | 0,435156        | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000        |
| 13  | 0,405977        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000        |
| 14  | <b>0,000856</b> | 0,775361 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |                 |

| Bonferroni test; variable C-6 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,6452, df = 54,000                     |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| M   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      | {8}      |
|   |            | 3,8168   | 3,7902   | 4,2490   | 4,4254   | 3,7020   | 3,0230   | 4,1272   | 2,5302   |
| 1   | 1          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 3          | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 7   | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 8   | 9          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 9   | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 12         | 0,022620 | 0,025139 | 0,003859 | 0,001829 | 0,035572 | 0,685417 | 0,006412 | 1,000000 |
| 12  | 13         | 0,000294 | 0,000331 | 0,000043 | 0,000019 | 0,000487 | 0,019292 | 0,000074 | 0,061728 |
| 13  | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 14  | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 0,310667 | 0,160844 | 1,000000 | 1,000000 | 0,481896 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-6 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,6452, df = 54,000                     |          |          |          |          |          |          |
| M   | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     |
|   | 4,0342   | 4,3905   | ,63380   | -,3954   | 2,6010   | 1,8700   |
| 1   | 1,000000 | 1,000000 | 0,022620 | 0,000294 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 1,000000 | 1,000000 | 0,025139 | 0,000331 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 1,000000 | 1,000000 | 0,003859 | 0,000043 | 1,000000 | 0,310667 |
| 4   | 1,000000 | 1,000000 | 0,001829 | 0,000019 | 1,000000 | 0,160844 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 0,035572 | 0,000487 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 0,685417 | 0,019292 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7   | 1,000000 | 1,000000 | 0,006412 | 0,000074 | 1,000000 | 0,481896 |
| 8   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,061728 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   |          | 1,000000 | 0,009404 | 0,000112 | 1,000000 | 0,667765 |
| 10  | 1,000000 |          | 0,005244 | 0,000077 | 1,000000 | 0,327632 |
| 11  | 0,009404 | 0,005244 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 0,000112 | 0,000077 | 1,000000 |          | 0,090335 | 0,468055 |
| 13  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,090335 |          | 1,000000 |
| 14  | 0,667765 | 0,327632 | 1,000000 | 0,468055 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-7 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 4,9608, df = 54,000                     |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      | {8}      |
|   |            | -2,839   | 3,7246   | 1,1412   | 2,3244   | 1,7256   | 1,2683   | -1,494   | 1,6234   |
| 1   | 1          |          | 0,001924 | 0,601329 | 0,051412 | 0,186354 | 0,738881 | 1,000000 | 0,230198 |
| 2   | 2          | 0,001924 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,045434 | 1,000000 |
| 3   | 3          | 0,601329 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 4          | 0,051412 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,817501 | 1,000000 |
| 5   | 5          | 0,186354 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 7          | 0,738881 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 7   | 8          | 1,000000 | 0,045434 | 1,000000 | 0,817501 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 8   | 9          | 0,230198 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 9   | 10         | 0,061322 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,948911 | 1,000000 |
| 10  | 11         | 0,007420 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,129573 | 1,000000 |
| 11  | 12         | 0,002196 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,051207 | 1,000000 |
| 12  | 13         | 0,656329 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | tteuc      | 0,002602 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,050368 | 1,000000 |
| 14  | Ttc        | 0,058997 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-7 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 4,9608, df = 54,000                     |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     |
|   | 2,2446   | 3,5305   | 3,6708   | 1,0956   | 3,9920   | 2,0450   |
| 1   | 0,061322 | 0,007420 | 0,002196 | 0,656329 | 0,002602 | 0,058997 |
| 2   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7   | 0,948911 | 0,129573 | 0,051207 | 1,000000 | 0,050368 | 1,000000 |
| 8   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 14  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |



| Bonferroni test; variable C-8 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |               |               |               |               |               |               |               |               |
|---|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |            |               |               |               |               |               |               |               |               |
| Error: Between MS = ,95009, df = 54,000                     |            |               |               |               |               |               |               |               |               |
| Cell No.  | Population | {1}<br>4,0076 | {2}<br>3,2964 | {3}<br>4,1986 | {4}<br>4,8920 | {5}<br>3,6936 | {6}<br>2,7323 | {7}<br>4,6880 | {8}<br>-2,281 |
| 1   | 1          |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,000000      |
| 2   | 2          | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,000000      |
| 3   | 3          | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,000000      |
| 4   | 4          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 0,154808      | 1,000000      | 0,000000      |
| 5   | 5          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 0,000000      |
| 6   | 7          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,154808      | 1,000000      |               | 0,380596      | 0,000000      |
| 7   | 8          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,380596      |               | 0,000000      |
| 8   | 9          | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      |               |
| 9   | 10         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,252902      | 1,000000      | 1,000000      | 0,636842      | 0,000000      |
| 10  | 11         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,000000      |
| 11  | 12         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,380767      | 1,000000      | 1,000000      | 0,934174      | 0,000000      |
| 12  | 13         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,073636      | 1,000000      | 1,000000      | 0,198603      | 0,000000      |
| 13  | tteuc      | 0,483728      | 1,000000      | 0,211390      | 0,007555      | 1,000000      | 1,000000      | 0,021089      | 0,000001      |
| 14  | Ttd        | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,000000      |

| Bonferroni test; variable C-8 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |               |                |                |                |                |                |
|---|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                            |               |                |                |                |                |                |
| Error: Between MS = ,95009, df = 54,000                     |               |                |                |                |                |                |
| Cell No.  | {9}<br>2,9594 | {10}<br>3,8205 | {11}<br>3,0482 | {12}<br>2,7040 | {13}<br>2,1083 | {14}<br>3,8517 |
| 1   | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,483728       | 1,000000       |
| 2   | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 3   | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,211390       | 1,000000       |
| 4   | 0,252902      | 1,000000       | 0,380767       | 0,073636       | 0,007555       | 1,000000       |
| 5   | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 6   | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7   | 0,636842      | 1,000000       | 0,934174       | 0,198603       | 0,021089       | 1,000000       |
| 8   | 0,000000      | 0,000000       | 0,000000       | 0,000000       | 0,000001       | 0,000000       |
| 9   |               | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10  | 1,000000      |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 11  | 1,000000      | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 12  | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       |
| 13  | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                | 0,696189       |
| 14  | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,696189       |                |

| Bonferroni test; variable C-9 (Thymus teucrioides) |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                   |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,7538, df = 54,000            |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      | {8}      |
|  |            | -,0118   | 1,9406   | -,5636   | ,17980   | ,45020   | 3,4170   | -,3656   | -2,281   |
| 1  | 1          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,295889 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,016444 |
| 3  | 3          | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,067849 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,479467 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,921713 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 7          | 0,295889 | 1,000000 | 0,067849 | 0,479467 | 0,921713 |          | 0,116637 | 0,000383 |
| 7  | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,116637 |          | 1,000000 |
| 8  | 9          | 1,000000 | 0,016444 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000383 | 1,000000 |          |
| 9  | 10         | 1,000000 | 0,654984 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,020107 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 11         | 1,000000 | 0,385463 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,013096 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11   | 12         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,055277 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12   | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,073517 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,050020 |
| 14   | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,485674 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-9 (Thymus teucrioides) |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                   |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,7538, df = 54,000            |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     |
|  | -,9914   | -1,384   | -,6372   | -,5346   | 1,8093   | ,30700   |
| 1  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 0,654984 | 0,385463 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 0,020107 | 0,013096 | 0,055277 | 0,073517 | 1,000000 | 0,485674 |
| 7  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 8  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,050020 | 1,000000 |
| 9  |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,794687 | 1,000000 |
| 11   | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | 1,000000 | 0,794687 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 14   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-10 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                             |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,6814, df = 54,000                      |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      | {8}      |
|  |            | 2,3220   | -2,154   | 1,9818   | 2,9734   | 1,9044   | -,8135   | 4,0906   | ,17940   |
| 1  | 1          |          | 0,000113 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,062052 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 2          | 0,000113 |          | 0,000501 | 0,000006 | 0,000700 | 1,000000 | 0,000000 | 0,569775 |
| 3  | 3          | 1,000000 | 0,000501 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,201362 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 4          | 1,000000 | 0,000006 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,005469 | 1,000000 | 0,113523 |
| 5  | 5          | 1,000000 | 0,000700 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,260528 | 0,920026 | 1,000000 |
| 6  | 7          | 0,062052 | 1,000000 | 0,201362 | 0,005469 | 0,260528 |          | 0,000059 | 1,000000 |
| 7  | 8          | 1,000000 | 0,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,920026 | 0,000059 |          | 0,001313 |
| 8  | 9          | 1,000000 | 0,569775 | 1,000000 | 0,113523 | 1,000000 | 1,000000 | 0,001313 |          |
| 9  | 10         | 0,000676 | 1,000000 | 0,002865 | 0,000039 | 0,003955 | 1,000000 | 0,000000 | 1,000000 |
| 10   | 11         | 0,081421 | 1,000000 | 0,259969 | 0,007357 | 0,335012 | 1,000000 | 0,000081 | 1,000000 |
| 11   | 12         | 0,001382 | 1,000000 | 0,005730 | 0,000081 | 0,007864 | 1,000000 | 0,000001 | 1,000000 |
| 12   | 13         | 0,000362 | 1,000000 | 0,001562 | 0,000020 | 0,002167 | 1,000000 | 0,000000 | 1,000000 |
| 13   | tteuc      | 0,153554 | 1,000000 | 0,470713 | 0,014777 | 0,600549 | 1,000000 | 0,000174 | 1,000000 |
| 14   | Ttc        | 0,000032 | 1,000000 | 0,000154 | 0,000001 | 0,000220 | 1,000000 | 0,000000 | 0,298811 |

| Bonferroni test; variable C-10 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                             |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,6814, df = 54,000                      |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     |
|  | -1,744   | -,7367   | -1,577   | -1,888   | -,5535   | -2,236   |
| 1  | 0,000676 | 0,081421 | 0,001382 | 0,000362 | 0,153554 | 0,000032 |
| 2  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3  | 0,002865 | 0,259969 | 0,005730 | 0,001562 | 0,470713 | 0,000154 |
| 4  | 0,000039 | 0,007357 | 0,000081 | 0,000020 | 0,014777 | 0,000001 |
| 5  | 0,003955 | 0,335012 | 0,007864 | 0,002167 | 0,600549 | 0,000220 |
| 6  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7  | 0,000000 | 0,000081 | 0,000001 | 0,000000 | 0,000174 | 0,000000 |
| 8  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,298811 |
| 9  |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11   | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 14   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-11 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                             |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,0189, df = 54,000                      |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      | {8}      |
|  |            | 3,1120   | -2,712   | 2,3774   | ,80860   | 2,0214   | ,55650   | 4,5214   | 2,2712   |
| 1  | 1          |          | 0,000200 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 2          | 0,000200 |          | 0,002118 | 0,207199 | 0,006388 | 0,636426 | 0,000002 | 0,002953 |
| 3  | 3          | 1,000000 | 0,002118 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 4          | 1,000000 | 0,207199 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,123575 | 1,000000 |
| 5  | 5          | 1,000000 | 0,006388 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 7          | 1,000000 | 0,636426 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,115309 | 1,000000 |
| 7  | 8          | 1,000000 | 0,000002 | 1,000000 | 0,123575 | 1,000000 | 0,115309 |          | 1,000000 |
| 8  | 9          | 1,000000 | 0,002953 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 9  | 10         | 1,000000 | 0,153260 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,167663 | 1,000000 |
| 10   | 11         | 0,163837 | 1,000000 | 0,949879 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,003406 | 1,000000 |
| 11   | 12         | 1,000000 | 0,000097 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12   | 13         | 1,000000 | 0,000068 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | tteuc      | 0,008647 | 1,000000 | 0,065617 | 1,000000 | 0,165128 | 1,000000 | 0,000127 | 0,086798 |
| 14   | Ttc        | 1,000000 | 0,001699 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-11 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                             |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,0189, df = 54,000                      |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     |
|  | ,92140   | -,7155   | 3,3330   | 3,4396   | -1,803   | 2,2277   |
| 1  | 1,000000 | 0,163837 | 1,000000 | 1,000000 | 0,008647 | 1,000000 |
| 2  | 0,153260 | 1,000000 | 0,000097 | 0,000068 | 1,000000 | 0,001699 |
| 3  | 1,000000 | 0,949879 | 1,000000 | 1,000000 | 0,065617 | 1,000000 |
| 4  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,165128 | 1,000000 |
| 6  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7  | 0,167663 | 0,003406 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000127 | 1,000000 |
| 8  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,086798 | 1,000000 |
| 9  |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 1,000000 |          | 0,092826 | 0,070162 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11   | 1,000000 | 0,092826 |          | 1,000000 | 0,004573 | 1,000000 |
| 12   | 1,000000 | 0,070162 | 1,000000 |          | 0,003350 | 1,000000 |
| 13   | 1,000000 | 1,000000 | 0,004573 | 0,003350 |          | 0,064172 |
| 14   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,064172 |          |

| Bonferroni test; variable C-12 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |               |               |               |               |               |               |               |               |
|--|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                             |            |               |               |               |               |               |               |               |               |
| Error: Between MS = 2,4887, df = 54,000                      |            |               |               |               |               |               |               |               |               |
| Cell No.   | Population | {1}<br>-,3012 | {2}<br>-2,712 | {3}<br>-,3962 | {4}<br>-1,720 | {5}<br>-1,529 | {6}<br>-,1705 | {7}<br>-1,625 | {8}<br>1,3600 |
| 1  | 1          |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 2  | 2          | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,013542      |
| 3  | 3          | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 4  | 4          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,290135      |
| 5  | 5          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 0,496447      |
| 6  | 7          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      |
| 7  | 8          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 0,379808      |
| 8  | 9          | 1,000000      | 0,013542      | 1,000000      | 0,290135      | 0,496447      | 1,000000      | 0,379808      |               |
| 9  | 10         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 10   | 11         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 11   | 12         | 1,000000      | 0,002375      | 1,000000      | 0,062190      | 0,111690      | 1,000000      | 0,083360      | 1,000000      |
| 12   | 13         | 1,000000      | 0,020206      | 1,000000      | 0,410121      | 0,692880      | 1,000000      | 0,533543      | 1,000000      |
| 13   | tteuc      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,041395      |
| 14   | Ttc        | 0,009950      | 0,000001      | 0,007143      | 0,000054      | 0,000112      | 0,034938      | 0,000078      | 1,000000      |

| Bonferroni test; variable C-12 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |               |                |                |                |                |                |
|--|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                             |               |                |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 2,4887, df = 54,000                      |               |                |                |                |                |                |
| Cell No.   | {9}<br>-1,059 | {10}<br>-,9758 | {11}<br>1,8758 | {12}<br>1,2376 | {13}<br>-2,592 | {14}<br>3,6867 |
| 1  | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,009950       |
| 2  | 1,000000      | 1,000000       | 0,002375       | 0,020206       | 1,000000       | 0,000001       |
| 3  | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,007143       |
| 4  | 1,000000      | 1,000000       | 0,062190       | 0,410121       | 1,000000       | 0,000054       |
| 5  | 1,000000      | 1,000000       | 0,111690       | 0,692880       | 1,000000       | 0,000112       |
| 6  | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,034938       |
| 7  | 1,000000      | 1,000000       | 0,083360       | 0,533543       | 1,000000       | 0,000078       |
| 8  | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,041395       | 1,000000       |
| 9  |               | 1,000000       | 0,436804       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000653       |
| 10   | 1,000000      |                | 0,852949       | 1,000000       | 1,000000       | 0,002541       |
| 11   | 0,436804      | 0,852949       |                | 1,000000       | 0,008512       | 1,000000       |
| 12   | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       |                | 0,059441       | 1,000000       |
| 13   | 1,000000      | 1,000000       | 0,008512       | 0,059441       |                | 0,000008       |
| 14   | 0,000653      | 0,002541       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000008       |                |

| Bonferroni test; variable C-14 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                             |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,3238, df = 54,000                      |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      | {8}      |
|  |            | -,0118   | 1,6290   | -,5636   | ,81260   | ,62600   | 2,2195   | -,0592   | -2,281   |
| 1  | 1          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,119209 |
| 3  | 3          | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,880221 |
| 5  | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,049143 |
| 7  | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 8  | 9          | 1,000000 | 0,119209 | 1,000000 | 0,880221 | 1,000000 | 0,049143 | 1,000000 |          |
| 9  | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,542675 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11   | 12         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,341197 |
| 12   | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,257335 |
| 14   | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-14 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                             |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,3238, df = 54,000                      |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     |
|  | -1,282   | -,0350   | 1,2130   | -,7952   | 1,5460   | ,03833   |
| 1  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 0,542675 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 8  | 1,000000 | 1,000000 | 0,341197 | 1,000000 | 0,257335 | 1,000000 |
| 9  |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11   | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 14   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-17 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |               |               |               |               |               |               |               |               |
|--|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                             |            |               |               |               |               |               |               |               |               |
| Error: Between MS = 3,4807, df = 54,000                      |            |               |               |               |               |               |               |               |               |
| Cell No.   | Population | {1}<br>1,7010 | {2}<br>-1,849 | {3}<br>,87820 | {4}<br>-1,128 | {5}<br>,52340 | {6}<br>,47450 | {7}<br>3,7290 | {8}<br>2,2452 |
| 1  | 1          |               | 0,362653      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 2  | 2          | 0,362653      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,001521      | 0,093967      |
| 3  | 3          | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 4  | 4          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 0,012083      | 0,549377      |
| 5  | 5          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 0,804455      | 1,000000      |
| 6  | 7          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      |
| 7  | 8          | 1,000000      | 0,001521      | 1,000000      | 0,012083      | 0,804455      | 1,000000      |               | 1,000000      |
| 8  | 9          | 1,000000      | 0,093967      | 1,000000      | 0,549377      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               |
| 9  | 10         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 10   | 11         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,062035      | 1,000000      |
| 11   | 12         | 1,000000      | 0,011548      | 1,000000      | 0,080887      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 12   | 13         | 1,000000      | 0,010981      | 1,000000      | 0,077193      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 13   | tteuc      | 0,105897      | 1,000000      | 0,693119      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,000488      | 0,027332      |
| 14   | Ttc        | 1,000000      | 0,033441      | 1,000000      | 0,232958      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |

| Bonferroni test; variable C-17 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                             |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,4807, df = 54,000                      |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     |
| 1  | ,88000   | -,7825   | 3,0242   | 3,0422   | -2,592   | 2,4462   |
| 1  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,105897 | 1,000000 |
| 2  | 1,000000 | 1,000000 | 0,011548 | 0,010981 | 1,000000 | 0,033441 |
| 3  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,693119 | 1,000000 |
| 4  | 1,000000 | 1,000000 | 0,080887 | 0,077193 | 1,000000 | 0,232958 |
| 5  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7  | 1,000000 | 0,062035 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000488 | 1,000000 |
| 8  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,027332 | 1,000000 |
| 9  |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,690449 | 1,000000 |
| 10   | 1,000000 |          | 0,330059 | 0,316879 | 1,000000 | 0,884071 |
| 11   | 1,000000 | 0,330059 |          | 1,000000 | 0,003474 | 1,000000 |
| 12   | 1,000000 | 0,316879 | 1,000000 |          | 0,003308 | 1,000000 |
| 13   | 0,690449 | 1,000000 | 0,003474 | 0,003308 |          | 0,009669 |
| 14   | 1,000000 | 0,884071 | 1,000000 | 1,000000 | 0,009669 |          |

| Bonferroni test; variable C-18 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                             |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,2410, df = 54,000                      |            |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      | {8}      |
|  |            | 1,0478   | ,57160   | -1,353   | -1,151   | -1,316   | -1,322   | -1,491   | -2,281   |
| 1  | 1          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,459726 |
| 2  | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3  | 3          | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 7  | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 8  | 9          | 0,459726 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 9  | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11   | 12         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12   | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 0,064881 | 0,108258 | 0,071422 | 0,122653 | 0,045444 | 0,005387 |
| 14   | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 0,008904 | 0,016417 | 0,009985 | 0,022866 | 0,005828 | 0,000474 |

| Bonferroni test; variable C-18 ( <i>Thymus teucrioides</i> ) |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                             |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,2410, df = 54,000                      |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     |
|  | -1,282   | -,7367   | -,2434   | -,5346   | 2,9825   | 3,2340   |
| 1  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,064881 | 0,008904 |
| 4  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,108258 | 0,016417 |
| 5  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,071422 | 0,009985 |
| 6  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,122653 | 0,022866 |
| 7  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,045444 | 0,005828 |
| 8  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,005387 | 0,000474 |
| 9  |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,077874 | 0,011071 |
| 10   | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,461743 | 0,110161 |
| 11   | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,907162 | 0,215745 |
| 12   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,473826 | 0,097584 |
| 13   | 0,077874 | 0,461743 | 0,907162 | 0,473826 |          | 1,000000 |
| 14   | 0,011071 | 0,110161 | 0,215745 | 0,097584 | 1,000000 |          |



sectio *Teucrioides* - Όλοι οι πληθυσμοί που μελετήθηκαν - ANOVA

| Univariate Results for Each DV (sectio <i>Teucrioides</i> )<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |                  |          |          |          |       |          |          |          |          |
|--|------------------|----------|----------|----------|-------|----------|----------|----------|----------|
| Effect   | Degr. of Freedom | C-1 SS   | C-1 MS   | C-1 F    | C-1 p | C-2 SS   | C-2 MS   | C-2 F    | C-2 p    |
| Intercept  | 1                | 2735,715 | 2735,715 | 6582,899 | 0,00  | 0,0065   | 0,00653  | 0,00252  | 0,960090 |
| Population   | 18               | 331,998  | 18,444   | 44,382   | 0,00  | 477,9651 | 26,55362 | 10,25886 | 0,000000 |
| Error  | 72               | 29,922   | 0,416    |          |       | 186,3618 | 2,58836  |          |          |
| Total  | 90               | 361,920  |          |          |       | 664,3269 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV (sectio <i>Teucrioides</i> )<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Effect   | C-3 SS   | C-3 MS   | C-3 F    | C-3 p    | C-4 SS   | C-4 MS   | C-4 F    |
| Intercept  | 372,8765 | 372,8765 | 93,67625 | 0,000000 | 799,4479 | 799,4479 | 1026,473 |
| Population   | 646,0967 | 35,8943  | 9,01757  | 0,000000 | 483,3988 | 26,8555  | 34,482   |
| Error  | 286,5946 | 3,9805   |          |          | 56,0758  | 0,7788   |          |
| Total  | 932,6913 |          |          |          | 539,4746 |          |          |

| Univariate Results for Each DV (sectio <i>Teucrioides</i> )<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |       |          |          |          |       |          |          |          |          |
|--|-------|----------|----------|----------|-------|----------|----------|----------|----------|
| Effect   | C-4 p | C-5 SS   | C-5 MS   | C-5 F    | C-5 p | C-6 SS   | C-6 MS   | C-6 F    | C-6 p    |
| Intercept  | 0,00  | 1033,535 | 1033,535 | 1020,604 | 0,00  | 424,3028 | 424,3028 | 169,5116 | 0,000000 |
| Population   | 0,00  | 300,291  | 16,683   | 16,474   | 0,00  | 340,5010 | 18,9167  | 7,5573   | 0,000000 |
| Error  |       | 72,912   | 1,013    |          |       | 180,2225 | 2,5031   |          |          |
| Total  |       | 373,203  |          |          |       | 520,7236 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV (sectio <i>Teucrioides</i> )<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Effect   | C-7 SS   | C-7 MS   | C-7 F    | C-7 p    | C-8 SS   | C-8 MS   | C-8 F    | C-8 p    |
| Intercept  | 294,6480 | 294,6480 | 66,57124 | 0,000000 | 807,0552 | 807,0552 | 641,7594 | 0,000000 |
| Population   | 273,5132 | 15,1952  | 3,43312  | 0,000099 | 209,7956 | 11,6553  | 9,2681   | 0,000000 |
| Error  | 318,6760 | 4,4261   |          |          | 90,5448  | 1,2576   |          |          |
| Total  | 592,1892 |          |          |          | 300,3404 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV (sectio <i>Teucrioides</i> )<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Effect   | C-9 SS   | C-9 MS   | C-9 F    | C-9 p    | C-10 SS  | C-10 MS  | C-10 F   | C-10 p   |
| Intercept  | 0,0002   | 0,000244 | 0,000086 | 0,992641 | 0,0051   | 0,00510  | 0,00371  | 0,951574 |
| Population   | 134,1126 | 7,450700 | 2,617481 | 0,002074 | 318,9565 | 17,71980 | 12,91262 | 0,000000 |
| Error  | 204,9491 | 2,846515 |          |          | 98,8046  | 1,37229  |          |          |
| Total  | 339,0617 |          |          |          | 417,7610 |          |          |          |

| Univariate Results for Each DV (sectio <i>Teucrioides</i> ) |            |            |           |           |            |            |           |           |
|---|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Sigma-restricted parameterization                           |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effective hypothesis decomposition                          |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effect  | C-11<br>SS | C-11<br>MS | C-11<br>F | C-11<br>p | C-12<br>SS | C-12<br>MS | C-12<br>F | C-12<br>p |
| Intercept   | 47,2594    | 47,25944   | 14,15303  | 0,000341  | 0,0522     | 0,05216    | 0,019042  | 0,890632  |
| Population  | 398,4920   | 22,13845   | 6,62991   | 0,000000  | 273,2472   | 15,18040   | 5,542240  | 0,000000  |
| Error   | 240,4206   | 3,33918    |           |           | 197,2106   | 2,73904    |           |           |
| Total   | 638,9126   |            |           |           | 470,4578   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV (sectio <i>Teucrioides</i> ) |            |            |           |           |            |            |           |           |
|---|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Sigma-restricted parameterization                           |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effective hypothesis decomposition                          |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effect  | C-13<br>SS | C-13<br>MS | C-13<br>F | C-13<br>p | C-14<br>SS | C-14<br>MS | C-14<br>F | C-14<br>p |
| Intercept   | 17,2422    | 17,24219   | 8,962068  | 0,003775  | 2,8408     | 2,840788   | 0,805665  | 0,372397  |
| Population  | 169,2677   | 9,40376    | 4,887846  | 0,000001  | 99,5290    | 5,529392   | 1,568170  | 0,092370  |
| Error   | 138,5213   | 1,92391    |           |           | 253,8731   | 3,526015   |           |           |
| Total   | 307,7890   |            |           |           | 353,4021   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV (sectio <i>Teucrioides</i> ) |            |            |           |           |            |            |           |           |
|---|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Sigma-restricted parameterization                           |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effective hypothesis decomposition                          |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effect  | C-15<br>SS | C-15<br>MS | C-15<br>F | C-15<br>p | C-16<br>SS | C-16<br>MS | C-16<br>F | C-16<br>p |
| Intercept   | 87,3371    | 87,33713   | 28,93912  | 0,000001  | 58,0870    | 58,08704   | 43,65763  | 0,000000  |
| Population  | 237,1999   | 13,17777   | 4,36645   | 0,000004  | 308,9663   | 17,16480   | 12,90089  | 0,000000  |
| Error   | 217,2932   | 3,01796    |           |           | 95,7969    | 1,33051    |           |           |
| Total   | 454,4931   |            |           |           | 404,7633   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV (sectio <i>Teucrioides</i> ) |            |            |           |           |            |            |           |           |
|---|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Sigma-restricted parameterization                           |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effective hypothesis decomposition                          |            |            |           |           |            |            |           |           |
| Effect  | C-17<br>SS | C-17<br>MS | C-17<br>F | C-17<br>p | C-18<br>SS | C-18<br>MS | C-18<br>F | C-18<br>p |
| Intercept   | 101,1660   | 101,1660   | 31,13082  | 0,000000  | 15,5037    | 15,50371   | 5,601691  | 0,020635  |
| Population  | 261,6849   | 14,5380    | 4,47365   | 0,000002  | 207,4381   | 11,52434   | 4,163893  | 0,000007  |
| Error   | 233,9788   | 3,2497     |           |           | 199,2732   | 2,76768    |           |           |
| Total   | 495,6637   |            |           |           | 406,7113   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV (sectio <i>Teucrioides</i> )<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Effect   | C-19<br>SS | C-19<br>MS | C-19<br>F | C-19<br>p | C-20<br>SS | C-20<br>MS | C-20<br>F | C-20<br>p |
| Intercept  | 15,1192    | 15,11916   | 9,740983  | 0,002593  | 26,1452    | 26,14517   | 9,653488  | 0,002704  |
| Population   | 61,2376    | 3,40209    | 2,191900  | 0,010144  | 249,8843   | 13,88246   | 5,125771  | 0,000000  |
| Error  | 111,7525   | 1,55212    |           |           | 195,0023   | 2,70837    |           |           |
| Total  | 172,9901   |            |           |           | 444,8865   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV (sectio <i>Teucrioides</i> )<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Effect   | C-21<br>SS | C-21<br>MS | C-21<br>F | C-21<br>p | C-22<br>SS | C-22<br>MS | C-22<br>F | C-22<br>p |
| Intercept  | 188,6855   | 188,6855   | 105,1403  | 0,000000  | 177,2558   | 177,2558   | 174,1767  | 0,000000  |
| Population   | 67,1219    | 3,7290     | 2,0779    | 0,015423  | 86,3008    | 4,7945     | 4,7112    | 0,000001  |
| Error  | 129,2118   | 1,7946     |           |           | 73,2728    | 1,0177     |           |           |
| Total  | 196,3336   |            |           |           | 159,5736   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV (sectio <i>Teucrioides</i> )<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |            |            |           |           |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
| Effect   | C-23<br>SS | C-23<br>MS | C-23<br>F | C-23<br>p | C-24<br>SS | C-24<br>MS | C-24<br>F | C-24<br>p |
| Intercept  | 3,11649    | 3,116485   | 11,29578  | 0,001246  | 94,5240    | 94,52396   | 32,73997  | 0,000000  |
| Population   | 46,61076   | 2,589487   | 9,38566   | 0,000000  | 77,0197    | 4,27887    | 1,48206   | 0,122292  |
| Error  | 19,86466   | 0,275898   |           |           | 207,8720   | 2,88711    |           |           |
| Total  | 66,47542   |            |           |           | 284,8917   |            |           |           |

| Univariate Results for Each DV (sectio <i>Teucrioides</i> )<br>Sigma-restricted parameterization<br>Effective hypothesis decomposition |            |            |           |           |
|--|------------|------------|-----------|-----------|
| Effect   | C-25<br>SS | C-25<br>MS | C-25<br>F | C-25<br>p |
| Intercept  | 59,6764    | 59,67644   | 35,70911  | 0,000000  |
| Population   | 157,5132   | 8,75073    | 5,23625   | 0,000000  |
| Error  | 120,3251   | 1,67118    |           |           |
| Total  | 277,8383   |            |           |           |

Όλοι οι πληθυσμοί που μελετήθηκαν - sectio *Teucrioides* - Post Hoc Tests

| Bonferroni test; variable C-1 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |               |               |               |               |               |               |               |
|---|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |                |               |               |               |               |               |               |               |
| Error: Between MS = ,41558, df = 72,000                                 |                |               |               |               |               |               |               |               |
| Cell No.  | Populatio<br>n | {1}<br>5,7726 | {2}<br>6,3484 | {3}<br>7,1108 | {4}<br>6,0642 | {5}<br>5,9710 | {6}<br>5,4580 | {7}<br>5,8192 |
| 1   | 1              |               | 1,000000      | 0,272001      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 2   | 2              | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 3   | 3              | 0,272001      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 0,047637      | 0,385331      |
| 4   | 4              | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 5   | 5              | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      |
| 6   | 7              | 1,000000      | 1,000000      | 0,047637      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      |
| 7   | 8              | 1,000000      | 1,000000      | 0,385331      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               |
| 8   | 9              | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,820811      | 1,000000      |
| 9   | 10             | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 10  | 11             | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 11  | 12             | 1,000000      | 0,185351      | 0,000229      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 12  | 13             | 1,000000      | 1,000000      | 0,009297      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 13  | tteuc          | 1,000000      | 1,000000      | 0,094084      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 14  | Ttc            | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 15  | tlts           | 1,000000      | 1,000000      | 0,377862      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 16  | thper          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 17  | ttle           | 0,020667      | 1,000000      | 1,000000      | 0,243004      | 0,114075      | 0,003377      | 0,031222      |
| 18  | Thhart         | 0,932052      | 0,009766      | 0,000007      | 0,105712      | 0,218838      | 1,000000      | 0,671719      |
| 19  | Thmac          | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      |

| Bonferroni test; variable C-1 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |               |               |                |                |                |                |                |                |
|---|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |               |               |                |                |                |                |                |                |
| Error: Between MS = ,41558, df = 72,000                                 |               |               |                |                |                |                |                |                |
| Cell No.  | {8}<br>6,7166 | {9}<br>6,1682 | {10}<br>6,1672 | {11}<br>4,9600 | {12}<br>5,3610 | {13}<br>5,5467 | {14}<br>6,2793 | {15}<br>5,6163 |
| 1   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 2   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 0,185351       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 3   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 0,000229       | 0,009297       | 0,094084       | 1,000000       | 0,377862       |
| 4   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 5   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 6   | 0,820811      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 8   |               | 1,000000      | 1,000000       | 0,008757       | 0,238372       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 9   | 1,000000      |               | 1,000000       | 0,704960       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10  | 1,000000      | 1,000000      |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 11  | 0,008757      | 0,704960      | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       | 0,200823       | 1,000000       |
| 12  | 0,238372      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 13  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       |
| 14  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 0,200823       | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       |
| 15  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                |
| 16  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 17  | 1,000000      | 0,543875      | 0,932538       | 0,000007       | 0,000419       | 0,007360       | 0,839260       | 0,047241       |
| 18  | 0,000330      | 0,045434      | 0,094797       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,009312       | 1,000000       |
| 19  | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000       | 0,000000       | 0,000000       | 0,000000       | 0,000000       | 0,000000       |

| Bonferroni test; variable C-1 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |                |                |                |                |
| Error: Between MS = ,41558, df = 72,000                                 |                |                |                |                |
| Cell No.  | {16}<br>6,0037 | {17}<br>7,3597 | {18}<br>4,6042 | {19}<br>-1,205 |
| 1   | 1,000000       | 0,020667       | 0,932052       | 0,00           |
| 2   | 1,000000       | 1,000000       | 0,009766       | 0,00           |
| 3   | 1,000000       | 1,000000       | 0,000007       | 0,00           |
| 4   | 1,000000       | 0,243004       | 0,105712       | 0,00           |
| 5   | 1,000000       | 0,114075       | 0,218838       | 0,00           |
| 6   | 1,000000       | 0,003377       | 1,000000       | 0,00           |
| 7   | 1,000000       | 0,031222       | 0,671719       | 0,00           |
| 8   | 1,000000       | 1,000000       | 0,000330       | 0,00           |
| 9   | 1,000000       | 0,543875       | 0,045434       | 0,00           |
| 10  | 1,000000       | 0,932538       | 0,094797       | 0,00           |
| 11  | 1,000000       | 0,000007       | 1,000000       | 0,00           |
| 12  | 1,000000       | 0,000419       | 1,000000       | 0,00           |
| 13  | 1,000000       | 0,007360       | 1,000000       | 0,00           |
| 14  | 1,000000       | 0,839260       | 0,009312       | 0,00           |
| 15  | 1,000000       | 0,047241       | 1,000000       | 0,00           |
| 16  |                | 0,682102       | 0,686330       | 0,00           |
| 17  | 0,682102       |                | 0,000000       | 0,00           |
| 18  | 0,686330       | 0,000000       |                | 0,00           |
| 19  | 0,000000       | 0,000000       | 0,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-2 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |               |               |               |               |               |               |               |
|---|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |                |               |               |               |               |               |               |               |
| Error: Between MS = 2,5884, df = 72,000                                 |                |               |               |               |               |               |               |               |
| Cell No.  | Populatio<br>n | {1}<br>1,7628 | {2}<br>-,3246 | {3}<br>-2,413 | {4}<br>-2,305 | {5}<br>-,1894 | {6}<br>1,8420 | {7}<br>-2,756 |
| 1   | 1              |               | 1,000000      | 0,018072      | 0,026173      | 1,000000      | 1,000000      | 0,005421      |
| 2   | 2              | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 3   | 3              | 0,018072      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 0,031602      | 1,000000      |
| 4   | 4              | 0,026173      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 0,044475      | 1,000000      |
| 5   | 5              | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      |
| 6   | 7              | 1,000000      | 1,000000      | 0,031602      | 0,044475      | 1,000000      |               | 0,010399      |
| 7   | 8              | 0,005421      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,010399      |               |
| 8   | 9              | 0,897225      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 9   | 10             | 1,000000      | 1,000000      | 0,008903      | 0,013017      | 1,000000      | 1,000000      | 0,002597      |
| 10  | 11             | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,519690      |
| 11  | 12             | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 12  | 13             | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 13  | tteuc          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 14  | Ttc            | 0,002823      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,006099      | 1,000000      |
| 15  | tlts           | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 16  | thper          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 17  | ttle           | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 18  | Thhart         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 19  | Thmac          | 0,000356      | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      | 0,001624      | 0,000000      |

| Bonferroni test; variable C-2 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,5884, df = 72,000                                 |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|   | -1,167   | 1,9660   | ,55475   | -,6372   | -,5346   | ,05750   | -2,736   | ,17500   |
| 1   | 0,897225 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,002823 | 1,000000 |
| 2   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 1,000000 | 0,008903 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 1,000000 | 0,013017 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,006099 | 1,000000 |
| 7   | 1,000000 | 0,002597 | 0,519690 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 8   |          | 0,502758 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   | 0,502758 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,001291 | 1,000000 |
| 10  | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,383968 | 1,000000 |
| 11  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 14  | 1,000000 | 0,001291 | 0,383968 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 15  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 16  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 19  | 0,000000 | 0,000797 | 0,000012 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000002 | 0,000000 | 0,000026 |

| Bonferroni test; variable C-2 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 2,5884, df = 72,000                                 |                |                |                |                |
| Cell No.  | {16}<br>,43267 | {17}<br>-,2432 | {18}<br>-,4402 | {19}<br>6,7917 |
| 1   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000356       |
| 2   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 3   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 4   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 5   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 6   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,001624       |
| 7   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 8   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 9   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000797       |
| 10  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000012       |
| 11  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 12  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 13  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000002       |
| 14  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 15  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000026       |
| 16  |                | 1,000000       | 1,000000       | 0,000066       |
| 17  | 1,000000       |                | 1,000000       | 0,000000       |
| 18  | 1,000000       | 1,000000       |                | 0,000000       |
| 19  | 0,000066       | 0,000000       | 0,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-3 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,9805, df = 72,000                                 |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      |
|   |            | -2,839   | 5,2238   | 1,1686   | ,18880   | 1,2820   | -,6390   | ,93620   |
| 1   | 1          |          | 0,000002 | 0,376338 | 1,000000 | 0,286245 | 1,000000 | 0,649600 |
| 2   | 2          | 0,000002 |          | 0,335370 | 0,026841 | 0,439726 | 0,006751 | 0,189703 |
| 3   | 3          | 0,376338 | 0,335370 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 4          | 1,000000 | 0,026841 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 5          | 0,286245 | 0,439726 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 7          | 1,000000 | 0,006751 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 7   | 8          | 0,649600 | 0,189703 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 8   | 9          | 1,000000 | 0,006249 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   | 10         | 0,188101 | 0,654709 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 11         | 0,004682 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 12         | 1,000000 | 0,000145 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 13         | 1,000000 | 0,005601 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | tteuc      | 0,000001 | 1,000000 | 0,089626 | 0,007176 | 0,118030 | 0,001885 | 0,050394 |
| 14  | Ttc        | 0,000004 | 1,000000 | 0,715070 | 0,056817 | 0,935162 | 0,013894 | 0,405695 |
| 15  | tlts       | 0,000011 | 1,000000 | 0,269239 | 0,029996 | 0,341636 | 0,008168 | 0,163499 |
| 16  | thper      | 0,000013 | 1,000000 | 0,317943 | 0,036109 | 0,402449 | 0,009837 | 0,194019 |
| 17  | ttle       | 0,000315 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,390244 | 1,000000 |
| 18  | Thhart     | 0,000001 | 1,000000 | 0,201079 | 0,015066 | 0,265918 | 0,003817 | 0,111826 |
| 19  | Thmac      | 1,000000 | 0,009621 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-3 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,9805, df = 72,000                                 |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|   | -,3306   | 1,4524   | 3,1587   | -1,577   | -,3686   | 6,0290   | 4,7427   | 5,9557   |
| 1   | 1,000000 | 0,188101 | 0,004682 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000001 | 0,000004 | 0,000011 |
| 2   | 0,006249 | 0,654709 | 1,000000 | 0,000145 | 0,005601 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,089626 | 0,715070 | 0,269239 |
| 4   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,007176 | 0,056817 | 0,029996 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,118030 | 0,935162 | 0,341636 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,001885 | 0,013894 | 0,008168 |
| 7   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,050394 | 0,405695 | 0,163499 |
| 8   |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,001714 | 0,012920 | 0,008569 |
| 9   | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,177217 | 1,000000 | 0,485384 |
| 10  | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,121214 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 1,000000 | 1,000000 | 0,121214 |          | 1,000000 | 0,000045 | 0,000272 | 0,000345 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,001540 | 0,011555 | 0,007801 |
| 13  | 0,001714 | 0,177217 | 1,000000 | 0,000045 | 0,001540 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 14  | 0,012920 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000272 | 0,011555 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 15  | 0,008569 | 0,485384 | 1,000000 | 0,000345 | 0,007801 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 16  | 0,010405 | 0,569635 | 1,000000 | 0,000426 | 0,009479 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17  | 0,448566 | 1,000000 | 1,000000 | 0,015431 | 0,408258 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18  | 0,003407 | 0,401203 | 1,000000 | 0,000075 | 0,003048 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 19  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,002582 | 0,020112 | 0,013556 |



| Bonferroni test; variable C-3 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 3,9805, df = 72,000                                 |                |                |                |                |
| Cell No.  | {16}<br>5,8767 | {17}<br>3,4353 | {18}<br>5,4328 | {19}<br>,05050 |
| 1   | 0,000013       | 0,000315       | 0,000001       | 1,000000       |
| 2   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,009621       |
| 3   | 0,317943       | 1,000000       | 0,201079       | 1,000000       |
| 4   | 0,036109       | 1,000000       | 0,015066       | 1,000000       |
| 5   | 0,402449       | 1,000000       | 0,265918       | 1,000000       |
| 6   | 0,009837       | 0,390244       | 0,003817       | 1,000000       |
| 7   | 0,194019       | 1,000000       | 0,111826       | 1,000000       |
| 8   | 0,010405       | 0,448566       | 0,003407       | 1,000000       |
| 9   | 0,569635       | 1,000000       | 0,401203       | 1,000000       |
| 10  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 11  | 0,000426       | 0,015431       | 0,000075       | 1,000000       |
| 12  | 0,009479       | 0,408258       | 0,003048       | 1,000000       |
| 13  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,002582       |
| 14  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,020112       |
| 15  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,013556       |
| 16  |                | 1,000000       | 1,000000       | 0,016514       |
| 17  | 1,000000       |                | 1,000000       | 0,757244       |
| 18  | 1,000000       | 1,000000       |                | 0,005147       |
| 19  | 0,016514       | 0,757244       | 0,005147       |                |

| Bonferroni test; variable C-4 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = ,77883, df = 72,000                                 |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      |
|   | n          | 5,2616   | 3,3800   | 5,1896   | 5,7094   | 4,2564   | 3,2340   | 5,5138   |
| 1   | 1          |          | 0,206355 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,174217 | 1,000000 |
| 2   | 2          | 0,206355 |          | 0,307580 | 0,014162 | 1,000000 | 1,000000 | 0,047474 |
| 3   | 3          | 1,000000 | 0,307580 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,254821 | 1,000000 |
| 4   | 4          | 1,000000 | 0,014162 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,013770 | 1,000000 |
| 5   | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 7          | 0,174217 | 1,000000 | 0,254821 | 0,013770 | 1,000000 |          | 0,043196 |
| 7   | 8          | 1,000000 | 0,047474 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,043196 |          |
| 8   | 9          | 0,003027 | 1,000000 | 0,004868 | 0,000139 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000547 |
| 9   | 10         | 0,124243 | 1,000000 | 0,187328 | 0,008009 | 1,000000 | 1,000000 | 0,027541 |
| 10  | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 12         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,713743 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,624130 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 14  | Ttc        | 0,846901 | 1,000000 | 1,000000 | 0,063218 | 1,000000 | 1,000000 | 0,206188 |
| 15  | tlts       | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 |
| 16  | thper      | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 |
| 17  | ttle       | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18  | Thhart     | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 |
| 19  | Thmac      | 0,000000 | 0,000005 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000066 | 0,000000 |

| Bonferroni test; variable C-4 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = ,77883, df = 72,000                                 |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|   | 2,6944   | 3,2908   | 4,6822   | 4,0578   | 4,0320   | 4,2833   | 3,7122   | -2,691   |
| 1   | 0,003027 | 0,124243 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,846901 | 0,000000 |
| 2   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000000 |
| 3   | 0,004868 | 0,187328 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000000 |
| 4   | 0,000139 | 0,008009 | 1,000000 | 0,713743 | 0,624130 | 1,000000 | 0,063218 | 0,000000 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000000 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000000 |
| 7   | 0,000547 | 0,027541 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,206188 | 0,000000 |
| 8   |          | 1,000000 | 0,215134 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000000 |
| 9   | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000000 |
| 10  | 0,215134 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000000 |
| 11  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000000 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,000000 |
| 13  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,000000 |
| 14  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,000000 |
| 15  | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 |          |
| 16  | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 1,000000 |
| 17  | 0,997304 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000000 |
| 18  | 0,000002 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 1,000000 |
| 19  | 0,000815 | 0,000010 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,006436 |

| Bonferroni test; variable C-4 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |                |                |                |                |
| Error: Between MS = ,77883, df = 72,000                                 |                |                |                |                |
| Cell No.  | {16}<br>-2,594 | {17}<br>4,2130 | {18}<br>-,9082 | {19}<br>,05050 |
| 1   | 0,000000       | 1,000000       | 0,000000       | 0,000000       |
| 2   | 0,000000       | 1,000000       | 0,000000       | 0,000005       |
| 3   | 0,000000       | 1,000000       | 0,000000       | 0,000000       |
| 4   | 0,000000       | 1,000000       | 0,000000       | 0,000000       |
| 5   | 0,000000       | 1,000000       | 0,000000       | 0,000000       |
| 6   | 0,000000       | 1,000000       | 0,000000       | 0,000066       |
| 7   | 0,000000       | 1,000000       | 0,000000       | 0,000000       |
| 8   | 0,000000       | 0,997304       | 0,000002       | 0,000815       |
| 9   | 0,000000       | 1,000000       | 0,000000       | 0,000010       |
| 10  | 0,000000       | 1,000000       | 0,000000       | 0,000000       |
| 11  | 0,000000       | 1,000000       | 0,000000       | 0,000000       |
| 12  | 0,000000       | 1,000000       | 0,000000       | 0,000000       |
| 13  | 0,000000       | 1,000000       | 0,000000       | 0,000000       |
| 14  | 0,000000       | 1,000000       | 0,000000       | 0,000000       |
| 15  | 1,000000       | 0,000000       | 1,000000       | 0,006436       |
| 16  |                | 0,000000       | 1,000000       | 0,011294       |
| 17  | 0,000000       |                | 0,000000       | 0,000000       |
| 18  | 1,000000       | 0,000000       |                | 1,000000       |
| 19  | 0,011294       | 0,000000       | 1,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-5 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                       |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,0127, df = 72,000                                |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      |
|  |            | 2,9588   | 2,6622   | 4,2030   | 3,9006   | 3,1270   | 2,2450   | 3,1594   |
| 1  | 1          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3  | 3          | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,844382 | 1,000000 |
| 4  | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 0,844382 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 7  | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 8  | 9          | 1,000000 | 1,000000 | 0,019673 | 0,097856 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9  | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 0,205703 | 0,852820 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11   | 12         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12   | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,900998 | 1,000000 |
| 13   | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,757173 | 1,000000 |
| 14   | Ttc        | 0,019377 | 0,003365 | 1,000000 | 1,000000 | 0,049907 | 0,000871 | 0,059631 |
| 15   | tlts       | 0,914902 | 0,277347 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,077687 | 1,000000 |
| 16   | thper      | 0,094269 | 0,024243 | 1,000000 | 1,000000 | 0,196177 | 0,006610 | 0,225177 |
| 17   | ttitle     | 0,208145 | 0,042593 | 1,000000 | 1,000000 | 0,483057 | 0,010463 | 0,565190 |
| 18   | Thhart     | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,758777 | 1,000000 |
| 19   | Thmac      | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000001 | 0,000000 |

| Bonferroni test; variable C-5 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,0127, df = 72,000                                |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|  | 1,6064   | 2,0568   | 3,4298   | 4,1338   | 4,1876   | 4,3360   | 5,4475   | 5,0697   |
| 1  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,019377 | 0,914902 |
| 2  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,003365 | 0,277347 |
| 3  | 0,019673 | 0,205703 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 0,097856 | 0,852820 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,049907 | 1,000000 |
| 6  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,900998 | 0,757173 | 0,000871 | 0,077687 |
| 7  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,059631 | 1,000000 |
| 8  |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,028674 | 0,021403 | 0,022324 | 0,000004 | 0,001986 |
| 9  | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,288169 | 0,221858 | 0,203038 | 0,000073 | 0,018356 |
| 10   | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,463468 | 1,000000 |
| 11   | 0,028674 | 0,288169 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12   | 0,021403 | 0,221858 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | 0,022324 | 0,203038 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 14   | 0,000004 | 0,000073 | 0,463468 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 15   | 0,001986 | 0,018356 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 16   | 0,000112 | 0,001212 | 0,988386 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17   | 0,000066 | 0,001189 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18   | 0,017128 | 0,181639 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 19   | 0,000006 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 |

| Bonferroni test; variable C-5 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 1,0127, df = 72,000                                 |                |                |                |                |
| Cell No.  | {16}<br>5,6163 | {17}<br>5,0113 | {18}<br>4,2282 | {19}<br>-2,151 |
| 1   | 0,094269       | 0,208145       | 1,000000       | 0,000000       |
| 2   | 0,024243       | 0,042593       | 1,000000       | 0,000000       |
| 3   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 4   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 5   | 0,196177       | 0,483057       | 1,000000       | 0,000000       |
| 6   | 0,006610       | 0,010463       | 0,758777       | 0,000001       |
| 7   | 0,225177       | 0,565190       | 1,000000       | 0,000000       |
| 8   | 0,000112       | 0,000066       | 0,017128       | 0,000006       |
| 9   | 0,001212       | 0,001189       | 0,181639       | 0,000000       |
| 10  | 0,988386       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 11  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 12  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 13  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 14  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 15  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 16  |                | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 17  | 1,000000       |                | 1,000000       | 0,000000       |
| 18  | 1,000000       | 1,000000       |                | 0,000000       |
| 19  | 0,000000       | 0,000000       | 0,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-6 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                       |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,5031, df = 72,000                                |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      |
|  | n          | 3,8168   | 3,7902   | 4,2490   | 4,4254   | 3,7020   | 3,0230   | 4,1272   |
| 1  | 1          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3  | 3          | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 7  | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 8  | 9          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9  | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11   | 12         | 0,370354 | 0,401248 | 0,095250 | 0,053171 | 0,521782 | 1,000000 | 0,141118 |
| 12   | 13         | 0,012460 | 0,013690 | 0,002589 | 0,001336 | 0,018665 | 0,328162 | 0,004062 |
| 13   | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 14   | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 15   | tlts       | 0,003168 | 0,003449 | 0,000773 | 0,000429 | 0,004568 | 0,064948 | 0,001156 |
| 16   | thper      | 0,701011 | 0,749153 | 0,227879 | 0,140766 | 0,931521 | 1,000000 | 0,315384 |
| 17   | ttle       | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,809046 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18   | Thhart     | 0,010625 | 0,011680 | 0,002191 | 0,001127 | 0,015953 | 0,288431 | 0,003444 |
| 19   | Thmac      | 0,000394 | 0,000439 | 0,000066 | 0,000031 | 0,000626 | 0,022535 | 0,000110 |

| Bonferroni test; variable C-6 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,5031, df = 72,000                                |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|  | 2,5302   | 4,0342   | 4,3905   | ,63380   | -,3954   | 2,6010   | 1,8700   | -1,483   |
| 1  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,370354 | 0,012460 | 1,000000 | 1,000000 | 0,003168 |
| 2  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,401248 | 0,013690 | 1,000000 | 1,000000 | 0,003449 |
| 3  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,095250 | 0,002589 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000773 |
| 4  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,053171 | 0,001336 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000429 |
| 5  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,521782 | 0,018665 | 1,000000 | 1,000000 | 0,004568 |
| 6  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,328162 | 1,000000 | 1,000000 | 0,064948 |
| 7  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,141118 | 0,004062 | 1,000000 | 1,000000 | 0,001156 |
| 8  |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,789969 | 1,000000 | 1,000000 | 0,149257 |
| 9  | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,189492 | 0,005707 | 1,000000 | 1,000000 | 0,001568 |
| 10   | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,120804 | 0,004221 | 1,000000 | 1,000000 | 0,001134 |
| 11   | 1,000000 | 0,189492 | 0,120804 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12   | 0,789969 | 0,005707 | 0,004221 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,200664 |
| 14   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,638522 |
| 15   | 0,149257 | 0,001568 | 0,001134 | 1,000000 | 1,000000 | 0,200664 | 0,638522 |          |
| 16   | 1,000000 | 0,402465 | 0,249517 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18   | 0,694392 | 0,004847 | 0,003613 | 1,000000 | 1,000000 | 0,932649 | 1,000000 | 1,000000 |
| 19   | 0,052489 | 0,000162 | 0,000151 | 1,000000 | 1,000000 | 0,090813 | 0,295272 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-6 (sectio Teucrioides final 12.2010) |                |                |                |                |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                 |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 2,5031, df = 72,000                          |                |                |                |                |
| Cell No.   | {16}<br>,39067 | {17}<br>1,6323 | {18}<br>-,4402 | {19}<br>-1,104 |
| 1  | 0,701011       | 1,000000       | 0,010625       | 0,000394       |
| 2  | 0,749153       | 1,000000       | 0,011680       | 0,000439       |
| 3  | 0,227879       | 1,000000       | 0,002191       | 0,000066       |
| 4  | 0,140766       | 0,809046       | 0,001127       | 0,000031       |
| 5  | 0,931521       | 1,000000       | 0,015953       | 0,000626       |
| 6  | 1,000000       | 1,000000       | 0,288431       | 0,022535       |
| 7  | 0,315384       | 1,000000       | 0,003444       | 0,000110       |
| 8  | 1,000000       | 1,000000       | 0,694392       | 0,052489       |
| 9  | 0,402465       | 1,000000       | 0,004847       | 0,000162       |
| 10   | 0,249517       | 1,000000       | 0,003613       | 0,000151       |
| 11   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 12   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 13   | 1,000000       | 1,000000       | 0,932649       | 0,090813       |
| 14   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,295272       |
| 15   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 16   |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 17   | 1,000000       |                | 1,000000       | 0,642574       |
| 18   | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       |
| 19   | 1,000000       | 0,642574       | 1,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-7 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 4,4261, df = 72,000                                 |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      |
|   |            | -2,839   | 3,7246   | 1,1412   | 2,3244   | 1,7256   | 1,2683   | -1,494   |
| 1   | 1          |          | 0,000863 | 0,650555 | 0,039110 | 0,171322 | 0,821762 | 1,000000 |
| 2   | 2          | 0,000863 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,033921 |
| 3   | 3          | 0,650555 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 4          | 0,039110 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,921512 |
| 5   | 5          | 0,171322 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 7          | 0,821762 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 7   | 8          | 1,000000 | 0,033921 | 1,000000 | 0,921512 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 8   | 9          | 0,218086 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   | 10         | 0,047903 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 11         | 0,004165 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,113044 |
| 11  | 12         | 0,001007 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,038930 |
| 12  | 13         | 0,718469 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | tteuc      | 0,001228 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,038197 |
| 14  | Ttc        | 0,045820 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 15  | tlts       | 0,094996 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 16  | thper      | 0,009544 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,183075 |
| 17  | ttle       | 0,151679 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18  | Thhart     | 0,015271 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,417150 |
| 19  | Thmac      | 1,000000 | 0,884788 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-7 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 4,4261, df = 72,000                                 |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|   | 1,6234   | 2,2446   | 3,5305   | 3,6708   | 1,0956   | 3,9920   | 2,0450   | 2,7137   |
| 1   | 0,218086 | 0,047903 | 0,004165 | 0,001007 | 0,718469 | 0,001228 | 0,045820 | 0,094996 |
| 2   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7   | 1,000000 | 1,000000 | 0,113044 | 0,038930 | 1,000000 | 0,038197 | 1,000000 | 1,000000 |
| 8   |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 14  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 15  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 16  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 19  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,997045 | 1,000000 | 0,839786 | 1,000000 | 1,000000 |



| Bonferroni test; variable C-7 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 4,4261, df = 72,000                                 |                |                |                |                |
| Cell No.  | {16}<br>3,7440 | {17}<br>1,5802 | {18}<br>2,6860 | {19}<br>,05050 |
| 1   | 0,009544       | 0,151679       | 0,015271       | 1,000000       |
| 2   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,884788       |
| 3   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 4   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 5   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 6   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7   | 0,183075       | 1,000000       | 0,417150       | 1,000000       |
| 8   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 9   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 11  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,997045       |
| 12  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 13  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,839786       |
| 14  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 15  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 16  |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 17  | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       |
| 18  | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       |
| 19  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-8 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |            |               |               |               |               |               |               |               |
|---|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |            |               |               |               |               |               |               |               |
| Error: Between MS = 1,2576, df = 72,000                                 |            |               |               |               |               |               |               |               |
| Cell No.  | Population | {1}<br>4,0076 | {2}<br>3,2964 | {3}<br>4,1986 | {4}<br>4,8920 | {5}<br>3,6936 | {6}<br>2,7323 | {7}<br>4,6880 |
| 1   | 1          |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 2   | 2          | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 3   | 3          | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 4   | 4          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 0,918261      | 1,000000      |
| 5   | 5          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      |
| 6   | 7          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,918261      | 1,000000      |               | 1,000000      |
| 7   | 8          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               |
| 8   | 9          | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      | 0,000000      | 0,000001      | 0,000000      |
| 9   | 10         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 10  | 11         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 11  | 12         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 12  | 13         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,493734      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 13  | tteuc      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,071455      | 1,000000      | 1,000000      | 0,171838      |
| 14  | Ttc        | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 15  | tlts       | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,341178      | 1,000000      | 1,000000      | 0,713817      |
| 16  | thper      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 17  | ttle       | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,057135      | 1,000000      | 1,000000      | 0,152295      |
| 18  | Thhart     | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,289115      | 1,000000      | 1,000000      | 0,682129      |
| 19  | Thmac      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |

| Bonferroni test; variable C-8 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |               |               |                |                |                |                |                |                |
|---|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |               |               |                |                |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 1,2576, df = 72,000                                 |               |               |                |                |                |                |                |                |
| Cell No.  | {8}<br>-2,281 | {9}<br>2,9594 | {10}<br>3,8205 | {11}<br>3,0482 | {12}<br>2,7040 | {13}<br>2,1083 | {14}<br>3,8517 | {15}<br>2,2647 |
| 1   | 0,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 2   | 0,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 3   | 0,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 4   | 0,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 0,493734       | 0,071455       | 1,000000       | 0,341178       |
| 5   | 0,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 6   | 0,000001      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7   | 0,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,171838       | 1,000000       | 0,713817       |
| 8   |               | 0,000000      | 0,000000       | 0,000000       | 0,000000       | 0,000024       | 0,000000       | 0,000077       |
| 9   | 0,000000      |               | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10  | 0,000000      | 1,000000      |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 11  | 0,000000      | 1,000000      | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 12  | 0,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 13  | 0,000024      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       |
| 14  | 0,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       |
| 15  | 0,000077      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                |
| 16  | 0,000011      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 17  | 0,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 18  | 0,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 19  | 0,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |

| Bonferroni test; variable C-8 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 1,2576, df = 72,000                                 |                |                |                |                |
| Cell No.  | {16}<br>2,6523 | {17}<br>2,3335 | {18}<br>2,5782 | {19}<br>4,0915 |
| 1   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 2   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 3   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 4   | 1,000000       | 0,057135       | 0,289115       | 1,000000       |
| 5   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 6   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7   | 1,000000       | 0,152295       | 0,682129       | 1,000000       |
| 8   | 0,000011       | 0,000000       | 0,000000       | 0,000000       |
| 9   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 11  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 12  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 13  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 14  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 15  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 16  |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 17  | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       |
| 18  | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       |
| 19  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-9 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                       |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,8465, df = 72,000                                |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      |
|  | n          | -,0118   | 1,9406   | -,5636   | ,17980   | ,45020   | 3,4170   | -,3656   |
| 1  | 1          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,581366 | 1,000000 |
| 2  | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3  | 3          | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,129896 | 1,000000 |
| 4  | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,946557 | 1,000000 |
| 5  | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 7          | 0,581366 | 1,000000 | 0,129896 | 0,946557 | 1,000000 |          | 0,225894 |
| 7  | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,225894 |          |
| 8  | 9          | 1,000000 | 0,030207 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000584 | 1,000000 |
| 9  | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,037189 | 1,000000 |
| 10   | 11         | 1,000000 | 0,759511 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,023862 | 1,000000 |
| 11   | 12         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,105300 | 1,000000 |
| 12   | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,141009 | 1,000000 |
| 13   | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 14   | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,958908 | 1,000000 |
| 15   | tlts       | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 16   | thper      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,043536 | 1,000000 |
| 17   | ttle       | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18   | Thhart     | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,183749 | 1,000000 |
| 19   | Thmac      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,484698 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-9 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                       |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,8465, df = 72,000                                |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|  | -2,281   | -,9914   | -1,384   | -,6372   | -,5346   | 1,8093   | ,30700   | ,17500   |
| 1  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 0,030207 | 1,000000 | 0,759511 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 0,000584 | 0,037189 | 0,023862 | 0,105300 | 0,141009 | 1,000000 | 0,958908 | 1,000000 |
| 7  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 8  |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,095042 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9  | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | 0,095042 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 14   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 15   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 16   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 19   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-9 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,8465, df = 72,000                                 |          |          |          |          |
| Cell No.  | {16}     | {17}     | {18}     | {19}     |
|   | -1,542   | ,45367   | -,4402   | ,05050   |
| 1   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 0,043536 | 1,000000 | 0,183749 | 0,484698 |
| 7   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 8   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 14  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 15  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 16  |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17  | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 18  | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 19  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-10 (sectio Teucroides final 12.2010) |                |               |               |               |               |               |               |               |
|--|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                 |                |               |               |               |               |               |               |               |
| Error: Between MS = 1,3723, df = 72,000                          |                |               |               |               |               |               |               |               |
| Cell No.   | Populatio<br>n | {1}<br>2,3220 | {2}<br>-2,154 | {3}<br>1,9818 | {4}<br>2,9734 | {5}<br>1,9044 | {6}<br>-,8135 | {7}<br>4,0906 |
| 1  | 1              |               | 0,000010      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,026861      | 1,000000      |
| 2  | 2              | 0,000010      |               | 0,000068      | 0,000000      | 0,000103      | 1,000000      | 0,000000      |
| 3  | 3              | 1,000000      | 0,000068      |               | 1,000000      | 1,000000      | 0,114182      | 0,984569      |
| 4  | 4              | 1,000000      | 0,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 0,001330      | 1,000000      |
| 5  | 5              | 1,000000      | 0,000103      | 1,000000      | 1,000000      |               | 0,156575      | 0,730988      |
| 6  | 7              | 0,026861      | 1,000000      | 0,114182      | 0,001330      | 0,156575      |               | 0,000005      |
| 7  | 8              | 1,000000      | 0,000000      | 0,984569      | 1,000000      | 0,730988      | 0,000005      |               |
| 8  | 9              | 0,865227      | 0,407633      | 1,000000      | 0,056493      | 1,000000      | 1,000000      | 0,000225      |
| 9  | 10             | 0,000098      | 1,000000      | 0,000595      | 0,000003      | 0,000889      | 1,000000      | 0,000000      |
| 10   | 11             | 0,037534      | 1,000000      | 0,156164      | 0,001922      | 0,213021      | 1,000000      | 0,000007      |
| 11   | 12             | 0,000240      | 1,000000      | 0,001409      | 0,000007      | 0,002088      | 1,000000      | 0,000000      |
| 12   | 13             | 0,000045      | 1,000000      | 0,000280      | 0,000001      | 0,000420      | 1,000000      | 0,000000      |
| 13   | tteuc          | 0,081875      | 1,000000      | 0,322844      | 0,004563      | 0,434657      | 1,000000      | 0,000018      |
| 14   | Ttc            | 0,000002      | 1,000000      | 0,000015      | 0,000000      | 0,000024      | 1,000000      | 0,000000      |
| 15   | tlts           | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,281484      | 1,000000      | 1,000000      | 0,003291      |
| 16   | thper          | 1,000000      | 0,592072      | 1,000000      | 0,691775      | 1,000000      | 1,000000      | 0,009844      |
| 17   | ttle           | 0,000024      | 1,000000      | 0,000163      | 0,000001      | 0,000251      | 1,000000      | 0,000000      |
| 18   | Thhart         | 0,065178      | 1,000000      | 0,283224      | 0,002939      | 0,389199      | 1,000000      | 0,000008      |
| 19   | Thmac          | 0,347314      | 0,461755      | 1,000000      | 0,017059      | 1,000000      | 1,000000      | 0,000043      |

| Bonferroni test; variable C-10 (sectio Teucroides final 12.2010) |               |               |                |                |                |                |                |                |
|--|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                 |               |               |                |                |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 1,3723, df = 72,000                          |               |               |                |                |                |                |                |                |
| Cell No.   | {8}<br>,17940 | {9}<br>-1,744 | {10}<br>-,7367 | {11}<br>-1,577 | {12}<br>-1,888 | {13}<br>-,5535 | {14}<br>-2,236 | {15}<br>,17500 |
| 1  | 0,865227      | 0,000098      | 0,037534       | 0,000240       | 0,000045       | 0,081875       | 0,000002       | 1,000000       |
| 2  | 0,407633      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 3  | 1,000000      | 0,000595      | 0,156164       | 0,001409       | 0,000280       | 0,322844       | 0,000015       | 1,000000       |
| 4  | 0,056493      | 0,000003      | 0,001922       | 0,000007       | 0,000001       | 0,004563       | 0,000000       | 0,281484       |
| 5  | 1,000000      | 0,000889      | 0,213021       | 0,002088       | 0,000420       | 0,434657       | 0,000024       | 1,000000       |
| 6  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7  | 0,000225      | 0,000000      | 0,000007       | 0,000000       | 0,000000       | 0,000018       | 0,000000       | 0,003291       |
| 8  |               | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,185199       | 1,000000       |
| 9  | 1,000000      |               | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10   | 1,000000      | 1,000000      |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 11   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 12   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 13   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       |
| 14   | 0,185199      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                | 0,819312       |
| 15   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,819312       |                |
| 16   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,326956       | 1,000000       |
| 17   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 18   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 19   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,199938       | 1,000000       |

| Bonferroni test; variable C-10 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 1,3723, df = 72,000                                  |                |                |                |                |
| Cell No.   | {16}<br>,43267 | {17}<br>-1,821 | {18}<br>-,4402 | {19}<br>,05050 |
| 1  | 1,000000       | 0,000024       | 0,065178       | 0,347314       |
| 2  | 0,592072       | 1,000000       | 1,000000       | 0,461755       |
| 3  | 1,000000       | 0,000163       | 0,283224       | 1,000000       |
| 4  | 0,691775       | 0,000001       | 0,002939       | 0,017059       |
| 5  | 1,000000       | 0,000251       | 0,389199       | 1,000000       |
| 6  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7  | 0,009844       | 0,000000       | 0,000008       | 0,000043       |
| 8  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 9  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 11   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 12   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 13   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 14   | 0,326956       | 1,000000       | 1,000000       | 0,199938       |
| 15   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 16   |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 17   | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       |
| 18   | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       |
| 19   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-11 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,3392, df = 72,000                                  |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      |
|  | n          | 3,1120   | -2,712   | 2,3774   | ,80860   | 2,0214   | ,55650   | 4,5214   |
| 1  | 1          |          | 0,000573 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 2          | 0,000573 |          | 0,006208 | 0,553539 | 0,018614 | 1,000000 | 0,000004 |
| 3  | 3          | 1,000000 | 0,006208 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 4          | 1,000000 | 0,553539 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,336598 |
| 5  | 5          | 1,000000 | 0,018614 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,314846 |
| 7  | 8          | 1,000000 | 0,000004 | 1,000000 | 0,336598 | 1,000000 | 0,314846 |          |
| 8  | 9          | 1,000000 | 0,008651 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9  | 10         | 1,000000 | 0,414211 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,451612 |
| 10   | 11         | 0,441690 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,009971 |
| 11   | 12         | 1,000000 | 0,000272 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12   | 13         | 1,000000 | 0,000190 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | tteuc      | 0,025110 | 1,000000 | 0,182467 | 1,000000 | 0,445038 | 1,000000 | 0,000360 |
| 14   | Ttc        | 1,000000 | 0,004981 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 15   | tlts       | 0,007575 | 1,000000 | 0,051596 | 1,000000 | 0,124040 | 1,000000 | 0,000137 |
| 16   | thper      | 0,009853 | 1,000000 | 0,065873 | 1,000000 | 0,156757 | 1,000000 | 0,000183 |
| 17   | ttle       | 0,499797 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,007416 |
| 18   | Thhart     | 0,158825 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,002297 |
| 19   | Thmac      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,022555 |

| Bonferroni test; variable C-11 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,3392, df = 72,000                                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|  | 2,2712   | ,92140   | -,7155   | 3,3330   | 3,4396   | -1,803   | 2,2277   | -2,691   |
| 1  | 1,000000 | 1,000000 | 0,441690 | 1,000000 | 1,000000 | 0,025110 | 1,000000 | 0,007575 |
| 2  | 0,008651 | 0,414211 | 1,000000 | 0,000272 | 0,000190 | 1,000000 | 0,004981 | 1,000000 |
| 3  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,182467 | 1,000000 | 0,051596 |
| 4  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,445038 | 1,000000 | 0,124040 |
| 6  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7  | 1,000000 | 0,451612 | 0,009971 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000360 | 1,000000 | 0,000137 |
| 8  |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,239269 | 1,000000 | 0,067285 |
| 9  | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,255326 | 0,194711 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11   | 1,000000 | 1,000000 | 0,255326 |          | 1,000000 | 0,013363 | 1,000000 | 0,004145 |
| 12   | 1,000000 | 1,000000 | 0,194711 | 1,000000 |          | 0,009807 | 1,000000 | 0,003087 |
| 13   | 0,239269 | 1,000000 | 1,000000 | 0,013363 | 0,009807 |          | 0,178570 | 1,000000 |
| 14   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,178570 |          | 0,050113 |
| 15   | 0,067285 | 1,000000 | 1,000000 | 0,004145 | 0,003087 | 1,000000 | 0,050113 |          |
| 16   | 0,085649 | 1,000000 | 1,000000 | 0,005418 | 0,004045 | 1,000000 | 0,064512 | 1,000000 |
| 17   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,273352 | 0,202646 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,085673 | 0,063178 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 19   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,698485 | 0,527095 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |



| Bonferroni test; variable C-11 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 3,3392, df = 72,000                                  |                |                |                |                |
| Cell No.   | {16}<br>-2,594 | {17}<br>-,2970 | {18}<br>-,8800 | {19}<br>,05050 |
| 1  | 0,009853       | 0,499797       | 0,158825       | 1,000000       |
| 2  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 3  | 0,065873       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 4  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 5  | 0,156757       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 6  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7  | 0,000183       | 0,007416       | 0,002297       | 0,022555       |
| 8  | 0,085649       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 9  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 11   | 0,005418       | 0,273352       | 0,085673       | 0,698485       |
| 12   | 0,004045       | 0,202646       | 0,063178       | 0,527095       |
| 13   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 14   | 0,064512       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 15   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 16   |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 17   | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       |
| 18   | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       |
| 19   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-12 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |            |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,7390, df = 72,000                                 |            |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      |
|   |            | -,3012   | -2,712   | -,3962   | -1,720   | -1,529   | -,1705   |
| 1   | 1          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 3          | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 6   | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 7   | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 8   | 9          | 1,000000 | 0,037806 | 1,000000 | 0,748566 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 12         | 1,000000 | 0,006691 | 1,000000 | 0,168599 | 0,297842 | 1,000000 |
| 12  | 13         | 1,000000 | 0,056084 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 14  | Ttc        | 0,027876 | 0,000003 | 0,020070 | 0,000142 | 0,000302 | 0,095999 |
| 15  | tlts       | 1,000000 | 0,093582 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 16  | thper      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17  | ttle       | 1,000000 | 0,016740 | 1,000000 | 0,423992 | 0,742659 | 1,000000 |
| 18  | Thhart     | 1,000000 | 0,003601 | 1,000000 | 0,097820 | 0,175778 | 1,000000 |
| 19  | Thmac      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-12 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,7390, df = 72,000                                 |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | {7}      | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     |
|   | -1,625   | 1,3600   | -1,059   | -,9758   | 1,8758   | 1,2376   | -2,592   |
| 1   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 1,000000 | 0,037806 | 1,000000 | 1,000000 | 0,006691 | 0,056084 | 1,000000 |
| 3   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 1,000000 | 0,748566 | 1,000000 | 1,000000 | 0,168599 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,297842 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7   |          | 0,969527 | 1,000000 | 1,000000 | 0,224215 | 1,000000 | 1,000000 |
| 8   | 0,969527 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,113325 |
| 9   | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 0,224215 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,023882 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,161333 |
| 13  | 1,000000 | 0,113325 | 1,000000 | 1,000000 | 0,023882 | 0,161333 |          |
| 14  | 0,000207 | 1,000000 | 0,001821 | 0,007159 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000020 |
| 15  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,210550 |
| 16  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17  | 0,561702 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,059045 |
| 18  | 0,131182 | 1,000000 | 0,684560 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,013650 |
| 19  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-12 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                 |          |          |                 |                 |                 |
|--|-----------------|----------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |                 |          |          |                 |                 |                 |
| Error: Between MS = 2,7390, df = 72,000                                  |                 |          |          |                 |                 |                 |
| Cell No.   | {14}            | {15}     | {16}     | {17}            | {18}            | {19}            |
|  | 3,6867          | 1,6613   | ,62367   | 1,4228          | 2,0532          | -,3773          |
| 1  | <i>0,027876</i> | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000        |
| 2  | <i>0,000003</i> | 0,093582 | 1,000000 | <i>0,016740</i> | <i>0,003601</i> | 1,000000        |
| 3  | <i>0,020070</i> | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000        |
| 4  | <i>0,000142</i> | 1,000000 | 1,000000 | 0,423992        | 0,097820        | 1,000000        |
| 5  | <i>0,000302</i> | 1,000000 | 1,000000 | 0,742659        | 0,175778        | 1,000000        |
| 6  | 0,095999        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000        |
| 7  | <i>0,000207</i> | 1,000000 | 1,000000 | 0,561702        | 0,131182        | 1,000000        |
| 8  | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000        |
| 9  | <i>0,001821</i> | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 0,684560        | 1,000000        |
| 10   | <i>0,007159</i> | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000        |
| 11   | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000        |
| 12   | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000        |
| 13   | <i>0,000020</i> | 0,210550 | 1,000000 | 0,059045        | <i>0,013650</i> | 1,000000        |
| 14   |                 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000        | <i>0,010670</i> |
| 15   | 1,000000        |          | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000        |
| 16   | 1,000000        | 1,000000 |          | 1,000000        | 1,000000        | 1,000000        |
| 17   | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 |                 | 1,000000        | 1,000000        |
| 18   | 1,000000        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        |                 | 1,000000        |
| 19   | <i>0,010670</i> | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000        | 1,000000        |                 |

| Bonferroni test; variable C-13 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,9239, df = 72,000                                  |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      |
|  |            | -,0118   | ,04780   | -1,796   | -1,084   | -1,378   | -,5980   | -1,574   |
| 1  | 1          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3  | 3          | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 7  | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 8  | 9          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9  | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11   | 12         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12   | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 0,487481 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,973703 |
| 14   | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 15   | tlts       | 0,803972 | 0,950429 | 0,002250 | 0,028218 | 0,010194 | 0,225192 | 0,005063 |
| 16   | thper      | 1,000000 | 1,000000 | 0,003982 | 0,047673 | 0,017580 | 0,354059 | 0,008843 |
| 17   | ttle       | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18   | Thhart     | 1,000000 | 1,000000 | 0,072825 | 0,888949 | 0,331519 | 1,000000 | 0,165476 |
| 19   | Thmac      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-13 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,9239, df = 72,000                                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|  | -1,723   | -1,294   | -2,127   | -,6372   | -,5346   | 1,0782   | -2,236   | 2,9437   |
| 1  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,803972 |
| 2  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,950429 |
| 3  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,487481 | 1,000000 | 0,002250 |
| 4  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,028218 |
| 5  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,010194 |
| 6  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,225192 |
| 7  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,973703 | 1,000000 | 0,005063 |
| 8  |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,614514 | 1,000000 | 0,002944 |
| 9  | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,013650 |
| 10   | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,284123 | 1,000000 | 0,001504 |
| 11   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,122610 |
| 12   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,169425 |
| 13   | 0,614514 | 1,000000 | 0,284123 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,071086 | 1,000000 |
| 14   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,071086 |          | 0,000223 |
| 15   | 0,002944 | 0,013650 | 0,001504 | 0,122610 | 0,169425 | 1,000000 | 0,000223 |          |
| 16   | 0,005189 | 0,023408 | 0,002612 | 0,200039 | 0,274041 | 1,000000 | 0,000415 | 1,000000 |
| 17   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,352656 | 1,000000 | 0,001322 |
| 18   | 0,095770 | 0,441272 | 0,044985 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,006691 | 1,000000 |
| 19   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,959018 | 0,733013 |

| Bonferroni test; variable C-13 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 1,9239, df = 72,000                                  |                |                |                |                |
| Cell No.   | {16}<br>2,7877 | {17}<br>-1,784 | {18}<br>1,4450 | {19}<br>,05050 |
| 1  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 2  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 3  | 0,003982       | 1,000000       | 0,072825       | 1,000000       |
| 4  | 0,047673       | 1,000000       | 0,888949       | 1,000000       |
| 5  | 0,017580       | 1,000000       | 0,331519       | 1,000000       |
| 6  | 0,354059       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7  | 0,008843       | 1,000000       | 0,165476       | 1,000000       |
| 8  | 0,005189       | 1,000000       | 0,095770       | 1,000000       |
| 9  | 0,023408       | 1,000000       | 0,441272       | 1,000000       |
| 10   | 0,002612       | 1,000000       | 0,044985       | 1,000000       |
| 11   | 0,200039       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 12   | 0,274041       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 13   | 1,000000       | 0,352656       | 1,000000       | 1,000000       |
| 14   | 0,000415       | 1,000000       | 0,006691       | 0,959018       |
| 15   | 1,000000       | 0,001322       | 1,000000       | 0,733013       |
| 16   |                | 0,002403       | 1,000000       | 1,000000       |
| 17   | 0,002403       |                | 0,044091       | 1,000000       |
| 18   | 1,000000       | 0,044091       |                | 1,000000       |
| 19   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-15 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,0180, df = 72,000                                 |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      |
|   |            | 2,8860   | 2,8100   | 2,0454   | 2,1038   | 1,8828   | -,1705   | 1,8846   |
| 1   | 1          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 3          | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 7   | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 8   | 9          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 12         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,758498 | 1,000000 |
| 14  | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 15  | tlts       | 0,006381 | 0,007924 | 0,064035 | 0,054921 | 0,097631 | 1,000000 | 0,097180 |
| 16  | thper      | 0,008426 | 0,010442 | 0,082581 | 0,070955 | 0,125261 | 1,000000 | 0,124691 |
| 17  | ttle       | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18  | Thhart     | 0,585152 | 0,715575 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 19  | Thmac      | 0,079007 | 0,100079 | 0,918395 | 0,783963 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-15 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 3,0180, df = 72,000                                 |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|   | 2,0222   | ,78920   | 3,0528   | ,36100   | -,0664   | 3,4385   | 2,2623   | -2,691   |
| 1   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,006381 |
| 2   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,007924 |
| 3   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,064035 |
| 4   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,054921 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,097631 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,758498 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,097180 |
| 8   |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,068042 |
| 9   | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,008127 |
| 11  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,620020 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,620020 |          | 1,000000 | 0,002806 |
| 14  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,023186 |
| 15  | 0,068042 | 1,000000 | 0,008127 | 1,000000 | 1,000000 | 0,002806 | 0,023186 |          |
| 16  | 0,087685 | 1,000000 | 0,010580 | 1,000000 | 1,000000 | 0,003685 | 0,030503 | 1,000000 |
| 17  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18  | 1,000000 | 1,000000 | 0,638832 | 1,000000 | 1,000000 | 0,235843 | 1,000000 | 1,000000 |
| 19  | 0,977467 | 1,000000 | 0,102147 | 1,000000 | 1,000000 | 0,032399 | 0,321780 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-15 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 3,0180, df = 72,000                                 |                |                |                |                |
| Cell No.  | {16}<br>-2,594 | {17}<br>,35967 | {18}<br>-,4402 | {19}<br>-,9747 |
| 1   | 0,008426       | 1,000000       | 0,585152       | 0,079007       |
| 2   | 0,010442       | 1,000000       | 0,715575       | 0,100079       |
| 3   | 0,082581       | 1,000000       | 1,000000       | 0,918395       |
| 4   | 0,070955       | 1,000000       | 1,000000       | 0,783963       |
| 5   | 0,125261       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 6   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7   | 0,124691       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 8   | 0,087685       | 1,000000       | 1,000000       | 0,977467       |
| 9   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10  | 0,010580       | 1,000000       | 0,638832       | 0,102147       |
| 11  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 12  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 13  | 0,003685       | 1,000000       | 0,235843       | 0,032399       |
| 14  | 0,030503       | 1,000000       | 1,000000       | 0,321780       |
| 15  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 16  |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 17  | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       |
| 18  | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       |
| 19  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-16 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,3305, df = 72,000                                  |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      |
|  |            | -2,332   | -2,712   | -2,413   | -2,305   | -1,529   | -1,322   | -2,756   |
| 1  | 1          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3  | 3          | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 7  | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 8  | 9          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9  | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11   | 12         | 0,288582 | 0,054245 | 0,204699 | 0,323981 | 1,000000 | 1,000000 | 0,044284 |
| 12   | 13         | 0,438930 | 0,085822 | 0,314110 | 0,491260 | 1,000000 | 1,000000 | 0,070359 |
| 13   | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 14   | Ttc        | 0,886095 | 0,173075 | 0,635222 | 0,990897 | 1,000000 | 1,000000 | 0,141666 |
| 15   | tlts       | 0,000001 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000001 | 0,000036 | 0,000248 | 0,000000 |
| 16   | thper      | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000004 | 0,000000 |
| 17   | ttle       | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18   | Thhart     | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000016 | 0,000187 | 0,000000 |
| 19   | Thmac      | 1,000000 | 0,225611 | 0,810651 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,185211 |

| Bonferroni test; variable C-16 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,3305, df = 72,000                                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|  | -2,281   | -1,294   | -2,127   | ,04800   | -,0530   | -2,592   | -,3183   | 3,3070   |
| 1  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,288582 | 0,438930 | 1,000000 | 0,886095 | 0,000001 |
| 2  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,054245 | 0,085822 | 1,000000 | 0,173075 | 0,000000 |
| 3  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,204699 | 0,314110 | 1,000000 | 0,635222 | 0,000000 |
| 4  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,323981 | 0,491260 | 1,000000 | 0,990897 | 0,000001 |
| 5  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000036 |
| 6  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000248 |
| 7  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,044284 | 0,070359 | 1,000000 | 0,141666 | 0,000000 |
| 8  |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,358331 | 0,541870 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000001 |
| 9  | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000109 |
| 10   | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000006 |
| 11   | 0,358331 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,181768 | 1,000000 | 0,040665 |
| 12   | 0,541870 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,273017 | 1,000000 | 0,026987 |
| 13   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,181768 | 0,273017 |          | 0,542124 | 0,000001 |
| 14   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,542124 |          | 0,005346 |
| 15   | 0,000001 | 0,000109 | 0,000006 | 0,040665 | 0,026987 | 0,000001 | 0,005346 |          |
| 16   | 0,000000 | 0,000001 | 0,000000 | 0,000782 | 0,000492 | 0,000000 | 0,000071 | 1,000000 |
| 17   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000027 |
| 18   | 0,000000 | 0,000060 | 0,000003 | 0,056479 | 0,035387 | 0,000000 | 0,004995 | 1,000000 |
| 19   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,683354 | 1,000000 | 0,004102 |



| Bonferroni test; variable C-16 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,3305, df = 72,000                                  |          |          |          |          |
| Cell No.   | {16}     | {17}     | {18}     | {19}     |
|  | 4,2250   | -1,432   | 2,7992   | -,3773   |
| 1  | 0,000000 | 1,000000 | 0,000000 | 1,000000 |
| 2  | 0,000000 | 1,000000 | 0,000000 | 0,225611 |
| 3  | 0,000000 | 1,000000 | 0,000000 | 0,810651 |
| 4  | 0,000000 | 1,000000 | 0,000000 | 1,000000 |
| 5  | 0,000000 | 1,000000 | 0,000016 | 1,000000 |
| 6  | 0,000004 | 1,000000 | 0,000187 | 1,000000 |
| 7  | 0,000000 | 1,000000 | 0,000000 | 0,185211 |
| 8  | 0,000000 | 1,000000 | 0,000000 | 1,000000 |
| 9  | 0,000001 | 1,000000 | 0,000060 | 1,000000 |
| 10   | 0,000000 | 1,000000 | 0,000003 | 1,000000 |
| 11   | 0,000782 | 1,000000 | 0,056479 | 1,000000 |
| 12   | 0,000492 | 1,000000 | 0,035387 | 1,000000 |
| 13   | 0,000000 | 1,000000 | 0,000000 | 0,683354 |
| 14   | 0,000071 | 1,000000 | 0,004995 | 1,000000 |
| 15   | 1,000000 | 0,000027 | 1,000000 | 0,004102 |
| 16   |          | 0,000000 | 1,000000 | 0,000053 |
| 17   | 0,000000 |          | 0,000010 | 1,000000 |
| 18   | 1,000000 | 0,000010 |          | 0,003664 |
| 19   | 0,000053 | 1,000000 | 0,003664 |          |

| Bonferroni test; variable C-17 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010)<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 3,2497, df = 72,000 |            |               |               |               |               |               |               |               |
|--|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Cell No.   | Population | {1}<br>1,7010 | {2}<br>-1,849 | {3}<br>,87820 | {4}<br>-1,128 | {5}<br>,52340 | {6}<br>,47450 | {7}<br>3,7290 |
| 1  | 1          |               | 0,453796      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 2  | 2          | 0,453796      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,001008      |
| 3  | 3          | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 4  | 4          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 0,010425      |
| 5  | 5          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      |
| 6  | 7          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      |
| 7  | 8          | 1,000000      | 0,001008      | 1,000000      | 0,010425      | 1,000000      | 1,000000      |               |
| 8  | 9          | 1,000000      | 0,102424      | 1,000000      | 0,715360      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 9  | 10         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 10   | 11         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,064641      |
| 11   | 12         | 1,000000      | 0,009909      | 1,000000      | 0,086757      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 12   | 13         | 1,000000      | 0,009364      | 1,000000      | 0,082378      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 13   | tteuc      | 0,116908      | 1,000000      | 0,922342      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,000276      |
| 14   | Ttc        | 1,000000      | 0,032517      | 1,000000      | 0,279015      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 15   | tlts       | 1,000000      | 0,875208      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 16   | thper      | 1,000000      | 0,064952      | 1,000000      | 0,369706      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 17   | ttle       | 1,000000      | 0,788871      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 18   | Thhart     | 1,000000      | 0,319535      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 19   | Thmac      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,058284      |

| Bonferroni test; variable C-17 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010)<br>Probabilities for Post Hoc Tests<br>Error: Between MS = 3,2497, df = 72,000 |               |               |                |                |                |                |                |                |
|--|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Cell No.   | {8}<br>2,2452 | {9}<br>,88000 | {10}<br>-,7825 | {11}<br>3,0242 | {12}<br>3,0422 | {13}<br>-2,592 | {14}<br>2,4462 | {15}<br>1,9533 |
| 1  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,116908       | 1,000000       | 1,000000       |
| 2  | 0,102424      | 1,000000      | 1,000000       | 0,009909       | 0,009364       | 1,000000       | 0,032517       | 0,875208       |
| 3  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,922342       | 1,000000       | 1,000000       |
| 4  | 0,715360      | 1,000000      | 1,000000       | 0,086757       | 0,082378       | 1,000000       | 0,279015       | 1,000000       |
| 5  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 6  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7  | 1,000000      | 1,000000      | 0,064641       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000276       | 1,000000       | 1,000000       |
| 8  |               | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,025968       | 1,000000       | 1,000000       |
| 9  | 1,000000      |               | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,918461       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10   | 1,000000      | 1,000000      |                | 0,409228       | 0,391318       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 11   | 1,000000      | 1,000000      | 0,409228       |                | 1,000000       | 0,002566       | 1,000000       | 1,000000       |
| 12   | 1,000000      | 1,000000      | 0,391318       | 1,000000       |                | 0,002427       | 1,000000       | 1,000000       |
| 13   | 0,025968      | 0,918461      | 1,000000       | 0,002566       | 0,002427       |                | 0,008119       | 0,256570       |
| 14   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,008119       |                | 1,000000       |
| 15   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,256570       | 1,000000       |                |
| 16   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,017976       | 1,000000       | 1,000000       |
| 17   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,199533       | 1,000000       | 1,000000       |
| 18   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,081797       | 1,000000       | 1,000000       |
| 19   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 0,450029       | 0,428391       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |

| Bonferroni test; variable C-17 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 3,2497, df = 72,000                                  |                |                |                |                |
| Cell No.   | {16}<br>3,0610 | {17}<br>1,3435 | {18}<br>1,8336 | {19}<br>-,3773 |
| 1  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 2  | 0,064952       | 0,788871       | 0,319535       | 1,000000       |
| 3  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 4  | 0,369706       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 5  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 6  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,058284       |
| 8  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 9  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 11   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,450029       |
| 12   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,428391       |
| 13   | 0,017976       | 0,199533       | 0,081797       | 1,000000       |
| 14   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 15   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 16   |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 17   | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       |
| 18   | 1,000000       | 1,000000       |                | 1,000000       |
| 19   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-18 (sectio Teucroides final 12.2010) |                |               |               |               |               |               |               |               |
|--|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                 |                |               |               |               |               |               |               |               |
| Error: Between MS = 2,7677, df = 72,000                          |                |               |               |               |               |               |               |               |
| Cell No.   | Populatio<br>n | {1}<br>1,0478 | {2}<br>,57160 | {3}<br>-1,353 | {4}<br>-1,151 | {5}<br>-1,316 | {6}<br>-1,322 | {7}<br>-1,491 |
| 1  | 1              |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 2  | 2              | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 3  | 3              | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 4  | 4              | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 5  | 5              | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      |
| 6  | 7              | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      |
| 7  | 8              | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               |
| 8  | 9              | 0,390647      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 9  | 10             | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 10   | 11             | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 11   | 12             | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 12   | 13             | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 13   | tteuc          | 1,000000      | 1,000000      | 0,038460      | 0,070664      | 0,043115      | 0,081944      | 0,025171      |
| 14   | Ttc            | 1,000000      | 1,000000      | 0,003584      | 0,007462      | 0,004113      | 0,011090      | 0,002155      |
| 15   | tlts           | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 16   | thper          | 0,638967      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 17   | ttle           | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 18   | Thhart         | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 19   | Thmac          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |

| Bonferroni test; variable C-18 (sectio Teucroides final 12.2010) |               |               |                |                |                |                |                |                |
|--|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                 |               |               |                |                |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 2,7677, df = 72,000                          |               |               |                |                |                |                |                |                |
| Cell No.   | {8}<br>-2,281 | {9}<br>-1,282 | {10}<br>-,7367 | {11}<br>-,2434 | {12}<br>-,5346 | {13}<br>2,9825 | {14}<br>3,2340 | {15}<br>,33633 |
| 1  | 0,390647      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 2  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 3  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,038460       | 0,003584       | 1,000000       |
| 4  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,070664       | 0,007462       | 1,000000       |
| 5  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,043115       | 0,004113       | 1,000000       |
| 6  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,081944       | 0,011090       | 1,000000       |
| 7  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,025171       | 0,002155       | 1,000000       |
| 8  |               | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,001960       | 0,000104       | 1,000000       |
| 9  | 1,000000      |               | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,047784       | 0,004654       | 1,000000       |
| 10   | 1,000000      | 1,000000      |                | 1,000000       | 1,000000       | 0,392666       | 0,072140       | 1,000000       |
| 11   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       |                | 1,000000       | 0,868552       | 0,159952       | 1,000000       |
| 12   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       |                | 0,404796       | 0,062472       | 1,000000       |
| 13   | 0,001960      | 0,047784      | 0,392666       | 0,868552       | 0,404796       |                | 1,000000       | 1,000000       |
| 14   | 0,000104      | 0,004654      | 0,072140       | 0,159952       | 0,062472       | 1,000000       |                | 1,000000       |
| 15   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |                |
| 16   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,006559       | 0,000795       | 1,000000       |
| 17   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,015725       | 0,000998       | 1,000000       |
| 18   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,520814       | 0,085139       | 1,000000       |
| 19   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,246226       | 1,000000       |

| Bonferroni test; variable C-18 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,7677, df = 72,000                                 |          |          |          |          |
| Cell No.  | {16}     | {17}     | {18}     | {19}     |
|   | -2,594   | -1,467   | -,4402   | ,05050   |
| 1   | 0,638967 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 8   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | 0,006559 | 0,015725 | 0,520814 | 1,000000 |
| 14  | 0,000795 | 0,000998 | 0,085139 | 0,246226 |
| 15  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 16  |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17  | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 18  | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 19  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |

| Bonferroni test; variable C-20 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |          |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,7084, df = 72,000                                  |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      |
|  | n          | -2,332   | ,87040   | -2,413   | ,33620   | -,7328   | 1,6925   | -,2440   |
| 1  | 1          |          | 0,505341 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,085547 | 1,000000 |
| 2  | 2          | 0,505341 |          | 0,400873 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3  | 3          | 1,000000 | 0,400873 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,067203 | 1,000000 |
| 4  | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 7          | 0,085547 | 1,000000 | 0,067203 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 7  | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 8  | 9          | 1,000000 | 0,585113 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,099717 | 1,000000 |
| 9  | 10         | 0,940092 | 1,000000 | 0,753355 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,271978 | 1,000000 |
| 11   | 12         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,708220 | 1,000000 |
| 12   | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | tteuc      | 0,001249 | 1,000000 | 0,000945 | 1,000000 | 0,196548 | 1,000000 | 0,745627 |
| 14   | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,205240 | 1,000000 |
| 15   | tlts       | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 16   | thper      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17   | ttle       | 1,000000 | 0,339702 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,053988 | 1,000000 |
| 18   | Thhart     | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 19   | Thmac      | 0,000776 | 1,000000 | 0,000568 | 1,000000 | 0,216950 | 1,000000 | 0,934991 |

| Bonferroni test; variable C-20 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 2,7084, df = 72,000                                  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.   | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|  | -2,281   | ,64720   | -2,127   | -1,577   | -,5346   | 3,0060   | -1,890   | -,8327   |
| 1  | 1,000000 | 0,940092 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,001249 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2  | 0,585113 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3  | 1,000000 | 0,753355 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000945 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,196548 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6  | 0,099717 | 1,000000 | 0,271978 | 0,708220 | 1,000000 | 1,000000 | 0,205240 | 1,000000 |
| 7  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,745627 | 1,000000 | 1,000000 |
| 8  |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,001491 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9  | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10   | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,006047 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,015299 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,342200 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13   | 0,001491 | 1,000000 | 0,006047 | 0,015299 | 0,342200 |          | 0,002919 | 0,541077 |
| 14   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,002919 |          | 1,000000 |
| 15   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,541077 | 1,000000 |          |
| 16   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,060812 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17   | 1,000000 | 0,660993 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,000614 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,338827 | 1,000000 | 1,000000 |
| 19   | 0,000947 | 1,000000 | 0,005061 | 0,012779 | 0,399112 | 1,000000 | 0,001810 | 0,713927 |

| Bonferroni test; variable C-20 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 2,7084, df = 72,000                                  |                |                |                |                |
| Cell No.   | {16}<br>-1,706 | {17}<br>-2,328 | {18}<br>-,5382 | {19}<br>2,6107 |
| 1  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000776       |
| 2  | 1,000000       | 0,339702       | 1,000000       | 1,000000       |
| 3  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000568       |
| 4  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 5  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,216950       |
| 6  | 1,000000       | 0,053988       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,934991       |
| 8  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000947       |
| 9  | 1,000000       | 0,660993       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,005061       |
| 11   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,012779       |
| 12   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,399112       |
| 13   | 0,060812       | 0,000614       | 0,338827       | 1,000000       |
| 14   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,001810       |
| 15   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,713927       |
| 16   |                | 1,000000       | 1,000000       | 0,069300       |
| 17   | 1,000000       |                | 1,000000       | 0,000310       |
| 18   | 1,000000       | 1,000000       |                | 0,394798       |
| 19   | 0,069300       | 0,000310       | 0,394798       |                |

| Bonferroni test; variable C-22 (sectio Teucroiodes final 12.2010) |                |               |               |               |               |               |               |               |
|---|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                  |                |               |               |               |               |               |               |               |
| Error: Between MS = 1,0177, df = 72,000                           |                |               |               |               |               |               |               |               |
| Cell No.  | Populatio<br>n | {1}<br>-1,479 | {2}<br>-2,712 | {3}<br>-2,413 | {4}<br>-2,305 | {5}<br>-,7498 | {6}<br>-1,248 | {7}<br>-1,467 |
| 1   | 1              |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 2   | 2              | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 0,507871      | 1,000000      | 1,000000      |
| 3   | 3              | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 4   | 4              | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 5   | 5              | 1,000000      | 0,507871      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      | 1,000000      |
| 6   | 7              | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               | 1,000000      |
| 7   | 8              | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |               |
| 8   | 9              | 1,000000      | 0,003009      | 0,016343      | 0,029495      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 9   | 10             | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 10  | 11             | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 11  | 12             | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 12  | 13             | 1,000000      | 0,181067      | 0,744528      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 13  | tteuc          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 14  | Ttc            | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 0,298405      | 1,000000      | 1,000000      |
| 15  | tlts           | 1,000000      | 0,034314      | 0,131568      | 0,209707      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 16  | thper          | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 17  | ttle           | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 18  | Thhart         | 1,000000      | 0,112874      | 0,483017      | 0,792965      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |
| 19  | Thmac          | 1,000000      | 0,004025      | 0,023139      | 0,042507      | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000      |

| Bonferroni test; variable C-22 (sectio Teucroiodes final 12.2010) |               |               |                |                |                |                |                |                |
|---|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests                                  |               |               |                |                |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 1,0177, df = 72,000                           |               |               |                |                |                |                |                |                |
| Cell No.  | {8}<br>,22360 | {9}<br>-1,282 | {10}<br>-2,224 | {11}<br>-1,246 | {12}<br>-,5346 | {13}<br>-2,592 | {14}<br>-2,736 | {15}<br>,17500 |
| 1   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 2   | 0,003009      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 0,181067       | 1,000000       | 1,000000       | 0,034314       |
| 3   | 0,016343      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 0,744528       | 1,000000       | 1,000000       | 0,131568       |
| 4   | 0,029495      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,209707       |
| 5   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,298405       | 1,000000       |
| 6   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7   | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 8   |               | 1,000000      | 0,094055       | 1,000000       | 1,000000       | 0,014835       | 0,001203       | 1,000000       |
| 9   | 1,000000      |               | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10  | 0,094055      | 1,000000      |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,453415       |
| 11  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 12  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       |                | 0,564042       | 0,097971       | 1,000000       |
| 13  | 0,014835      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 0,564042       |                | 1,000000       | 0,102337       |
| 14  | 0,001203      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 0,097971       | 1,000000       |                | 0,019569       |
| 15  | 1,000000      | 1,000000      | 0,453415       | 1,000000       | 1,000000       | 0,102337       | 0,019569       |                |
| 16  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 17  | 0,013981      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 0,763065       | 1,000000       | 1,000000       | 0,133363       |
| 18  | 1,000000      | 1,000000      | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,372230       | 0,058860       | 1,000000       |
| 19  | 1,000000      | 1,000000      | 0,140371       | 1,000000       | 1,000000       | 0,021253       | 0,001513       | 1,000000       |



| Bonferroni test; variable C-22 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |                |                |                |                |
| Error: Between MS = 1,0177, df = 72,000                                 |                |                |                |                |
| Cell No.  | {16}<br>-1,706 | {17}<br>-2,328 | {18}<br>-,4402 | {19}<br>,05050 |
| 1   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 2   | 1,000000       | 1,000000       | 0,112874       | 0,004025       |
| 3   | 1,000000       | 1,000000       | 0,483017       | 0,023139       |
| 4   | 1,000000       | 1,000000       | 0,792965       | 0,042507       |
| 5   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 6   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 7   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 8   | 1,000000       | 0,013981       | 1,000000       | 1,000000       |
| 9   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 10  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,140371       |
| 11  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 12  | 1,000000       | 0,763065       | 1,000000       | 1,000000       |
| 13  | 1,000000       | 1,000000       | 0,372230       | 0,021253       |
| 14  | 1,000000       | 1,000000       | 0,058860       | 0,001513       |
| 15  | 1,000000       | 0,133363       | 1,000000       | 1,000000       |
| 16  |                | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       |
| 17  | 1,000000       |                | 0,485851       | 0,019405       |
| 18  | 1,000000       | 0,485851       |                | 1,000000       |
| 19  | 1,000000       | 0,019405       | 1,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-23 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = ,27590, df = 72,000                                 |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      |
|   | n          | -,0118   | ,28320   | ,70580   | ,32400   | -,2140   | -,6412   | ,26540   |
| 1   | 1          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 3          | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,047473 | 1,000000 |
| 4   | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 0,047473 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 7   | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 8   | 9          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 12         | 1,000000 | 1,000000 | 0,022387 | 0,861616 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 0,063971 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 14  | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 15  | tlts       | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 16  | thper      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17  | ttle       | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,336998 | 0,009927 | 1,000000 |
| 18  | Thhart     | 1,000000 | 1,000000 | 0,161088 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 19  | Thmac      | 0,000000 | 0,000001 | 0,000130 | 0,000001 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 |

| Bonferroni test; variable C-23 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = ,27590, df = 72,000                                 |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|   | ,17940   | -,2000   | ,11650   | -,6372   | -,5346   | ,23525   | ,30700   | ,17500   |
| 1   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,022387 | 0,063971 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,861616 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 8   |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,694292 | 1,000000 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 14  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,694292 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 15  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 16  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 17  | 1,000000 | 0,385030 | 1,000000 | 0,003734 | 0,012002 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 19  | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000000 | 0,000002 | 0,000000 | 0,000009 |

| Bonferroni test; variable C-23 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |                |                |                |                |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |                |                |                |                |
| Error: Between MS = ,27590, df = 72,000                                  |                |                |                |                |
| Cell No.   | {16}<br>,43267 | {17}<br>,80767 | {18}<br>-,4402 | {19}<br>2,4290 |
| 1  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 2  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000001       |
| 3  | 1,000000       | 1,000000       | 0,161088       | 0,000130       |
| 4  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000001       |
| 5  | 1,000000       | 0,336998       | 1,000000       | 0,000000       |
| 6  | 1,000000       | 0,009927       | 1,000000       | 0,000000       |
| 7  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 8  | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 9  | 1,000000       | 0,385030       | 1,000000       | 0,000000       |
| 10   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 11   | 1,000000       | 0,003734       | 1,000000       | 0,000000       |
| 12   | 1,000000       | 0,012002       | 1,000000       | 0,000000       |
| 13   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000002       |
| 14   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000000       |
| 15   | 1,000000       | 1,000000       | 1,000000       | 0,000009       |
| 16   |                | 1,000000       | 1,000000       | 0,000154       |
| 17   | 1,000000       |                | 0,033772       | 0,000173       |
| 18   | 1,000000       | 0,033772       |                | 0,000000       |
| 19   | 0,000154       | 0,000173       | 0,000000       |                |

| Bonferroni test; variable C-25 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |            |          |          |          |          |          |          |          |
|---|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,6712, df = 72,000                                 |            |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | Population | {1}      | {2}      | {3}      | {4}      | {5}      | {6}      | {7}      |
|   | n          | -1,194   | -2,154   | -1,809   | -1,720   | -1,378   | -,5960   | -1,548   |
| 1   | 1          |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 2   | 2          | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 3   | 3          | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 4   | 4          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 5   | 5          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 |
| 6   | 7          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 |
| 7   | 8          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          |
| 8   | 9          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   | 10         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10  | 11         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 11  | 12         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 12  | 13         | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 13  | tteuc      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 14  | Ttc        | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 15  | ttts       | 0,135415 | 0,004051 | 0,015118 | 0,021001 | 0,071951 | 1,000000 | 0,039324 |
| 16  | thper      | 0,003584 | 0,000071 | 0,000301 | 0,000434 | 0,001738 | 0,060944 | 0,000877 |
| 17  | ttle       | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 18  | Thhart     | 0,043945 | 0,000618 | 0,003051 | 0,004549 | 0,020344 | 0,762501 | 0,009753 |
| 19  | Thmac      | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |

| Bonferroni test; variable C-25 (sectio <i>Teucroides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests  |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,6712, df = 72,000                                 |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cell No.  | {8}      | {9}      | {10}     | {11}     | {12}     | {13}     | {14}     | {15}     |
|   | -,4034   | -1,282   | -1,356   | -,7034   | -1,888   | -1,803   | -1,328   | 2,1140   |
| 1   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,135415 |
| 2   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,004051 |
| 3   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,015118 |
| 4   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,021001 |
| 5   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,071951 |
| 6   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 7   | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,039324 |
| 8   |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 9   | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,100361 |
| 10  | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,130896 |
| 11  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,663500 |
| 12  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 1,000000 | 0,011206 |
| 13  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 1,000000 | 0,029036 |
| 14  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |          | 0,057654 |
| 15  | 1,000000 | 0,100361 | 0,130896 | 0,663500 | 0,011206 | 0,029036 | 0,057654 |          |
| 16  | 0,067835 | 0,002541 | 0,004083 | 0,023077 | 0,000216 | 0,000745 | 0,001186 | 1,000000 |
| 17  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,009534 |
| 18  | 0,898499 | 0,030510 | 0,049130 | 0,304349 | 0,002121 | 0,008154 | 0,013480 | 1,000000 |
| 19  | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 0,007083 |

| Bonferroni test; variable C-25 (sectio <i>Teucrioides</i> final 12.2010) |          |          |          |          |
|--|----------|----------|----------|----------|
| Probabilities for Post Hoc Tests   |          |          |          |          |
| Error: Between MS = 1,6712, df = 72,000                                  |          |          |          |          |
| Cell No.   | {16}     | {17}     | {18}     | {19}     |
|  | 3,1050   | -1,803   | 1,9502   | -1,878   |
| 1  | 0,003584 | 1,000000 | 0,043945 | 1,000000 |
| 2  | 0,000071 | 1,000000 | 0,000618 | 1,000000 |
| 3  | 0,000301 | 1,000000 | 0,003051 | 1,000000 |
| 4  | 0,000434 | 1,000000 | 0,004549 | 1,000000 |
| 5  | 0,001738 | 1,000000 | 0,020344 | 1,000000 |
| 6  | 0,060944 | 1,000000 | 0,762501 | 1,000000 |
| 7  | 0,000877 | 1,000000 | 0,009753 | 1,000000 |
| 8  | 0,067835 | 1,000000 | 0,898499 | 1,000000 |
| 9  | 0,002541 | 1,000000 | 0,030510 | 1,000000 |
| 10   | 0,004083 | 1,000000 | 0,049130 | 1,000000 |
| 11   | 0,023077 | 1,000000 | 0,304349 | 1,000000 |
| 12   | 0,000216 | 1,000000 | 0,002121 | 1,000000 |
| 13   | 0,000745 | 1,000000 | 0,008154 | 1,000000 |
| 14   | 0,001186 | 1,000000 | 0,013480 | 1,000000 |
| 15   | 1,000000 | 0,009534 | 1,000000 | 0,007083 |
| 16   |          | 0,000158 | 1,000000 | 0,000114 |
| 17   | 0,000158 |          | 0,001461 | 1,000000 |
| 18   | 1,000000 | 0,001461 |          | 0,001013 |
| 19   | 0,000114 | 1,000000 | 0,001013 |          |



