



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΓΕΝΙΚΟΥ
ΤΜΗΜΑΤΟΣ
ΘΕΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗΝ ΓΕΩΠΟΝΙΑ
ΚΛΑΔΟΣ ΙΙΙ : ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Θέμα: Γεωγραφική και βοτανική ταξινόμηση ειδών Σιδερίτη (*Sideritis spp*) αυτοφυόμενων στην Ελλάδα, με χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας συνδυασμένης με χημειομετρικές μεθόδους



Καραχασάνη Αρχοντία

Επιβλέπων Καθηγητής:

Παππάς, Χρήστος

Επικ. Καθηγητής Γ.Π.Α.

Οκτώβριος 2014

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Θέμα: Γεωγραφική και βοτανική ταξινόμηση ειδών Σιδερίτη (*Sideritis spp*) αυτοφυόμενων στην Ελλάδα, με χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας συνδυασμένης με χημειομετρικές μεθόδους

Καραχασάνη Αρχοντία

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επιβλέπων:

Χρήστος Παππάς, Επίκουρος Καθηγητής Γ.Π.Α.

Μέλη:

Κυμπάρης Αθανάσιος, Επίκουρος Καθηγητής Δ.Π.Θ.

Μόσχος Πολυσιού, Καθηγητής Γ.Π.Α.

Ευχαριστίες

Με αφορμή την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες στον κ. Χρήστο Παππά, Επίκουρο Καθηγητή του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών και επιβλέποντα της μεταπτυχιακής αυτής διατριβής για την εποικοδομητική καθοδήγηση και την άριστη συνεργασία που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της μελέτης αλλά και για την γενικότερη συμβολή του στις μεταπτυχιακές μου σπουδές.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω, στον κ. Κοράκη Γεώργιο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Δασολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης του οποίου η συμβολή ήταν καθοριστική για να διεξαχθεί αυτή η μελέτη.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή και Διευθυντή του Εργαστηρίου Χημείας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Μόσχο Πολυσίου και τον κ. Κυμπάρη Αθανάσιο, Επίκουρος Καθηγητή του Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή και για το χρόνο που διέθεσαν στην αξιολόγηση και διόρθωση της διπλωματικής μου εργασίας. Τον κ. Μόσχο Πολυσίου ευχαριστώ επίσης για τη διάθεση του εργαστηριακού χώρου και εξοπλισμού.

Ευχαριστώ ακόμα, τους Καθηγητές του Μεταπτυχιακού Προγράμματος του Κλάδου, III και το προσωπικό του Εργαστηρίου Χημείας, για την προσφορά τους, την ευγένειά τους και την προθυμία τους να βοηθήσουν, όποτε παρουσιαζόταν ανάγκη.

Περίληψη

Το φυτό του γένους *Sideritis* γνωστό και ως «τσάι του βουνού» χρησιμοποιείται από αρχαιοτάτων χρόνων εξαιτίας των ευεργετικών και φαρμακολογικών ιδιοτήτων του με βάση τη λαϊκή φαρμακολογία, με κύρια χρήση του όπως υποδηλώνει και το ονομά του ως αφέψημα.

Κατά τη διάρκεια της ιστορικής εξέλιξης, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την ταξινόμηση του γένους *Sideritis*. Ο βαθμός πολυμορφισμού, η παρουσία της διακύμανσης οικοτύπου και ο συχνός υβριδισμός μεταξύ των ειδών, καθιστά δύσκολη την ταξινόμηση του γένους. Η κατάταξη του μέχρι στιγμής βασίζεται στα μορφολογικά, κυτταρολογικά, παλυνολογικά, γενετικά και χημικά χαρακτηριστικά του.

Το αυξημένο καταναλωτικό ενδιαφέρον στην αναζήτηση τροφίμων με πιστοποίηση-επιβεβαίωση της γεωγραφικής καταγωγής, έχει οδηγήσει την επιστημονική κοινότητα στην ανάγκη της γεωγραφικής ταυτοποίησης με γρήγορους, εύκολους και αξιόπιστους εργαστηριακούς μεθόδους που θα δώσουν απάντηση σε αυτό το ζητούμενο. Σκοπός λοιπόν της συγκεκριμένης μελέτης είναι η γεωγραφική και βοτανική ταξινόμηση του γένους με τη μέθοδο FT-IR σε συνδιασμό με χημειομετρικές μεθόδους.

Για το σκοπό αυτό καταγράφηκαν με την τεχνική DRIFTS τα φάσματα των άνθεων, φύλλων/βρακτίων και στελεχών. Τα φάσματα αυτά λειάνθηκαν και διορθώθηκε η βασική τους γραμμή. Στη συνέχεια κανονικοποιήθηκαν ή επεξεργάστηκαν με τον αλγόριθμο Kubelka-Munk. Η διαχωριστική ανάλυση έγινε με χρήση του στατιστικού λογισμικού TQ Analyst.

Πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα διαχωριστικής ανάλυσης, ένα για τη βοτανική ταξινόμηση του είδους/υποείδους και ένα για τη γεωγραφική τους ταξινόμηση. Κατά την βοτανική ταξινόμηση το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης για τις τρεις μεθόδους (εξομαλυνθέντα, Kubelka-Munk και κανονικοποιημένα φάσματα) ήταν παρόμοιο. Όσον αφορά τα μέρη του φυτικού υλικού τα στελέχη βρέθηκαν καταλληλότερα για τη βοτανική διαχωριστική ανάλυση. Κατά τη γεωγραφική ταξινόμηση οι μέθοδοι Kubelka-Munk και κανονικοποίησης παρουσίασαν υψηλότερα ποσοστά επιτυχούς ταξινόμησης από τα εξομαλυνθέντα, ενώ τα μέρη του φυτικού υλικού είχαν παρόμοια αποτελέσματα με τα φύλλα/βράκτια να παρουσιάζουν ένα σχετικό προβάδισμα. Η διαχωριστική ανάλυση της βοτανικής ταξινόμησης παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα από ότι της γεωγραφικής

ταξινόμησης, παρόλα αυτά και στις δύο ταξινομήσεις το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης κυμαινόταν γύρω στο 93 με 96 % καθιστώντας τη μέθοδο κατάλληλη για τη βοτανική και γεωγραφική ταξινόμηση του γένους.

Εργαστήριο Χημείας του Γ.Π.Α

Οκτώβριος 2014



Λέξεις κλειδιά : Σιδερίτης • Sideritis • Γεωγραφική Ταμινόμηση • Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier • Μέθοδο Drift • Discriminant Analysis

Abstract

The plant of *Sideritis* known as "mountain tea", is used since the ancient times because of its health promoting and pharmacological properties, according to the folk medicine. The main use of *Sideritis* is as a decoction, as its name indicates.

During the historical evolution, there have been many attempts to classify the genus *Sideritis*. The degree of polymorphism, the presence of the variance ecotype and frequent hybridization between species, makes difficult the classification of the genus. The classification so far based on the morphological, cytological, palynology, genetic and chemical characteristics.

The increased consumer interest about the food certification and the confirmation of geographical origin of products has led the scientific community in investigating of methods that could provide the geographical identification of a product with fast, easy and reliable laboratory methods. The aim of this study is the geographical and botanical classification of the genus *Sidertis* in Greece with the FT-IR method coupled with chemometrics methods.

The technique recorded DRIFTS spectra flowers, leaves/ bracts and stems. These spectra were smoothed and corrected their baseline. Then normalized or were treated with the algorithm Kubelka-Munk. The discriminant analysis was performed using the Statistical software of TQ Analyst.

The experiment was taken place with two kind of discriminant analysis, one of botanical classification and one of geographical. As concerns the discriminant analysis of botanical classification, the three methods (smoothed, Kubelka-Munk, normalized) occurred the same results, but the stems showed higher percentage of successful classification than the other two plant materials (flowers and leaves/bracts). At the geographical classification of species/subspecies, the methods of Kubelka-Munk and normalization showed higher percentage of successful classification than the smoothed. The parts of plant material (flowers, leaves/bracts and stems) had almost the same percentage of successful classification, with the leaves/bracts to be more adequate. The discriminant analysis of botanical classification showed better results than in the geographical classification. However in both classifications the percentage of a successful

classification was around 93 to 96 % , making the method suitable for the botanical and geographical classification of the genus.

Laboratory of Chemistry of A.U.A

October 2014



Keywords: Sideritis • Geographical Classification • Fourier Transform Infra Red Spectroscopy • Drift Method • Discriminant Analysis

Πίνακας Περιεχομένων

<i>Ευχαριστίες</i>	i
Περίληψη	ii
Abstract	iv
1. Γένος <i>Sideritis</i>	1
1.1 Γεωγραφική ταξινόμηση	1
1.2 Ιστορική αναδρομή	2
1.3 Ταξινόμηση-περιγραφή του γένους <i>Sideritis</i>	3
1.3 Το γένος <i>Sideritis</i> στην Ελλάδα.....	6
1.4 Χρήσεις και σημασία του	7
1.5 Χημική σύσταση του <i>Sideritis</i>	8
1.5.1 Πρωτογενείς μεταβολίτες.....	8
1.5.2 Δευτερογενείς μεταβολίτες	9
2. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία και Χημειομετρία	14
2.1 Εισαγωγή	14
2.2 Βασικές αρχές.....	14
2.3 Φασματοφωτοσκοπία FT-IR	16
(Fourier Transform Infrared spectroscopy)	16
2.3.1 Μετασχηματισμός Fourier	16
2.4 Οργανολογία φασματοφωτόμετρου FT-IR.....	17
2.5 Πλεονεκτήματα της FT-IR.....	18
2.6 Εφαρμογές του φασματοφωτόμετρου FT-IR στον χώρο της.....	19
βιομηχανίας.....	19
2.7 Φασματοσκοπία FT-IR με την τεχνική της διάχυτης ανάκλασης	19
(Diffuse Reflectance Fourier Transformed Infrared Spectroscopy –	
DRIFTS)	19
2.8 Θεωρία Kubelka-Munk.....	21
2.7 Χημειομετρία	22
2.9 FT-IR και προσδιορισμός γεωγραφικής προέλευσης.....	23
3.Υλικά και μέθοδοι	26
3.1 Φυτικό υλικό-προετοιμασία δείγματος.....	26
3.2 Μελέτη φυτικού υλικού με τεχνική FT-IR.....	28

3.2.1. Καταγραφή φασμάτων	29
3.2.2. Επεξεργασία φασμάτων	29
3.3 Στατιστική ανάλυση	29
3.4 Ανάλυση κύριων συνιστωσών	32
(PCA-Principal Component Analysis)	32
3.5 Απόσταση Mahalanobis.....	33
4. Αποτελέσματα και Συζήτηση	34
4.1 Φάσματα FT-IR.	34
4.2 Στατιστική επεξεργασία των φασμάτων FT-IR.....	38
4.2.1 Διαχωριστική ανάλυση με βάση τη βοτανική ταξινόμηση του γένους <i>Sideritis</i>	38
4.2.2 Διαχωριστική ανάλυση με βάση τη γεωγραφική ταξινόμηση του γένους <i>Sideritis</i>	70
5. Συμπεράσματα	96
6. Βιβλιογραφία	98
7.Παράρτημα	103
Κανονικοποιημένα Φάσματα Απορρόφησης του γένους <i>Sideritis</i>	103

Κατάλογος Πινάκων

Αριθμός πίνακα	Τίτλος Πίνακα	Σελίδα
1.1	Ταξινόμηση κατά Fraga (2012) και Fraga et al. (2009) στις γεωγραφικές περιοχές της Μεσογείου και της Μακαρονησίας με βάση την περιεκτικότητα τους σε διτερπένια και τριτερπένια	5
1.2	Διατροφική αξία % (w/w) εμπορικού σκευάσματος Sideritis	9
2.1	Πλεονεκτήματα IR (Smith 2011)	18
3.1	Περιοχές συλλογής και βοτανική ταξινόμηση φυτικού υλικού	26-7
4.1	Οι αποδόσεις των φασμάτων απορρόφησης FT-IR της γεωγραφικής περιοχής της Σαμοθράκης	37
4.2- 4.18	Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης	41-2,45-6,48-9,52-3,55-6,59-60,62-3,65-6,68-9,72,74-5,77-8,80-1,83,85-6,88-9,91,94

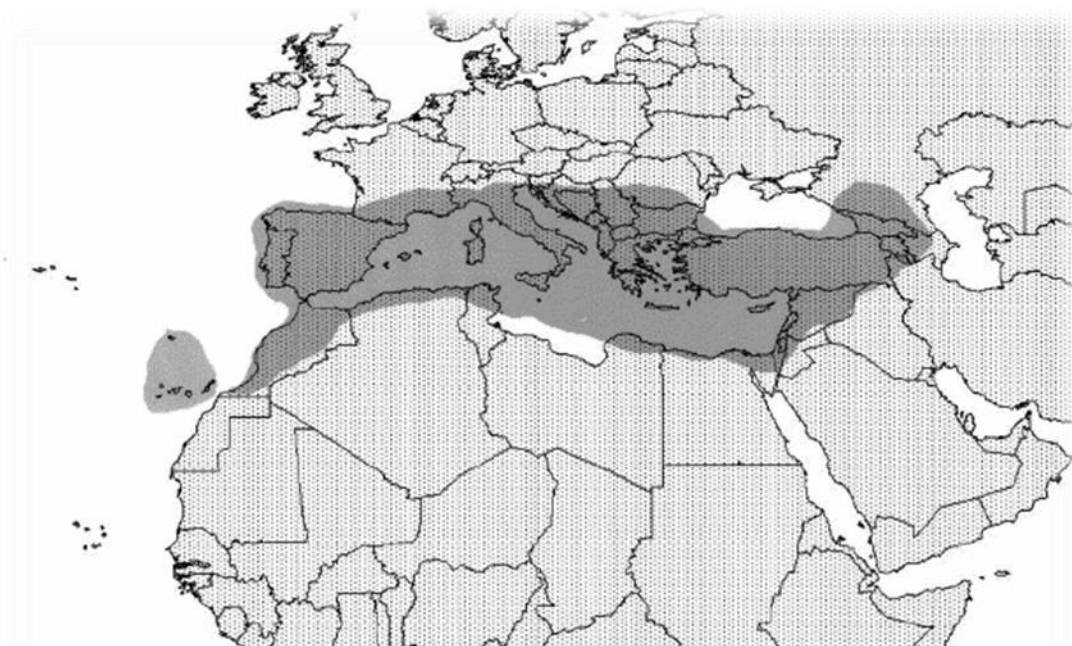
Κατάλογος Συντμήσεων

Σύντμηση	Αγγλική ονομασία	Ελληνική ονομασία
FT - IR	Fourier Transform Infra Red spectroscopy	Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier
RSN	Signal –to-noise ratio	Λόγος σήματος προς θόρυβο
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infra Red Fourier Transform Spectroscopy	Φασματοσκοπία υπερύθρου Διάχυτης Ανάκλασης με μετασχηματισμό Fourier
PCA	Principal components Analysis	Κύριες συνιστώσες ανάλυσης
PC	Pricipal components	Κύριες συνιστώσες
PCS	Principal components Spectrum	Φάσμα κύριων συνιστωσών

1. Γένος *Sideritis*

1.1 Γεωγραφική ταξινόμηση

Το γένος *Sideritis* ανήκει στην *Lamiaceae*, περιλαμβάνει πάνω από 150 είδη που διανέμονται σε εύκρατες και τροπικές περιοχές του Βόρειου ημισφαιρίου, από Μπαχάμες προς τη Δυτική Κίνα και από τη Γερμανία στο Μαρόκο. Τα περισσότερα είδη βρίσκονται κυρίως στην περιοχή της Μεσογείου, από τις Καναρίους Νήσους και τη Μαδέρα έως τον Καύκασο. Η Ισπανία και Τουρκία διαθέτουν το μεγαλύτερο αριθμό των διαφορετικών ειδών. Στην Ισπανία, τα περισσότερα από αυτά τα είδη κατανέμονται στο νοτιοανατολικό τμήμα της Ιβηρικής Χερσονήσου και των Καναρίων Νήσων, ενώ στην Τουρκία εντοπίζονται κυρίως στις περιοχές του Μαρμαρά και του Αιγαίου. (Gonzalez-Burgos et al.2011)



Εικόνα 1.1 Σκιογραφημένη περιοχή Μεσογείου και Κανάριων νήσων, όπου απαντάται το φυτό Σιδερίτης

Επιπλέον, είναι σημαντικό να επισημάνουμε ότι το γένος *Sideritis* περιέχει ένα μεγάλο αριθμό ενδημικών ειδών: 46 είδη, 12 υποείδη και δύο ποικιλίες αναπτύσσονται στην Τουρκία, 36 είδη, 10 υποείδη και δύο ποικιλίες των οποίων είναι ενδημικά (ποσοστό ενδημισμού 77%). 25 είδη *Sideritis* αναπτύσσονται στο Μαρόκο, 16 των οποίων είναι ενδημικά (Ghoumari et al., 2005). Στην Ιβηρική Χερσόνησο και στις Βαlearίδες Νήσους

εντοπίζονται 49 είδη του *Sideritis*, 36 από τα οποία είναι ενδημικά. Τέλος στις Κανάριους Νήσους, αυτό γένος αντιπροσωπεύεται από 19 ενδημικά είδη (Fraga et al., 2009)

1.2 Ιστορική αναδρομή

Το επιστημονικό του όνομα *Sideritis* προέρχεται από την ελληνική λέξη σίδηρος και κατά μια εκδοχή δόθηκε στο φυτό, εξαιτίας της ικανότητάς του να θεραπεύει τις πληγές που προκαλούνται από σιδερένια αντικείμενα. Σύμφωνα με άλλη, επειδή αποτελεί φυσική πηγή σιδήρου, αφού στα ροφήματα που παρασκευάζονται από αυτό περιέχεται αρκετός σίδηρος. Μια τρίτη άποψη υποστηρίζει ότι η ονομασία του οφείλεται στο σχήμα των δοντιών του κάλυκα, που μοιάζουν με αιχμή λόγχης. Εκτός από την επούλωτική του ιδιότητα τα είδη του *Sideritis* έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για αιώνες λόγω των αντιφλεγμονωδών, αντιμικροβιακών και αντιελκογόνων ιδιοτήτων τους. Η εκτεταμένη και σημαντική χρήση του *Sideritis spp.* στη μεσογειακή παραδοσιακή ιατρική έχει αναφερθεί σε πολλές φαρμακευτικά εγχειρίδια. Από το Λινναίο (1753) περιγράφεται το *Sideritis L. canariensis*. Ο Font Quer αργότερα επισημάνει στο βιβλίο του "Μια αναθεώρηση του Διοσκουρίδη" την αξιοσημείωτη ευρεία χρήση του *Sideritis angustifolia* ως επούλωτικό κυρίως στον τομέα της κτηνιατρική στην Καταλονία κατά το πρώτο μισό του εικοστού αιώνα. (Gonzalez-Burgos et al., 2011)

Η βοτανική ταξινόμηση του γένους *Sideritis* στην Μακαρονησία είχε αποτελέσει αιτία διαμάχης. Οι Aiton (1789) και Poiret (1811) διατήρησαν το όνομα *Sideritis*, ενώ οι Webb και Berthelot (1845) πρότειναν τη δημιουργία ενός νέου γένους, *Leucophae*, που να συμπεριλαμβάνει το *Sideritis* τη Μακαρονησίας. Αργότερα, ορισμένοι συγγραφείς το ανάφεραν με το όνομα *Sideritis*, ενώ άλλοι προτιμούσαν το *Leucophae*. Ο Huynh το 1972, βάσει παλυνολογικών δεδομένων, χώρισε τελικά το *Sideritis* της Μακαρονησίας σε δύο ομάδες, *Empedocleopsis* και *Marrubiastrum*, και επαλήθευσε τις ήδη υπάρχουσες τέσσερις ομάδες του γένους *Sideritis* της Μεσογείου (*Hesiodia*, *Burgsdorffia*, *Empedoclea* και *Sideritis*). (Fraga 2012)

1.3 Ταξινόμηση-περιγραφή του γένους *Sideritis*

Τα είδη του γένους *Sideritis* είναι μονοετείς ή πολυετείς πόες, αποξυλωμένες ενίοτε στη βάση, χνουδωτές, που αναπτύσσονται μέχρι 40-50 cm και ανήκουν στα αρωματικά φυτά. Τα φύλλα του είναι συνήθως στενά, αντίθετα, επιμήκη - λογχοειδή, ακέραια ή πριονωτά, τα κατώτερα με μίσχο και τα ανώτερα άμισχα. Τα άνθη είναι ερμαφρόδιτα κίτρινα ή λευκά, μικρά, κατά σπονδύλους απομακρυσμένους ή πλησίον αλλήλους χωρίς βράκτια, σε ταξιανθία στάχυ. Ο κάλυκας είναι σωληνοειδής που καταλήγει σε δόντια και σκεπάζεται από μακρύ και



ТАБЛО 22. Фиг.1 — Жълта титлика (*Gentiana lutea*); фиг.2 — Пегниста титлика (*G. punctata*);
фиг.3 — Меленка (*Ceriathe minor*); фиг.4 — Срешинове (*Ajuga chamaerithys*); фиг.5 — Парни-
кан сая (*Sideritis scardica*).

Εικόνα 1.2 Βοτανικά χαρακτηριστικά του γένους *Sideritis*

πυκνό τρίχωμα. Η στεφάνη είναι κίτρινη, κιτρινόλευκη, λευκή ή ροδόχροη με δύο χείλη, από τα οποία το επάνω

αποτελείται από δύο συμφυή πέταλα και είναι δισχιδές και το κάτω καταλήγει σε τρεις λοβούς με το μεσαίο μεγαλύτερο. Έχει τέσσερις στήμονες, οι δύο μπροστινοί επιμηκέστεροι, το στύλο που καταλήγει σε δύο άνισα στίγματα και δίχωρη ωοθήκη που με ψευδή διαφράγματα γίνεται τετράχωρη (Γκόλιαρης, 1999). Τα είδη του γένους *Sideritis* αναπτύσσονται άριστα σε πλήρη ήλιο και είναι καλά προσαρμοσμένα σε συνθήκες ξηρασίας. Βρίσκονται σε βραχώδεις πλαγιές και λιβάδια, από λίγα μέτρα πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας μέχρι και περισσότερο από 3000 m, και απαιτούν μέτρια πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και ελαφρώς αλκαλικά εδάφη.

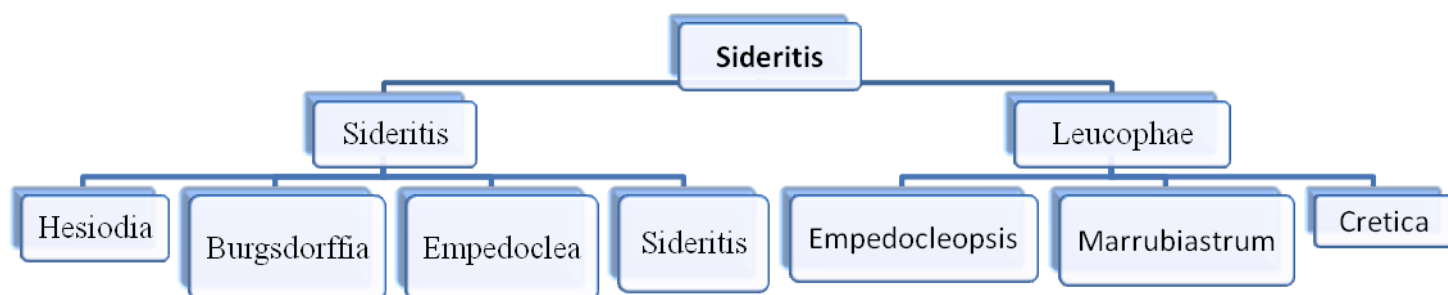
Κατά τη διάρκεια της ιστορικής εξέλιξης, έχουν γίνει, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, πολλές προσπάθειες για την ταξινόμηση του γένους *Sideritis*. Ο βαθμός πολυμορφισμού, η παρουσία της διακύμανσης οικοτύπου και ο συχνός υβριδισμός μεταξύ των ειδών, καθιστά ακόμη πιο δύσκολη την ταξινόμηση του γένους. Η κατάταξη του βασίζεται στα μορφολογικά, κυτταρολογικά, παλυνολογικά, γενετικά και χημικά χαρακτηριστικά του.

Το γένος *Sideritis* χαρακτηρίζεται όπως αναφέρθηκε από ισχυρές τάσεις υβριδισμού μεταξύ των ειδών. Αναφορικά ο *Sideritis rodriguezii* είναι των ειδών *Sideritis serrata* και *Sideritis bourgaeana*, ο *Sideritis laderoii* (υβρίδιο των *Sideritis hirsute* και *Sideritis lagascana*) και ο *Sideritis arizagae* (*Sideritis hyssopifolia* × *Sideritis incana*)

Ως αποτέλεσμα των υβριδισμών αυτών, η ταξινόμηση του γίνεται πιο δύσκολη. Τόσο η μελέτη κάποιων μορφολογικών χαρακτήρων όσο και η ανάλυση των δευτερογενών μεταβολιτών (διτερπενοειδή και φλαβονοειδή) που θεωρούνται ως χημοταξονομικοί δείκτες αυτού του γένους, φάνηκαν χρήσιμοι για τον αποσαφήνισμό των προβλημάτων στη συστηματική ταξινόμηση των ειδών *Sideritis*.

Η ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) για παράδειγμα δείχνει πως η περιεκτικότητα των άγλυκων φλαβονοειδών βοηθά στη διάκριση των διαφορών μεταξύ του *Sideritis scardica* και *Sideritis raeseri*. Οι 5,7-OH φλαβόνες, όπως η χρυσοεριόλη, είναι παρούσες στο *Sideritis scardica*, ενώ το *Sideritis raeseri* είναι πλούσιο σε 8-OH φλαβόνες, όπως υπολαετίνη ή 4-μεθυλοαιθέρας της ισοσκουτελαρεΐνης (Gonzalez-Burgos et al., 2011)

Οι Mendoza-Heuer (1977) διαίρεσαν το γένος αυτό σε δύο υπογένη, το *Sideritis* και το *Leucophae*. Το πρώτο αποτελείται από τέσσερις ομάδες το *Hesiodia*, το *Burgsdorffia*, το *Empedoclea* και το *Sideritis*, και αποτελείται από περίπου 125 είδη που διανέμονται σε όλη τη Βόρεια Αφρική, την Ιβηρική Χερσόνησο, τις χώρες της Μεσογείου και της Μέσης Ανατολής, ενώ το δεύτερο, αποτελείται από τρεις ομάδες το *Cretica*, το *Empedocleopsis* και το *Marrubiastrum*, που διανέμονται στη Μακαρονησία. (Fraga 2012)



Εικόνα 1.3 Ταξινόμηση του γένους *Sideritis* κατά Mendoza-Heuer (1977) (Fraga 2012)

Ο διαχωρισμός αυτός επιβεβαιώνεται από τις μελέτες των Fraga et al. 2009 και Fraga 2012 καθώς γίνεται μια προσπάθεια χημειοταξινόμησης του είδους στις γεωγραφικές περιοχές της Μακαρονησίας και της Μεσογείου αντίστοιχα. Στη γεωγραφική περιοχή της Μεσογείου ο Fraga (2012) χωρίζει το γένος του *Sideritis* σε τέσσερις ομάδες, ενώ στη περιοχή της Μακαρονησίας σε τρεις ομάδες με βάση τη περιεκτικότητά τους σε διτερπένια και τριτερπένια. Στον πίνακα 1.1 παρακάτω γίνεται μία προσπάθεια σύνοψης των αποτελεσμάτων των δύο μελετών .

Πίνακας 1.1: Ταξινόμηση κατά τους Fraga (2012) και Fraga et al.. (2009) στις γεωγραφικές περιοχές της Μεσογείου και της Μακαρονησίας με βάση την περιεκτικότητα τους σε διτερπένια και τριτερπένια

Γεωγραφική προέλευση	Ομάδα			
	1 ^η	2 ^η	3 ^η	4 ^η
Μεσόγειος (Fraga 2012)	τριτερπένια ή στερόλες Όχι διτερπένια	δικυκλικά διτερπένια του λαβδανίου ή του οξειδίου του λαβδανίου	τετρα-κυκλικά διτερπένια του ent-καουρενίου	-
Μακαρονησία (Fraga et al. 2009)	τριτερπένια Όχι διτερπένια	δικυκλικά διτερπένια άφθονες φλαβόνες Όχι τριτερπένια	τριτερπένια διτερπένια κυρίως τύπου καουρενίων και τραχυλοβενίων	<p>υποομάδα 1:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Παράγωγα των ent -16, 17 - διυδροξυ -15-μπεγερενίων • Παράγωγα των ent-16β,17- διυδροξυ-13-ατισενίων <p>• υποομάδα 2: Παράγωγα των ent-14α-υδροξυ-15-μπεγερενίων</p>

Οι μελέτες αυτές αλλά και προηγούμενες μελέτες φτάνουν στο συμπέρασμα, ότι οι ομάδες αυτές κατα Mendoza-Heuer (1977) εξελικτικά έχουν τη προκειμένη σειρά:

Μακαρονησία

Creticae<*Empedocleopsis*<*Marrubiastrum*

Μεσόγειος

Hesidia<*Burgsdorfia*<*Empedoclea*<*Sideritis*

Η εξελικτική αυτή σειρά ίσως δικαιολογεί την εμφάνιση πολυπλοκότερων δομών διτερπενίων σύμφωνα με τους Fraga et al. (2009), παρόλα αυτά απαιτούνται περισσότερες μελέτες για την επιβεβαίωση αυτού του συμπεράσματος.

1.3 Το γένος *Sideritis* στην Ελλάδα

Η Ελλάδα είναι ιδιαίτερα πλούσια σε ενδημικά είδη του φυτού και μάλιστα ποικίλλοντας κατά διαμερίσματα από τη Μακεδονία μέχρι την Κρήτη και σε υψόμετρο που κυμαίνεται από 500 έως 2.000 μέτρα. Τα φυτά ευδοκούν σε ξηρά πετρώδη, ασβεστολιθικά και γενικά υποβαθμισμένα εδάφη, σε διάφορες περιοχές της χώρας, όπως στην Ήπειρο, στη Μακεδονία, στην Κρήτη, στα Ιόνια νησιά, στη Μεσσηνία, στο Πήλιο και στην Εύβοια. Τα είδη που είναι γνωστά στη χώρα μας με το κοινό όνομα «τσάι του βουνού» ανήκουν στο γένος *Sideritis* L., Section *Empedoclia* (Raffin.) Bentham και παίρνουν το όνομά τους από την περιοχή που αυτοφύονται, όπως τσάι Κρήτης, Ολύμπου, τσάι Ταυγέτου ή Μαλεβού κ.α.

Αυτοφύεται σχεδόν αποκλειστικά στις ορεινές περιοχές της Ελλάδας και υπολογίζονται περίπου στα 183 τα καλλιεργούμενα είδη και 74 τα άγριας συγκομιδής, ενώ από αυτά τα 17 αποτελούν ενδημικά είδη, που εξαπλώνονται από τη Μακεδονία ως Κρήτη και τα Ιόνια Νησιά.

Τα πιο γνωστά από τα ενδημικά είδη του *Sideritis* είναι παρατίθενται παρακάτω: *Sideritis athoa* Pap. & Kokkini (τσάι βλάχικο), *Sideritis clandestina* Chaub & Bory (τσάι του Μαλεβού ή Ταυγέτου), *Sideritis scardica* Griseb. (τσάι Ολύμπου), *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr (τσάι του βελουχιού ή Παρνασσού), *Sideritis syriaca* L. (τσάι Κρήτης) και *Sideritis euboea* Heldr. (τσάι Εύβοιας). Συγκεκριμένα με βάση τον Γκόλιαρη (1999) αυτοφύονται στις εξής περιοχές:

1. **Τσάι Βλάχικο** (*Sideritis athoa* Papan. & Kokkini.) Αυτοφύεται στον Άθω, στην Πίνδο και στα ορεινά του νησιού Σαμοθράκη.

2. **Τσάι του Μαλεβού ή τσάι Ταϋγέτου** (*Sideritis clandestina* Chaub & Bory) .Αυτοφύεται πάνω στους βράχους, στις υπαλπικές και αλπικές περιοχές του Μαλεβού, του Ταϋγέτου και της Κυλλήνης.
3. **Τσάι του Ολύμπου.** (*Sideritis scardica* Griseb.). Αυτοφύεται σε βραχώδη εδάφη της υπαλπικής ζώνης του Ολύμπου, Κίσαβου, Πηλίου και Σκάρδου.
4. **Τσάι του Παρνασσού ή τσάι του βελουχιού** (*Sideritis raeseri* Boiss & Heldr.). Αυτοφύεται στον Παρνασσό, Τυμφρηστό (Βελούχι) και σε άλλα βουνά της Αιτωλίας, Δωρίδας και Φθιώτιδας.
5. **Τσάι της Κρήτης** (*Sideritis syriaca* L.) γνωστό ως Μαλοτήρα ή Καλοκοιμητιά. Αυτοφύεται στα ψηλά βουνά της Κρήτης και κυρίως στα Λευκά Όρη και τον Ψηλορείτη.
6. **Τσάι της Εύβοιας.** (*Sideritis euboea* Heldr.) ή τσάι απ' το Δέλφι. Αυτοφύεται άφθονο στο βουνό Δίρφου σε υψόμετρο 1000-1500μ. (Διάσελο Δίρφους, Σκοτεινή, Σέτα, Στρόπωνες, Μετόχι κ.λ.π.). Επίσης υπάρχει στο Ξεροβούνι Εύβοιας.

Οι ξηροί ανθοφόροι βλαστοί του χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ροφήματος. Επειδή τις τελευταίες δεκαετίες αυξήθηκε η κατανάλωση αυτών των ροφημάτων και οι παραγωγοί δυσκολεύονταν να ικανοποιήσουν τις ανάγκες της αγοράς σε τσάι του βουνού από τα αυτοφυή φυτά, αναγκάστηκαν να το καλλιεργήσουν. Σύμφωνα με τον Γκόλιαρη (1984) καλλιεργούνται γύρω στα 3.000 στρέμματα στα χωριά Βρύναινα, Αγ. Ιωάννης, Κοκκωτοί Μαγνησίας και Κουφοί, που βρίσκονται στο βουνό Ορθρυς του Ν. Μαγνησίας, καθώς και στη Μεταμόρφωση του Ν. Κοζάνης.

Έτσι άρχισε η συστηματική του καλλιέργεια και η προσπάθεια βελτίωσης των αρχικών γενοτύπων. Για το λόγο αυτό δημιουργήθηκαν διειδικά υβρίδια, υπέρτερα σε απόδοση και ποιότητα από τους τοπικούς πληθυσμούς, προκειμένου να καλλιεργηθούν και να αξιοποιήσουν τις φτωχές ημιορεινές περιοχές της χώρας μας.

1.4 Χρήσεις και σημασία του

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται διεθνώς μια στροφή στη χρήση φυσικών προϊόντων ιδιαίτερα στον τομέα των φαρμάκων, καλλυντικών και τροφίμων. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι πολλά φάρμακα που κυκλοφορούν έχουν συστατικά φυτικής προέλευσης. Παράλληλα με τη συστηματική και σε βάθος έρευνα για τη μελέτη

της χημικής σύστασης, της βιολογικής δράσης ή της βελτίωσης της ποιότητας, γίνεται ιδιαίτερη προσπάθεια σε διεθνή κλίμακα για την ανακάλυψη νέων φυτών - πηγών διαφόρων συστατικών - που μπορεί να έχουν φαρμακευτική ή βιομηχανική χρήση.

Τα είδη *Sideritis* χρησιμοποιούνται παραδοσιακά ως αφεψημάτα, βελτιωτικά γεύσης ή για θεραπευτικούς σκοπούς. Οι περισσότερες από τις θεραπευτικές χρήσεις του *Sideritis sp.* περιορίζονται στη λαϊκή ιατρική, αν και αξίζει να σημειωθεί ότι ολοένα και πιο συχνή γίνεται η παρουσία του *Sideritis sp.* σε βότανα της αγοράς με αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των συνταγών που περιέχουν το είδος του *Sideritis*. Οι διαφορές χρήσεις του *Sideritis* που έχουν παρατηρηθεί εξαρτώνται από το είδος και από την περιοχή που αναπτύσσονται. Ωστόσο, οι χρήσεις σε όλο τον κόσμο με βάση τις ιδιότητες των φυτών Εκτός από τις γνωστές χρήσεις του, που παρατίθενται παρακάτω, χρησιμοποιείται επίσης συχνά ως διακοσμητικό φυτό σε βραχόκηπους (Gonzalez-Burgos et al., 2011).

Οι περισσότερες από τις ενώσεις που απομονώνονται από το *Sideritis* και μερικά παράγωγά τους έχουν δείξει ότι διαθέτουν διαφορετικού τύπου βιολογικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένου ιδιότητες όπως αναλγητικές, αντι-φλεγμονώδεις, κυτταροστατικές, αντιϊκές, αντιβακτηριακές, αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές (Ghoumari et al.2005).

Τα είδη του *Sideritis* χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα και στην Ανατολή ευρύτατα σαν αρωματικά και θερμαντικά ροφήματα, ιδιαίτερα κατά τους χειμερινούς μήνες με το κοινό όνομα «τσάι του βουνού». (Basile et al. 2005) Η εκτεταμένη κατανάλωση του *Sideritis* ως παραδοσιακό ελληνικό τσάι, έχει δημιουργήσει την ανάγκη για καλλιέργεια του φυτού, εφόσον η αυτοφυή παραγωγή του δεν επαρκεί για να καλύψει τις αυξημένες ανάγκες. Για το λόγο αυτό, στις μέρες μας τα φυτά του γένους *Sideritis* καλλιεργούνται σε χαμηλής γονιμότητας λοφώδεις και ορεινές περιοχές, σε υψόμετρο πάνω από 1.000 μέτρα.

1.5 Χημική σύσταση του *Sideritis*

1.5.1 Πρωτογενείς μεταβολίτες

Όσον αφορά τη χημική σύσταση του φυτού *Sideritis* και συγκεκριμένα τη σύσταση τους σε πρωτογενείς μεταβολίτες, οι γνώσεις μας είναι σχετικά περιορισμένες. Παρόλο που η χρήση του εντοπίζεται ακόμα και στη χώρα μας από αρχαιοτάτων χρόνων, μια

σφαιρική αποψη για το ποιά είναι τελικά η χημική σύσταση του *Sideritis* μπορεί κάποιος να τη διαπιστώσει μόνο με βάση τα εμπορικά σκευάσματα που κυκλοφορούν.

Στο πίνακα 1.2 δίνεται η διατροφική αξία 100 g εμπορικού σκευάσματος *Sideritis*. Από το πίνακα 1.2 φαίνεται πως είναι ένα φυτό πλούσιο σε υδατάνθρακες συμπεριλαμβανομένου και των εδώδιμων ινών που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αναλογία.

Πίνακας 1.2 Διατροφική αξία % (w/w) εμπορικού σκευάσματος *Sideritis*

Ενέργεια	121 Kcal		Λιπαρά	3
Πρωτεΐνες	13		Κορεσμένα	0
Υδατάνθρακες	12		Εδώδιμες Ίνες	59
Σάκχαρα	0		Νάτριο	0.002

Οι εδώδιμες ίνες είναι υδατανθρακούχες ουσίες, συστατικά τροφών φυτικής προέλευσης που δεν μπορούν να πεφθούν ή να απορροφηθούν στο λεπτό έντερο, περνώντας σχεδόν ανέπαφες στο παχύ έντερο. Αυτές εντοπίζονται στα τοιχώματα φυτικών κυττάρων και είναι ιδιαίτερα σημαντικό γιατί περισσότερο από το 95% των συστατικών του είναι διαιτητικές ίνες. Γενικότερα ως φυτικές ίνες έχουν χαρακτηριστεί η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη, η πηκτίνη, η λιγνίνη, τα κόμμεα, οι β-γλυκάνες, οι φρουκτάνες, τα ανθεκτικά αμύλα, η χιτίνη, η χιτοσάνη, το ψύλλιο, η πολυδεξτρόζη, η πολυόλη και οι ανθεκτικές δεξτρίνες. (Asp NG 1995)

1.5.2 Δευτερογενείς μεταβολίτες

Όσον αφορά αντίθετα τους δευτερογενείς μεταβολίτες του φυτού φαίνεται πως τα τελευταία 20 χρόνια γίνεται προσπάθεια απομόνωσης και ταυτοποίησης των συστατικών αυτών από διάφορα είδη του *Sideritis*, με σκοπό τον εντοπισμό των κυριότερων ουσιών που παρουσιάζουν βοτανικό και φαρμακολογικό ενδιαφέρον.

Τα συστατικά αυτά μελετώνται ως προς τη δομή και τη δράση αλλά ταυτόχρονα αποτελούν ένα καλό χημειοταξινομικό δείκτη για την αναγνώριση και ταξινόμησης των ειδών όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Στη σύσταση τους απαντώνται ενώσεις που

ανήκουν στα πτητικά μονοτερπένια, τα οποία συναποτελούν με σεσκιτερπένια το αιθέριο έλαιο των φυτών, διτερπένια, τριτερπένια, στερόλες, κουμαρίνες, λιγνάνες, φλαβονοειδή και άλλες κατηγορίες ίσως μικρότερης σημασίας και περιεκτικότητας. Τα διτερπένια, τα φλαβονοειδή και το αιθέριο έλαιο βρίσκονται σε κάθε φυτό του γένους *Sideritis*, μιας και ευθύνονται για τις φαρμακολογικές του ιδιότητες.

1.5.2.1 Αιθέριο έλαιο

Τα αιθέρια έλαια αποτελούν σύνθετα μιγμάτα πτητικών ενώσεων με ισχυρό άρωμα, που συντίθενται σε διάφορα φυτικά όργανα. Αυτές οι ουσίες ανήκουν στην ομάδα των τερπενίων (μονοτερπένια, σεσκιτερπένια και πιθανόν διτερπένια με διαφορετικές ομάδες από αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, άκυκλους εστέρες ή λακτόνες) (Ballester-Costa et al., 2013).

Πολλά είδη της οικογένειας *Lamiaceae* είναι γνωστά για τη πλούσια σε περιεκτικότητα τους σε αιθέρια έλαια. Παρά το γεγονός ότι το εν λόγω είδος του *Sideritis* δεν είναι ανάμεσα σε αυτά, πολλές μελέτες σχετικά με τα αιθέρια έλαια τους έχουν πραγματοποιηθεί. Συγκεκριμένα οι Aligianis et al. (2001) στη μελέτη τους εντοπίζουν τις εξής αποδόσεις σε πέντε ελληνικά είδη : 0.19% (*S. syriaca subsp. syriaca*), 0.12% (*S. raeseri subsp. raeseri*), 0.26% (*S. clandestina subsp. clandestina*), 0.37% (*S. raeseri subsp. attica*) και 0.40% (*S. sipylea*). Παρά την μικρή συγκέντρωση των συστατικών αιθερίου ελαίου στο *Sideritis*, ο *S. scardica* π.χ χρησιμοποιείται ως τσάι με ένα πολύ ευχάριστο άρωμα. Από την άλλη πλευρά, το αιθέριο έλαιο είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό για τα φυτά λόγω της βιολογικής τους δραστηριότητας και για χημοταξονομικά σκοπούς (Todorova and Trendafilova, 2014).

Τα αιθέρια έλαια διαφόρων ειδών του γένους *Sideritis* έχουν μελετηθεί εκτεταμένα για τα περιεχόμενα πτητικά συστατικά τους, που παρουσιάζουν βοτανικό και φαρμακολογικό ενδιαφέρον. Το γένος *Sideritis* είναι δύσκολο να ταξινομηθεί γιατί αρκετά είδη εμφανίζουν ισχυρή τάση προς υβριδοποίηση. Μερικά από τα συστατικά που απαντούν στα αιθέρια έλαια αποτελούν καλούς χημειοταξονομικούς δείκτες ενώ άλλα εμφανίζουν φαρμακολογικές ιδιότητες, κύρια αντιμικροβιακές (Tsibranska et al, 2011). Τα αιθέρια έλαια διαφόρων ειδών και υβριδίων του γένους *Sideritis* έχουν αναλυθεί και τα πτητικά συστατικά που βρέθηκαν περιλαμβάνουν κατατάσσονται σε τέσσερις ομάδες: μονοτερπενικούς υδρογονάνθρακες, οξυγονούχα μονοτερπένια, σεσκιτερπενικούς

υδρογονάνθρακες, οξυγονούχα σεσκιτερπένια, καθώς και διάφορες άλλες πτητικές ενώσεις που συμπααραλαμβάνονται από τα αιθέρια έλαια.

Μια παρεμφέρη ομαδοποίηση των αιθέριων ελαίων του *Sideritis* έλαβαν υπόψιν τους οι Gonzalez-Burgos et al., (2011) από τις μελέτες των Baser (2002) και Kirimer et al. (2004), που το κατατάσσουν στις εξής οκτώ ομάδες: "μονοτερπένια πλούσια σε υδρογονάνθρακες", " πλούσια οξυγονωμένα μονοτερπένια ", "σεσκιτερπένια πλούσια σε υδρογονάνθρακες", " πλούσια οξυγονωμένα σεσκιτερπένια " , " πλούσια διτερπένια " και "άλλα".

Επιπλέον, οι Kirimer et. al (2004) καθιέρωσαν μια συσχέτιση μεταξύ της απόδοσης του αιθέριου ελαίου και των βασικών ομάδων των συστατικών ειδών του *Sideritis* της Τουρκία. Όσο υψηλότερη είναι η απόδοση σε έλαιο, τόσο υψηλότερη η περιεκτικότητα μονοτερπενίων σε υδρογονάνθρακες και όσο χαμηλότερη είναι η απόδοση σε έλαιο, τόσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του σε σεσκιτερπένια. Η περιεκτικότητα των διτερπενίων δεν συσχετίζεται με την απόδοση (Gonzalez-Burgos et al., 2011).

Με βάση τις παραπάνω ομάδες οι ελληνικές ποικιλίες βάση μελετών κατατάσσονται ως εξής` Τα είδη *S. sipylea*, *Sideritis scardica* Griseb. subsp. *scardica* και *Sideritis clandestina* (Bory & Chaub) Hayek subsp. *clandestina* είναι πλούσια σε υδρογονανθρακικά μονοτερπένια (α- και β- πινένιο), ενώ το *S. raeseri* subsp. *raeseri* παρόλο που είναι πλούσιο σε μονοτερπενικούς υδρογονάνθρακες, το α- και β- πινένιο δεν αποτελούν τα κύρια μονοτερπένια. Το *S. syriaca* L. σε σχέση με τα άλλα έχει το μικρότερο ποσοστό σε μονοτερπενικούς υδρογονάνθρακες, ενώ το *Sideritis euboica* Heldr. είναι το μόνο που έχει τόση απόκλιση από την ομάδα *Empedoclia* και διαθέτει μόνο 4.8% μονοτερπένια , 55.4% σεσκιτερπένια και 21.7% διτερπένια (Aligiannis et al.2001, Koedam 1986, Koutsaviti et al. 2013, Ozcan et al. 2001, Tadić et al. 2012).

1.5.2.2 Τερπένια

Η κατηγορία των τερπενίων σύμφωνα με μελέτες έχει αποτελέσει όχι λίγες φορές αντικείμενο ερευνών, δίνοντας μας πληροφορίες για τη δομή τους και τη περιεκτικότητά τους στα εκχυλίσματα των φυτών. Από τη βιβλιογραφία προκύπτει το συμπέρασμα ότι στα υπέργεια τμήματα των φυτών συντίθεται όλες σχεδόν οι δομές των τερπενίων, από τα μονοτερπενια και τα σεσκιτερπένια, τα οποία αναφέρθηκαν στα αιθέρια έλαια, αλλά και

τα άκυκλα διτερπένια, τα λαβδάνια, τα καουρένια, τα τετρακυκλικά εως τα πεντακυκλικά διτερπένια και τα τριτερπένια.

Στο γένος *Sideritis spp.* σεσκιτερπένια και τριτερπένια δεν απαντώνται τόσο συχνά. Παρόλα αυτά στο *Sideritis scardica* εντοπίστηκαν τα τριτερπενοειδή (αμυρίνη, ουρσολικό οξύ, ολεανολικό οξύ) (Todorova and Trendafilova 2014). Αντιθέτως, τα είδη *Sideritis* είναι πλούσια σε διτερπένια. Έχουν ταυτοποιηθεί και απομονωθεί από τα εναέρια τμήματα του φυτού *Sideritis* τουλάχιστον 160 διαφορετικές διτερπένια με αξιοσημείωτη δομική μεταβλητότητα. Τα πρώτα διτερπένια ανιχνεύθηκαν στο *Sideritis italica* με τη σιδερίολη και τη σιδερόλη να αποτελούν τις πρώτες απομονωμένες και ταυτοποιημένες δομές διτερπενίων. Μέχρι σήμερα, ένας σημαντικός αριθμός από μελέτες έχουν αναφέρει την παρουσία των διτερπενοειδών, ειδικά σε αυτά τα φυτά που αναπτύσσονται στην Ιβηρική Χερσόνησο και τις Κανάριες Νήσους (Gonzalez-Burgos et al., 2011).

Η περιγραφή των διτερπενίων γίνεται πιο αντιληπτή σύμφωνα με βάση τις διαφορές που παρουσιάζουν στον ανθρακικό σκελετό τους (λαβδάνιο, πιμαρένιο, καουρένιο, ατισένιο, μπεγιερένιο, τραχιλοβένιο, ροζένιο και αβιτένιο) με τα περισσότερα να αποδίδουν και την εναντιομερή τους διαμόρφωση. Τα πιο απαντημένα του γένους είναι στην ομάδα των καουρενίων (σιδερόλη, σιδεροξόλη, η καντόλη Α και Β, επικαντικαντιόλη, καντικατιόλη και η φολιόλη, η λινεαρόλη), λαβδανίου (βογατριόλη), μπεγιερενίου (τομπαρόλη), ροζενίου (λαγασκατριόλη) και ατισενίου (σεραδιόλη) (Rahman 2006).

Οι διτερπενικές ενώσεις που απομονώθηκαν από τα διάφορα είδη του γένους *Sideritis* στη Μεσόγειο περιλαμβάνουν παράγωγα λαβδανίου και των οξειδίων του λαβδανίου, των ενατιομερών του ατισενίου, καουρενίου, μπεϋερενίου, ενώ ο Fraga (2012) αναφέρει και τα παράγωγα των εναντιομερών του πιμαρενίου και ροζενίου. Μια ανάλυση των διτερπενοειδών στη περιοχή της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου (Τουρκία, Ελλάδα, Ιταλία) αντίθετα δείχνει πως τα συγκεκριμένα είδη περιέχουν σχεδόν αποκλειστικά διτερπένια καουρενίου και πως τα είδη των περιοχών της δυτικής Μεσογείου και της Μακαρονησίας περιέχουν διτερπένια (εναντιομερών καουρενίου, λαβδανίου, ατισενίου, μπεϋερενίου, πιμαρενίου, ροζενίου και τραχιλοβενίου).

1.5.2.4. Πολυφαινόλες

Το γένος του *Sideritis* είναι πλούσια πηγή φαινολικών ενώσεων και κυρίως φλαβονοειδών. Εκτενείς μελέτες έχουν διεξαχθεί τα τελευταία χρόνια για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των φλαβονοειδών στη Μεσόγειο και στον Αντλατικό μιας και αποτελούν καλούς ταξινομικούς δείκτες και χρησιμοποιούνται για τη διάκριση ειδών και ιδιαίτερα υβριδίων του γένους (Gonzalez-Burgos et al., 2011).

Είδη της ομάδας *Sideritis* χαρακτηρίζεται από συσσώρευση των 7-γλυκοσιδίων 8-υδροξυφλαβόνης, ενώ στην ομάδα της *Hesiodia* συσσωρεύονται τα 7-γλυκοσίδια των κοινών φλαβονών, όπως η απιγενίνη, η λουτεολίνη και η χρυσεριόλη. Η φυλογενετική συσχέτιση των ομάδων και της παραγωγής επιδερμικών φλαβονοειδών τεκμηριώθηκε με βάση τη θεώρηση ότι τα πιο εξελιγμένα είδη διαθέτουν επιδερμικά (Fraga 2012).

Οι φαινολικές ενώσεις τείνουν να είναι υδατοδιαλυτές επειδή έχουν την τάση συχνά συνδυάζονται με σάκχαρα ως γλυκοζίτες και συνήθως βρίσκονται στο χυμοτόπιο των κυττάρων (Jordan et al 2009). Τα φλαβονοειδή διακρίνονται: 1) στα εξωτερικά, που είναι άγλυκα με λιπόφιλες ιδιότητες, και 2) στα εσωτερικά, που είναι γλυκοζίτες με υδρόφιλες ιδιότητες. Γενικά, το άγλυκο μέρος θεωρείται ως πιο αξιόπιστος ταξινομικός δείκτης. Συγκεκριμένα σύμφωνα με τον Fraga (2012) τα άγλυκα μέρη που έχουν ανιχνευθεί στο *S. euboica Helder* είναι η καμφερόλη και στο *S. raeseri Boiss. et Heldr.* και στο *S. syriaca L.* η ισοσκουτελεραεΐνη, η απιγενίνη και το π-κουμαρικό.

2. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία και Χημειομετρία

2.1 Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (Infra-red, IR) αποτελεί μια από τις διαδεδομένες φασματοσκοπικές τεχνικές. Με την ανάλυση της υπέρυθρης ακτινοβολίας δύναται ο ποσοτικός και ο ποιοτικός προσδιορισμός ενός άγνωστου δείγματος, με αποτέλεσμα ποικίλων εφαρμογών της μεθόδου.

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, όπως φαίνεται και από την εικόνα 2.1 βρίσκεται μεταξύ της περιοχής του ορατού και των μικροκυμάτων. Η υπέρυθρη με τη σειρά της χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες:

1. εγγύς υπέρυθρη (Near IR, NIR), ($13.300-4.000\text{ cm}^{-1}$)
2. μέσω υπέρυθρη (Mid IR, MID), ($4.000-400\text{ cm}^{-1}$)
3. άπω υπέρυθρη (Far IR, FIR), ($400-10\text{ cm}^{-1}$) (Smith 2011)

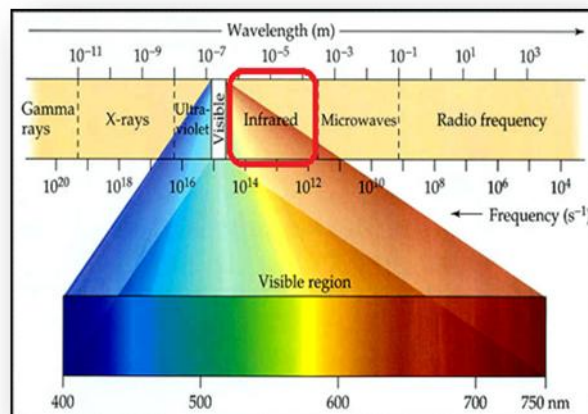
Η μέσω υπέρυθρη είναι η πιο διαδεδομένη περιοχή ανάλυσης μιας και μεταξύ της περιοχής 4.000 και 600 cm^{-1} απορροφούν ακτινοβολία όλες σχεδόν οι οργανικές και ανόργανες ενώσεις (Πολυσίου και Ταραντίλης, 2008).

2.2 Βασικές αρχές

Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα μόριο στη υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος προκαλεί διεγέρσεις στις δονήσεις των ατόμων ομόσθενων δεσμών σε υψηλότερες στάθμες που είναι κβαντισμένες.

Προϋπόθεση για να απορροφηθεί ακτινοβολία από από ένα μόριο στη περιοχή αυτή είναι:

1. η συχνότητα προσπίπτουσας ακτινοβολίας να ισούται με τη συχνότητα δόνησης ή περιστροφής των ατόμων του μορίου

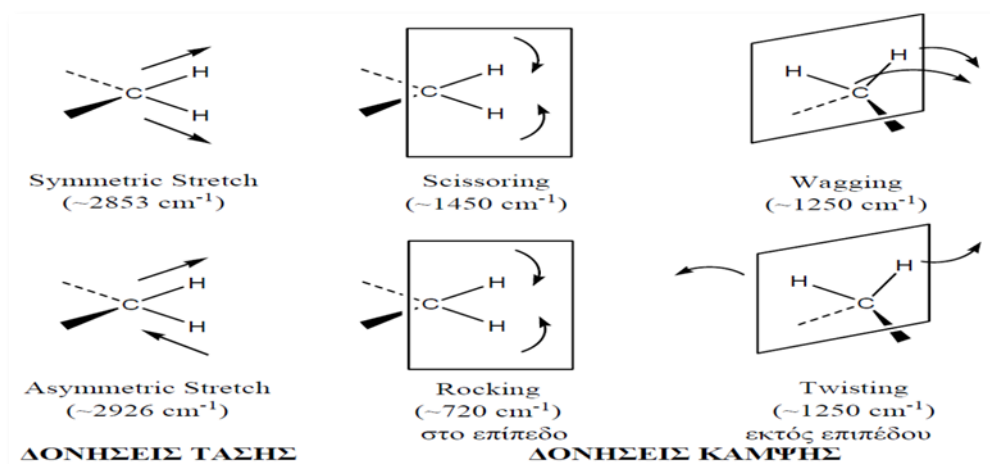


Εικόνα 2.1 Περιοχή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

2. να μεταβάλλεται η διπολική ροπή του δεσμού κατά τη διάρκεια της δόνησης. Σε διαφορετική περίπτωση η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο (π.χ. συμμετρικά μόρια)

Οι δονήσεις αυτές διακρίνονται σε δονήσεις τάσης και κάμψης των δεσμών (Εικόνα 2.2).

1. δονήσεις τάσης: μεταβολή στο μήκος δεσμού που ενώνει τα άτομα χωρίς να αλλάζει η κατεύθυνση ή γωνία τους. Διακρίνονται στις μεμονωμένες και στις συζευγμένες (συμμετρικές – symmetric stretch ή ασύμμετρες– asymmetric stretch)
2. δονήσεις κάμψης: μεταβολή μόνο της γωνίας των δεσμών. Με τη σειρά τους διακρίνονται στις δονήσεις (ψαλιδισμού- scissoring ή παραμόρφωσης, αιώρησης- wagging, σείσης-rocking, και στρέψης ή συστροφής-twisting)



Εικόνα 2.2 Είδη παραμόρφωσης της δομή των μορίων

Η υπέρυθη ακτινοβολία μπορεί να ξεχωρίζει τους διαφορετικούς συνδυασμούς δύο όμοιων ατόμων. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι όσο αυξάνεται η σταθερά δύναμης ενός δεσμού τόσο αυξάνεται και η συχνότητα δόνησης των ατόμων του. Επομένως υπάρχει δυνατότητα διερεύνησης των μοριακών δονήσεων και κατ' επέκταση δυνατότητα ταυτοποίησης της δομής μιας ουσίας.

Σε ένα τυπικό φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διακρίνονται δύο περιοχές:

1. περιοχή χαρακτηριστικών ομάδων ($4.000 - 1.400 \text{ cm}^{-1}$), οι ζώνες απορρόφησης της οφείλονται σε δονήσεις ομάδων μορίων

2. περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων ($1.400-400 \text{ cm}^{-1}$), οι ζώνες απορρόφησης της οφείλονται σε δονήσεις ολόκληρου του μορίου (Πολυσίου και Ταραντίλης, 2008).

2.3 Φασματοφωτοσκοπία FT-IR

(Fourier Transform Infrared spectroscopy)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία FT-IR αποτελεί ένα ειδικό τύπο της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η FT-IR παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σύγκριση με άλλους τύπους υπέρυθρων φασματοσκοπικών μεθόδων. Η χρήση της είναι τόσο διαδεδομένη, που αποτελεί συνώνυμο του όρου της φασμασματοσκοπίας υπέρυθρου.

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή $4000-650 \text{ cm}^{-1}$. Στην περιοχή όμως αυτή η ευαισθησία του φασματοφωτομέτρου IR είναι περιορισμένη και οι εντάσεις των απορροφήσεων πολύ μικρές, με αποτέλεσμα ο "θόρυβος" να σκεπάζει τις ταινίες απορρόφησης. Ως «θόρυβος» εννοούνται όλα εκείνα τα σήματα τα οποία καταγράφονται και δεν ανταποκρίνονται σε πραγματικές απορροφήσεις του δείγματος αλλά σε άλλους λόγους. Η αδυναμία των κοινών φασματοφωτομέτρων IR υπερνικήθηκε με τη χρήση του FT-IR.

2.3.1 Μετασχηματισμός Fourier

Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης. Ο μετασχηματισμός Fourier είναι ένα μαθηματικό «εργαλείο» με τη βοήθεια του οποίου το συμβολόγραμμα μετασχηματίζεται ξανά σε συνάρτηση κυματαριθμών με βάση την εξίσωση 2.1.

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) e^{-i2\pi\bar{\nu}\delta} d\delta \quad (2.1)$$

Όπου $B(\bar{\nu})$ η συνάρτηση των κυματαριθμών, όπως αυτοί εκπέμπονται από την πηγή και $I(\delta)$ η συνάρτηση της καθυστέρησης.

Συγκεκριμένα όλα ξεκινούν από το σήμα της πηγής υπέρυθρου. Το σήμα της πηγής υπέρυθρου είναι μια συνάρτηση συχνοτήτων. Όταν το σήμα εισέλθει στο συμβολόμετρο υπόκειται συμβολή. Η συμβολή αυτή εξαρτάται από την καθυστέρηση του κινούμενου

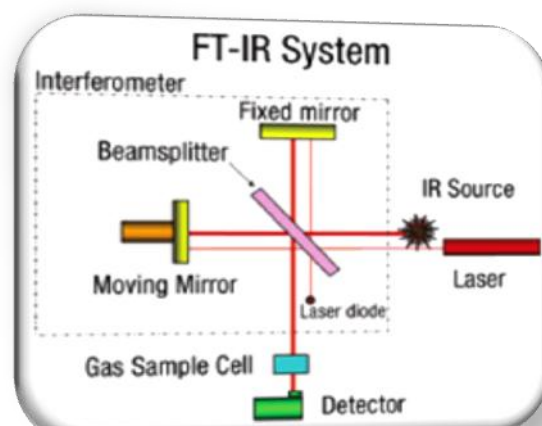
κατόπτρου. Επομένως το συμβολόγραμμα είναι συνάρτηση αυτής της καθυστέρησης. Ο μετασχηματισμός Fourier μετασχηματίζει το συμβολόγραμμα σε συνάρτηση κυματαριθμών .

Ουσιαστικά με το μετασχηματισμό Fourier προκύπτουν όλες οι συχνότητες της περιοχής του υπέρυθρου φάσματος που μελετάται. Δηλαδή τα κενά των συχνοτήτων που απορροφήθηκαν από το δείγμα (μερικά ή ολικά) μετασχηματίζονται μαζί με τις συχνότητες που δεν απορροφήθηκαν σε τυπικό IR φάσμα (Ταραντίλης και Πολυσιού 2008)

2.4 Οργανολογία φασματοφωτόμετρου FT-IR

Ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο IR μετασχηματισμού Fourier (Εικόνα 2.3) αποτελείται από τα εξής κύρια τμήματα:

1. **πηγή IR (IR source):** Η πλέον γνωστή πηγή ακτινοβολίας για συστήματα μικρού κόστους είναι η λυχνία νικελίου – χρωμίου (Nicrome), με μικρή ισχύ και αερόψυκτη. Αναπτύσσει θερμοκρασία 1200–1250 °C και εκπέμπει συνεχή ακτινοβολία στην περιοχή του μέσο - υπέρυθρου. Το μειονέκτημά της είναι ότι έχει μικρή σταθερότητα και σχετικά μικρή περίοδο ζωής.



Εικόνα 2.3 τυπικό φασματοφωτόμετρο FT-IR

2. **πηγή λέιζερ (Laser):** Η παραγωγή της ακτίνας λέιζερ γίνεται με τη διέγερση ατόμων ηλίου και νέου (HeNe). Ο ρόλος της είναι να ελέγχει την διαδρομή της προσπίπτουσα ακτινοβολίας κατά τη διάρκεια της σάρωσης.
3. **συμβολόμετρο Michelson (Interferometer):** Το συμβολόμετρο αποτελείται από μια ημιδιάφανη πλάκα διαχωριστή που δεν απορροφά στο υπέρυθρο και δύο κάτοπτρα, το ένα εκ των οποίων είναι κινούμενο. Το συμβολόμετρο Michelson επι της ουσίας είναι μια διάταξη οπτικών που χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο δέσμες και τις επανασυνθέτει, αφού πρώτα ακολουθήσουν ξεχωριστές διαδρομές που διαφέρουν στο μήκος. Οι μεταβολές της έντασης της επαλληλίας των δύο δεσμών ακτινοβολίας, ως συνάρτηση της διαφοράς των οπτικών

διαδρομών καταγράφονται από έναν ανιχνευτή. Χάριν στο συμβολόμετρο τα φασματοφωτόμετρο εξετάζουν πολλά σημεία του φάσματος

- 4. ανιχνευτή (Detector):** καταγράφει την υπέρυθρη ακτινοβολία που διέρχεται μέσα από το δείγμα. Ο πιο κοινός ανιχνευτής είναι ο θερμικός κατασκευασμένος από δευτεριωμένη θειική τριγλυκερίνη (DTGS). Η αρχή λειτουργίας του DTGS βασίζεται στην αύξηση της θερμοκρασίας του, η οποία με τη σειρά της δημιουργεί μια διαφορά δυναμικού.

Το τελικό φάσμα που προκύπτει είναι αποτέλεσμα του μέσου όρου των επαναλήψεων των σαρώσεων που έχουν εκτελεστεί (Πολυσίου και Ταραντίλης, 2008).

2.5 Πλεονεκτήματα της FT-IR

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία FT-IR αποτελεί ένα ειδικό τύπο της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Επομένως, η FT-IR παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα σε σύγκριση με άλλους τύπους υπέρυθρων φασματοσκοπικών μεθόδων πέραν αυτών που παρουσιάζονται παραπάνω. Για τη σύγκριση της μεθόδου με διαφορετικού τύπου φασματοσκοπικές μεθόδους χρήσιμος δείκτης αποτελεί η φασματοσκοπική παράμετρος SNR = Signal-to-Noise Ratio, που προσδιορίζεται από την εξίσωση 2.2.

$$\text{SNR} = \text{Σήμα} / \text{Θόρυβος} \quad (2.2)$$

Πίνακας 2.1 Πλεονεκτήματα IR (Smith 2011)

Πλεονεκτήματα	
σχεδόν καθολική	εύχρηστη γρήγορη οικονομική
υψηλή ευαισθησία	περισσότερες εφαρμογές
ακρίβεια	φάσματα πλούσια σε πληροφορίες
επαναληψιμότητα	

Ένα από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της FT-IR είναι ότι διαθέτει υψηλές τιμές SNR., λόγω μεγαλύτερης απόδοσης σήματος. Το χαρακτηριστικό αυτό αποδίδει στη μέθοδο και τα υπόλοιπα πλεονεκτήματα που διαθέτει σε σχέση με τους άλλους τύπους

υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι η μεγαλύτερη ακρίβεια και επαναληψιμότητα και κατ'έκταση περισσότερες εφαρμογές της μεθόδου (Smith 2011). Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1 που παρατίθεται παρακάτω.

2.6 Εφαρμογές του φασματοφωτόμετρου FT-IR στον χώρο της βιομηχανίας

Τα τελευταία χρόνια στο χώρο της βιομηχανίας γίνεται εκτενής χρήση της φασματοσκοπίας FT-IR και αυτό γιατί αυτή η τεχνική δίνει πληροφορίες που αφορούν τη χημική δομή ενός μορίου σε όποια κατάσταση και να βρίσκεται στερεή, υγρή ή αέρια. Επίσης, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω είναι μια τεχνική εύχρηστη, γρήγορη και οικονομική. Παρόλο το μεγάλο εύρος των οργάνων FT-IR που χρησιμοποιούνται, μπορεί δηλαδή να κυμαίνεται από έναν απλό εξοπλισμό μέχρι ένα πολύπλοκο αυτοματοποιημένο συμβολόμετρο και συμβολογράφημα, συνήθως συνοδεύονται από ένα εύχρηστο λογισμικό.

Επιπλέον αποτελούν ένα χρήσιμο εργαλείο σε τομείς όπως η διασφάλιση ποιότητας πρόληψη κινδύνων κατά τον ποιοτικό έλεγχο, περιβάλλον, σε αναλύσεις (ποιοτικές και ποσοτικές) και στην έρευνα και ανάπτυξη. Οι τομείς εφαρμογής της μεθόδου είναι κυρίως σε βιομηχανίες με αντικείμενο τη χημεία των πλαστικών, του φυσικού αερίου και του πετρελαίου, σε βιομηχανίες φαρμάκου, αλλά και σε βιομηχανίες που ασχολούνται με υλικά, τρόφιμα, εξορύξεις και γεωργικά προϊόντα.

Η χρήση του φασματοφωτόμετρου FT-IR στον τομέα της βιομηχανίας, χρονολογείται από την περίοδο του 2^{ου} Παγκοσμίου Πολέμου, σχεδόν δηλαδή αυτόματα με την εισαγωγή της στην αγορά. Τη δεκαετία του 80' φαίνεται ότι η χρήση φασματοσκοπία FT-IR παρουσιάζει μια άνοδο και κυρίως στο τομέα του ποιοτικού ελέγχου (Gilbert, Beckenham, 1999).

2.7 Φασματοσκοπία FT-IR με την τεχνική της διάχυτης ανάκλασης

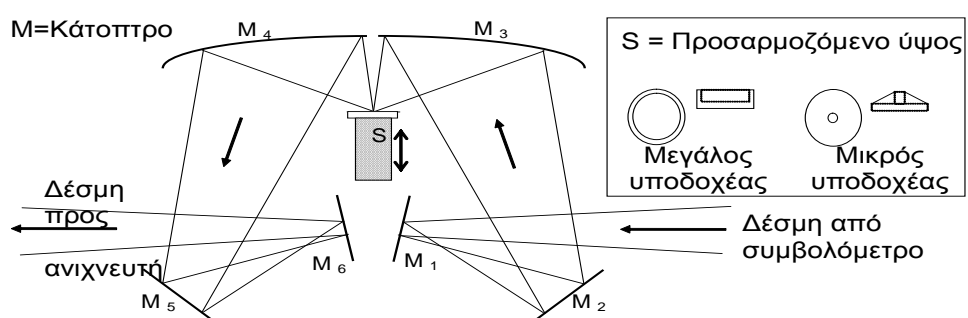
(Diffuse Reflectance Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – DRIFTS)

Η τεχνική διάχυτης ανάκλασης χρησιμοποιείται κυρίως για την απόκτηση φασμάτων IR από στερεά δείγματα, που βρίσκονται σε μορφή σκόνης. Η χρήση της μεθόδου DRIFTS τα τελευταία χρόνια είναι όλο και πιο συχνή, γιατί είναι μια μέθοδος εύχρηστη και γρήγορη και δεν απαιτεί ουσιαστική κατεργασία του δείγματος.

Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιείται ειδικό εξάρτημα για την υποδοχή του δείγματος (Εικόνα 2.4). Ο χώρος όπου τοποθετείται το δείγμα (υποδοχέας- Εικόνα 2.4) μπορεί να είναι δύο μεγεθών. Ο μεγαλύτερος έχει διάμετρο 13 mm και ύψος 2 mm ενώ ο μικρός 3 και 2 mm αντίστοιχα (Εικόνα 2.6). Το εξάρτημα αυτό διαθέτει έξι κάτοπτρα. Τα κάτοπτρα M1, M2 και M3 εστιάζουν τη δέσμη της ακτινοβολίας που έρχεται από το συμβολόμετρο επάνω στο δείγμα, ενώ τα M4, M5 και M6 εστιάζουν την ανακλώμενη ακτινοβολία από το δείγμα προς τον ανιχνευτή (Εικόνα 2.5).



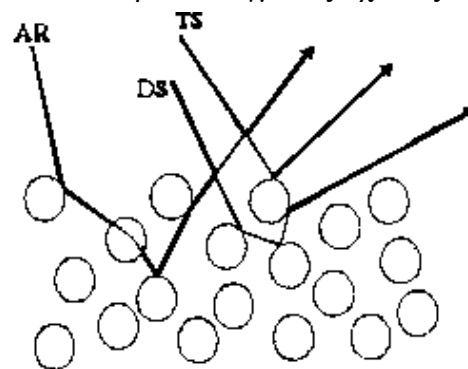
Εικόνα 2.4: Αριστερά: ειδικό εξάρτημα για τη λήψη φασμάτων με τη τεχνική DRIFTS, δεξιά: υποδοχέας τοποθέτησης δείγματος, αποτελεί μέρος του ειδικού εξαρτήματος



Εικόνα 2.5: Λειτουργία κεφαλής κατόπτρων DRIFTS (Πολυσίου και Ταραντίλης, 2008)

Η ακτινοβολία που προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του στερεού δείγματος έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη τριών ειδών ανακλάσεων:

1. η απορροφητική (AR),
2. η διαχυτική (DS) και
3. η αληθινή ανάκλαση (TS)



(Εικόνα 2.6).

Από τα τρία αυτά είδη ανάκλασης μόνον η απορροφητική περιέχει πληροφορίες για το δείγμα και εξαρτάται:

1. από το μέγεθος των κόκκων του δείγματος,
2. τη μετωπική επιφάνεια και την πυκνότητα πακεταρίσματος του δείγματος,
3. το δείκτη διάθλασης του δείγματος καθώς και από
4. τη γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας επάνω στο δείγμα.

Εικόνα 2.6: Τα τρία είδη ανάκλασης IR σε στερεό δείγμα με μορφή σκόνης

(Πολυσίου και Ταραντίλης, 2008)

Η ποιότητα του φάσματος που λαμβάνεται μετά την κάθε ανάλυση είναι ανάλογη του μεγέθους των σωματιδίων του δείγματος. Όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεγάλο επικρατεί το φαινόμενο της σκέδασης της ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο θόρυβος και να μειώνεται σημαντικά η ένταση των απορροφήσεων εξαιτίας του μειωμένου ποσού ακτινοβολίας που διεισδύει στο δείγμα. Ιδανικό είναι το μέγεθος το οποίο είναι μικρότερο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. (Πολυσίου και Ταραντίλης 2008)

2.8 Θεωρία Kubelka-Munk

Τα τελευταία χρόνια έχουν διεξαχθεί μελέτες που εισάγουν τη λεγόμενη θεωρία Kubelka-Munk κατά τη χημειομετρική ανάλυση των φασμάτων DRIFTS. Η θεωρία του Kubelka-Munk στόχο έχει τη βελτιστοποίηση της μεθόδου FT-IR, όσον αφορά τη ποιότητα του φάσματος σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων του προς ανάλυση δείγματος. Σε αντίθεση με άλλα μοντέλα που βασίζονται σε βασικές οπτικές ιδιότητες του

δείγματος η θεωρία Kubelka- Munk θεωρεί το δείγμα ως ένα συνεχές μέσο. Ο αλγόριθμος Kubelka- Munk βασίζεται στο νόμο Lambert-Beer και επι της ουσίας δείχνει τη σχέση του συντελεστή απορρόφησης (α) και του συντελεστή σκέδασης (S). Η εξίσωση Kubelka- Munk (2.3) δίνεται παρακάτω:

$$F(R) = \alpha/S = (1-R)^2/2R \quad (2.3)$$

, όπου α είναι ο συντελεστής απορρόφησης, S είναι συντελεστής σκέδασης, R είναι ανάκλαση,

Μελέτες δείχνουν τη συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή σκέδασης (S) και του μεγέθους των σωματιδίων. Το μοντέλο χρησιμοποιείται ευρέως στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φασματοσκοπικών δεδομένων της διάχυτης ανάκλασης υπερύθρων με στόχο την απόδοση αποτελεσμάτων μεγαλύτερης επαναληψιμότητας και ακρίβειας. (Christy et al., 1993, Christy et al. 1995, Greene et al. 2004, Otsuka 2004).

2.7 Χημειομετρία

Η Χημειομετρία αποτελεί διεπιστημονικό κλάδο της Στατιστικής και της Χημείας. Πιο συγκεκριμένα, με βάση τον Wold et al., 1995, χημειομετρία είναι ο κλάδος της χημείας που ασχολείται με την ανάλυση χημικών δεδομένων (εξαγωγή πληροφοριών από τα δεδομένα) και τη διασφάλιση ότι τα πειραματικά δεδομένα περιέχουν το μέγιστο αριθμό πληροφοριών (το σχεδιασμό των πειραμάτων), (Ο Wold είναι ο πρώτος που εισήγαγε την έννοια της χημειομετρίας).

Η χημειομετρία εφαρμόζεται για την επίλυση προβλημάτων τόσο περιγραφικών όσο και προβλεπόμενων. Στις περιγραφικές εφαρμογές οι ιδιότητες των χημικών συστημάτων διαμορφώνονται με την πρόθεση της εκμάθησης των βασικών σχέσεων και της δομής του συστήματος(μοντέλο κατανόησης και ταυτοποίησης). Στις προβλεπόμενες εφαρμογές οι ιδιότητες των χημικών συστημάτων διαμορφώνονται με την πρόθεση της πρόβλεψης νέων ιδιοτήτων ή συμπεριφοράς ή ενδιαφέροντος. Και στις δυο περιπτώσεις οι σειρές δεδομένων μπορεί να είναι μικρές , αλλά είναι συχνά πολύ μεγάλες και εξαιρετικά πολύπλοκες συμπεριλαμβανομένου των εκατοντάδων έως χιλιάδων μεταβλητών και των εκατοντάδων έως χιλιάδων περιπτώσεων ή παρατηρήσεων.

Οι χημειομετρικές τεχνικές χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό και ιδιαίτερα στην αναλυτική χημεία. Με τη σειρά τους οι αναπτυγμένες και βελτιωμένες χημειομετρικές μέθοδοι ανάλυσης συνεχίζουν να προωθούν την εξέλιξη της τεχνολογίας σε αναλυτικά όργανα και μεθοδολογία, με σκοπό τη συνεχή ανάπτυξη της χημειομετρικής θεωρίας και την ανάπτυξη εφαρμογών τους.

Η πολυπαραγοντική ανάλυση είναι από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές της χημειομετρίας. Τα δεδομένα που προκύπτουν από τεχνικές όπως των IR και UV είναι συχνά εύκολο να απαριθμηθούν μεταξύ των χιλιάδων μετρήσεων ανά δείγμα. Αντίστοιχα τα δεδομένα της φασματομετρίας μάζας, του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, της ατομικής εκπομπής/ απορρόφησης και των πειραμάτων χρωματογραφίας είναι επίσης όλα από τη φύση τους πολυπαραγοντικά. Ένα είδος πολυπαραγοντικής ανάλυσης είναι η Διαχωριστική Ανάλυση (Disciminant Analysis).

2.9 FT-IR και προσδιορισμός γεωγραφικής προέλευσης

Τα τελευταία χρόνια εξαιτίας της ραγδαίας ανάπτυξης της παραγωγής και της εξέλιξης της επιστήμης της τεχνολογία τροφίμων γίνεται πιο επιτακτική η ανάγκη αναζήτησης τροφίμων με υψηλότερες ποιοτικές προδιαγραφές. (Bassbasi et al. 2014) Η ανάγκη αυτή αφορά και τους παραγωγούς και τους καταναλωτές. Η ένδειξη της γεωγραφικής προέλευσης ενός προϊόντος αποτελεί κριτήριο επιλογής και ιδιαίτερα για τα για επονομαζόμενα Π.Ο.Π (Προϊόν Ονομασίας Προέλευσης) προϊόντα. Η ψευδής χρήση των γεωγραφικών ενδείξεων από μη εξουσιοδοτημένους παραγωγούς ή έμπορους είναι επιζήμια τόσο για τους καταναλωτές όσο και τους νόμιμους παραγωγούς.

Έτσι λοιπόν έχουν διεξαχθεί μελέτες, που προσπαθούν να αναπτύξουν όσο το δυνατόν νέες τεχνικές για τον προσδιορισμό της γεωγραφικής προέλευσης γεωργικών και κτηνοτροφικών προϊόντων.

Η φασματοσκοπία FT-IR αποτελεί μια από τις τεχνικές αυτές. Βάσει τελευταίων μελετών φαίνεται πως η μέθοδος παίρνει σημαντικό έδαφος έναντι άλλων μεθόδων γεωγραφικής ταξινόμησης εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για τον προσδιορισμό της γεωγραφικής προέλευσης σε εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα (S. Caetano et al, 2007), σε τυριά (Karoui et al., 2004) , σε μέλι (Ruoff et al., 2006), σε φακές. (Kouvoutsakis et al., 2014) και βούτυρα. (Bassbasi et

al. 2014). Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί για να την ταξινομήση ποτών (κρασί, brandy, κ.α) (M. Palma & C.G. Barroso, 2002).

Σκοπός της μελέτης

Κατά τη διάρκεια της ιστορικής εξέλιξης , έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την ταξινόμηση του γένους *Sideritis* . Ο βαθμός πολυμορφισμού, η παρουσία της διακύμανσης οικοτύπου και ο συχνός υβριδισμός μεταξύ των ειδών, καθιστά δύσκολη την ταξινόμηση του γένους . Η κατάταξη του μέχρι στιγμής βασίζεται στα μορφολογικά, κυτταρολογικά, παλυνολογικά, γενετικά και χημικά χαρακτηριστικά του.

Το αυξημένο καταναλωτικό ενδιαφέρον στην αναζήτηση τροφίμων με πιστοποίηση-επιβεβαίωση της γεωγραφικής καταγωγής, έχει οδηγήσει την επιστημονική κοινότητα στην ανάγκη της γεωγραφικής ταυτοποίησης με γρήγορους , εύκολους και αξιόπιστους εργαστηριακούς μεθόδους που θα δώσουν απάντηση σε αυτό το ζητούμενο. Σκοπός λοιπόν της συγκεκριμένης μελέτης είναι η γεωγραφική και βοτανική ταξινόμηση του γένους με μια μέθοδο εύκολη στη χρήση, σχετικά οικονομική, γρήγορη και αξιόπιστη.

Η μέθοδος φασματοσκοπίας FT-IR με την τεχνική της διάχυτης ανάκλασης (DRIFTS), σε συνδυασμό με την χημειομετρία, εκπληρώνει όλους τους παραπάνω όρους και επιπλέον έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε πολλές αντίστοιχες αναλύσεις.

3.Υλικά και μέθοδοι

3.1 Φυτικό υλικό-προετοιμασία δείγματος

Στη παρούσα μελέτη συλλέχθηκαν φυτά του γένους *Sideritis* από 26 διαφορετικές περιοχές του ελλαδικού χώρου. Με τη βοήθεια βοτανικού Κοράκη Γεώργιου έγινε η βοτανική ταξινόμηση του φυτού κάθε περιοχής. Στην εικόνα 3.1 φαίνονται οι περιοχές συλλογής του φυτικού μας υλικού και στο πίνακα 3.1 οι περιοχές συλλογής του φυτικού υλικού καθώς και η αντίστοιχη βοτανική τους ταξινόμηση.

Εικόνα 3.1: Περιοχές συλλογής του φυτού *Sideritis*



Πίνακας 3.1 Περιοχές συλλογής και βοτανική ταξινόμηση φυτικού υλικού

A/A	Προέλευση	Είδος (taxa)
1	Σαμοθράκη	<i>Sideritis raeseri</i> Boiss. & Heldr. subsp. <i>raeseri</i>
2	Καρπενήσι	<i>Sideritis raeseri</i> Boiss. & Heldr. subsp. <i>raeseri</i>
3	Βρύναινα (Μαγνησία)	<i>Sideritis raeseri</i> Boiss. & Heldr. subsp. <i>raeseri</i>
4	Όλυμπος	<i>Sideritis scardica</i> Griseb.
5	Παγγαίο	<i>Sideritis scardica</i> Griseb.
6	Κρήτη	<i>Sideritis syriaca</i> L. subsp. <i>Syriaca</i>
7	Δίρφυς- Εύβοια	<i>Sideritis euboea</i> Heldr.
8	Φλώρινα-Φιλιώτας	<i>Sideritis scardica</i> Griseb.
9	Θεσπρωτία- Αυλότοπος (Σούλι)	<i>Sideritis raeseri</i> Boiss. & Heldr. subsp. <i>raeseri</i>
10	Τσεπέλοβο (Ιωάννινα)	<i>Sideritis raeseri</i> Boiss. & Heldr. subsp. <i>raeseri</i>
11	Τύμφη (Ιωάννινα)	<i>Sideritis raeseri</i> Boiss. & Heldr. subsp. <i>raeseri</i>
12	Αλωνίσταινα (Αρκαδία)	<i>Sideritis clandestina</i> subsp. <i>peloponnesiaca</i>
13	Μυτιλήνη (Αγιασός)	<i>Sideritis sipylea</i>
14	Χελμός (Ντουρντουβάνα)	<i>Sideritis clandestina</i> subsp. <i>peloponnesiaca</i>
15	Χελμός (Μαύρο-ύδατα στυγός)	<i>Sideritis clandestina</i> subsp. <i>peloponnesiaca</i>
16	Αρμανίτσα (Πρέβεζα)	<i>Sideritis raeseri</i> Boiss. & Heldr. subsp. <i>raeseri</i>
17	Ανατολικό Μαίναλο Βυτίνα (Αρκαδία)	<i>Sideritis clandestina</i> subsp. <i>peloponnesiaca</i>
18	Ανάβρα-Ορθυς (Μαγνησία)	<i>Sideritis scardica</i> Griseb.
19	Τζουμέρκα-Συρράκο (Ιωάννινα)	<i>Sideritis raeseri</i> Boiss. & Heldr. subsp. <i>raeseri</i>

20	Ταΰγετος (Μάνη)	<i>Sideritis clandestina (Bory & Chaub) Hayek subsp. clandestina</i>
21	Αγραφα-Χωριό Θραψίμι(Καρδίτσα)	<i>Sideritis scardica Griseb.</i>
22	Τσάι Φαλακρού (άγριο)	<i>Sideritis scardica Griseb.</i>
23	Τσάι Εύβοιας (άγριο)	<i>Sideritis euboea Heldr.</i>
24	Τσάι Πάρνωνα(άγριο)	<i>Sideritis clandestina (Bory & Chaub) Hayek subsp. clandestina</i>
25	Λάμπεια Όρη- Δίβρη(Ηλεία)	<i>Sideritis clandestina subsp. peloponnesiaca</i>
26	Ιεράπετρα-Κρήτη (Μαλοτήρας)	<i>Sideritis syriaca L. subsp. Syriaca</i>

Μετά την παραλαβή του φυτικού υλικού ακολούθησε η προκατεργασία του δείγματος για την περαιτέρω ανάλυσή του. Από κάθε φυτό επιλέχθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα των εξής τμημάτων: 1) φύλλων-βρακτίων, 2) στελεχών και 3) άνθεων. Οι τρεις ομάδες τμημάτων του κάθε φυτού τεμαχίστηκαν αρχικά με κοινό οικιακό κόφτη (blender), ενώ στη συνέχεια τοποθετήθηκαν περίπου 0,35 g από το κάθε δείγμα σε σφαιρόμυλο (Retsch MM 2000) για 15 min, 50 στροφές/min, με στόχο να αποκτήσουν λεπτόκοκκη υφή (υφή πούδρας). Τέλος αποθηκεύτηκαν σε φιαλίδια και σε θερμοκρασία δωματίου (απουσία φωτός) μέχρι την ανάλυσή τους. Κάθε φιαλίδιο έφερε μία αρίθμηση-κωδικό, προκειμένου να διευκολυνθεί η πειραματική διαδικασία.

3.2 Μελέτη φυτικού υλικού με τεχνική FT-IR

Μετά την προετοιμασία του φυτικού υλικού ακολούθησε η λήψη των FT-IR φασμάτων των δειγμάτων. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Thermo Electron Corporation, μοντέλο Nicolet 6700 με τα κάτωθι χαρακτηριστικά:

1. πηγή ακτινοβολίας IR: λυχνία νικελίου-χρωμίου (NiChrome),
2. πηγή λέιζερ: ατόμων ηλίου και νέου (HeNe) ,
3. ανιχνευτής: DGTS
4. λογισμικό: OMNIC 7.3

3.2.1. Καταγραφή φασμάτων

Η λήψη του φάσματος πραγματοποιήθηκε με την τεχνική DRIFTS. Αφού τοποθετήθηκε το ειδικό εξάρτημα στο όργανο, τοποθετήθηκε το δείγμα στον ειδικό υποδοχέα. Η λήψη του φάσματος κάθε δείγματος διήρκεσε περίπου 3-5 min έπειτα από 100 σαρώσεις του δείγματος και με διαχωριστική ικανότητα 4 cm^{-1} . Για κάθε δείγμα λήφθηκαν τρία επιμέρους δείγματα και καταγράφηκαν τα φάσματά τους (τρεις επαναλήψεις -τριπλότυπα δείγματα). Πριν από την έναρξη λήψης των φασμάτων αλλά και μετά την καταγραφή των τριπλότυπων φασμάτων καταγράφονταν φάσμα υποβάθρου αναφοράς με χρήση βρωμιούχου καλίου, έτσι ώστε να περιοριστούν τα σφάλματα εξαιτίας των απορροφήσεων του διοξειδίου του άνθρακα και της υγρασίας του περιβάλλοντος.

3.2.2. Επεξεργασία φασμάτων

Μετά τη λήψη των φασμάτων ακολούθησε η επεξεργασία τους με χρήση του λογισμικού του οργάνου. Η επεξεργασία περιελάμβανε τα παρακάτω στάδια:

1. αποκοπή της φασματικής περιοχής $2390\text{-}2280\text{ cm}^{-1}$, στην οποία απορροφά διοξειδίου του άνθρακα,
2. η εξομάλυνσή (smoothing) τους ,
3. διόρθωση της βασικής γραμμής του φάσματος (baseline correct),
4. υπολογισμός του μέσου όρου των φασμάτων κάθε τριπλέτας.
5. η κανονικοποίηση της κλίμακά τους (normalize scale) ή μετασχηματισμός τους με τη χρήση του αλγόριθμου Kubelka-Munk.

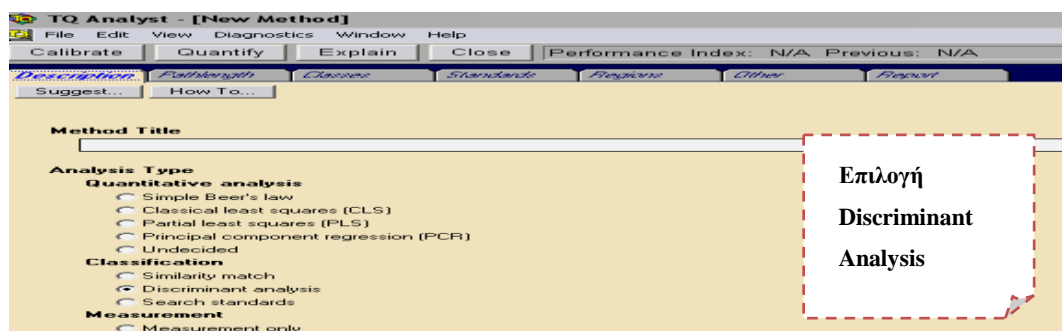
3.3 Στατιστική ανάλυση

Τα βελτιωμένα φάσματα που έχουν προκύψει μετά την ανάλυση με τη μέθοδο FT-IR (τα smoothed με ή χωρίς τη μέθοδο Kubelka Munk και τα normalized) αναλύονται στατιστικά με τη χρήση του λογισμικού TQ Analyst Professional Edition (7.2.0.161 Release, Thermo Electron Corp.). Το λογισμικό αυτό βασίζεται στην χημειομετρία και συγκεκριμένα στη Διαχωριστική Ανάλυση (Discriminant Analysis) των δειγμάτων. Ο στόχος της διαχωριστικής ανάλυσης είναι διπλός. Αρχικά επιδιώκει να διακρίνει έναν πληθυσμό σε ευδιάκριτα σύνολα (ομάδες) και στη συνέχεια προσπαθεί να ταξινομήσει τις παρατηρήσεις στα σύνολα αυτά. Στο προκειμένο πείραμα βασίζεται στη στη βοτανική

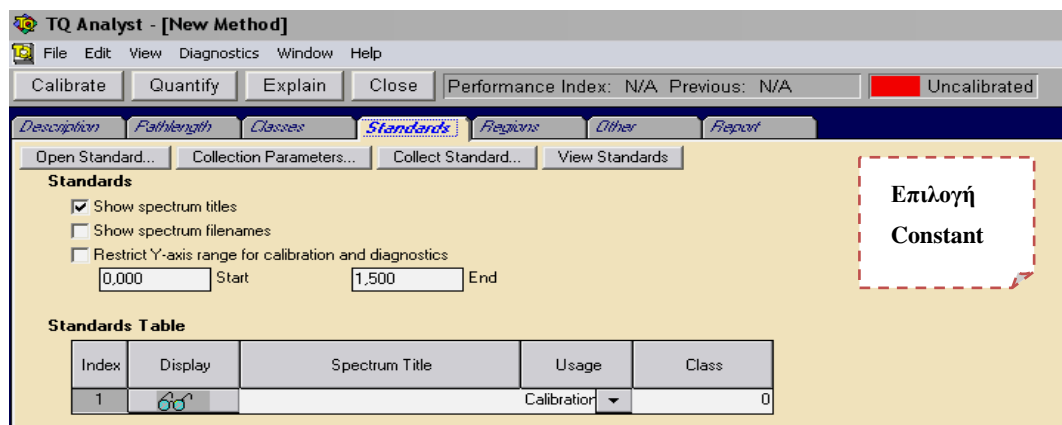
διαφοροποίηση μεταξύ των ειδών/υποειδών της ποικιλίας και στη γεωγραφική διαφοροποίηση ανάμεσα στα δείγματα του ίδιου είδους/ υποείδους της ποικιλίας.

Η διαδικασία για την εισαγωγή και επεξεργασία στοιχείων (φασμάτων) στο λογισμικό TQ Analyst πραγματοποιείται ξεχωριστά για κάθε διαφορετικό τμήμα του φυτού (φυλλα-βράκτια, στελέχη και άνθη) και για κάθε διαφορετικά «βελτιωμένο φάσμα» (smoothed με ή χωρίς τη μέθοδο Kubelka - Munk και κανονικοποίησης) και ακολουθεί τα εξής βήματα:

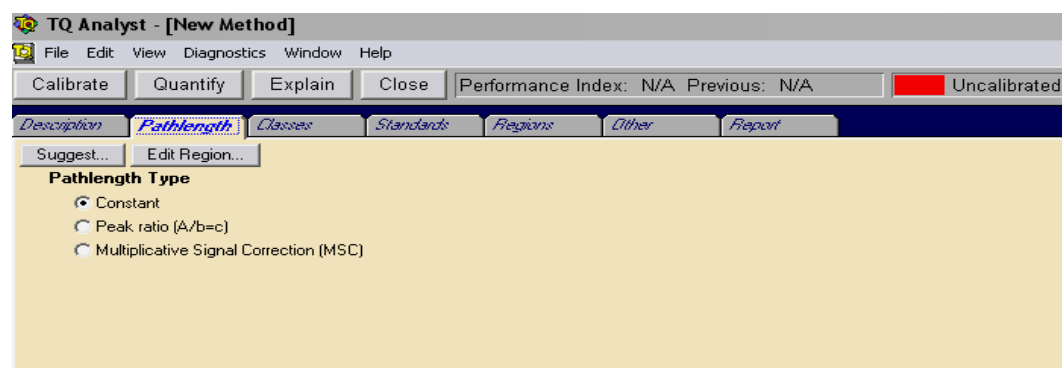
Βήμα 1^ο: Επιλογή της μεθόδου



Βήμα 2^ο: Επιλογή επιθυμητού μήκους της στατιστικής διαδρομής



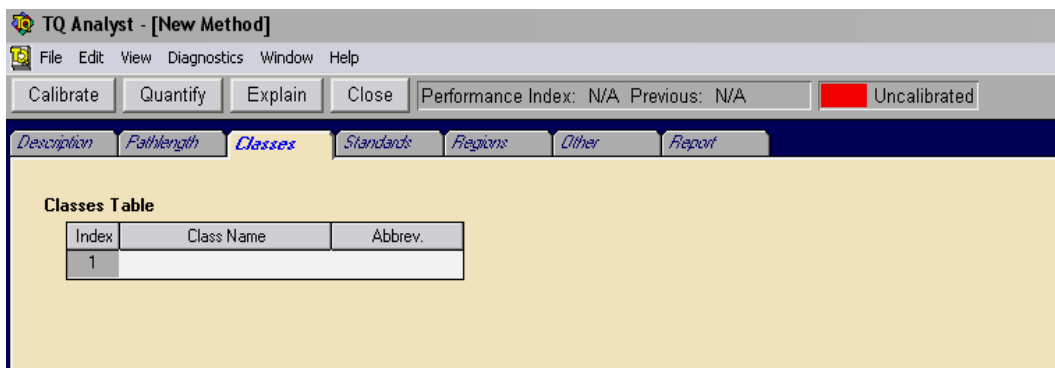
Βήμα 3^ο: Ορισμός διαφορετικών ομάδων με βάση το διαχωρισμό που επιδιώκεται



Στην περίπτωση της παρούσας μελέτης διεξήχθησαν δύο πειράματα στατικής ανάλυσης με τις εξής ομάδες:

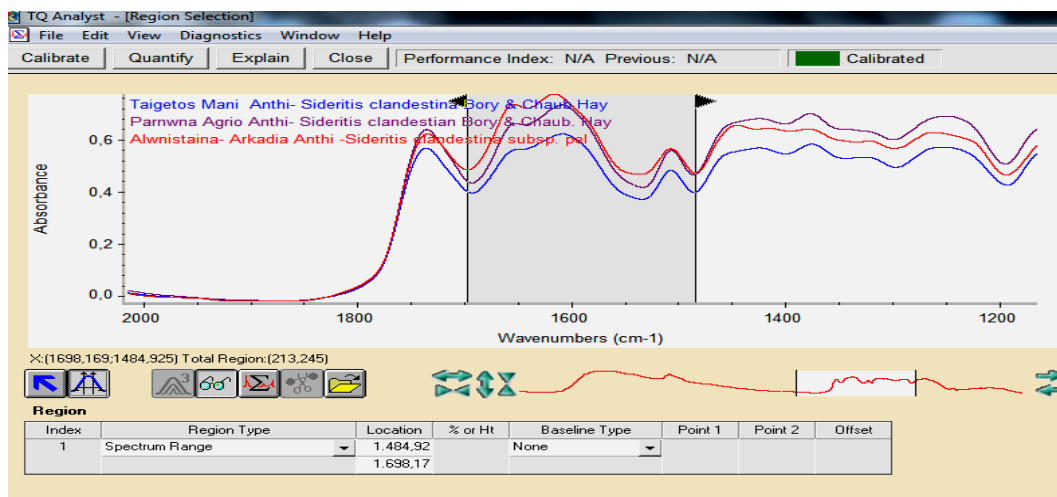
- γεωγραφική ταξινόμηση (Μακεδονία, Ήπειρος, Θεσσαλία, Πελοπόννησος, Εύβοια, Μυτιλήνη, Κρήτη)
- βοτανική ταξινόμηση (*Sideritis clandestina subsp. Peloponnesiaca*, *Sideritis raeseri Boiss. & Heldr. subsp. Raeseri*, *Sideritis scardica Griseb.*, *Sideritis clandestina (Bory & Chaub) Hayek subsp. Clandestina*, *Sideritis syriaca L. subsp. Syriaca*, *Sideritis euboea Heldr*, *Sideritis sipylea*)

Βήμα 4^ο: Εισαγωγή των φασμάτων του κάθε δείγματος.

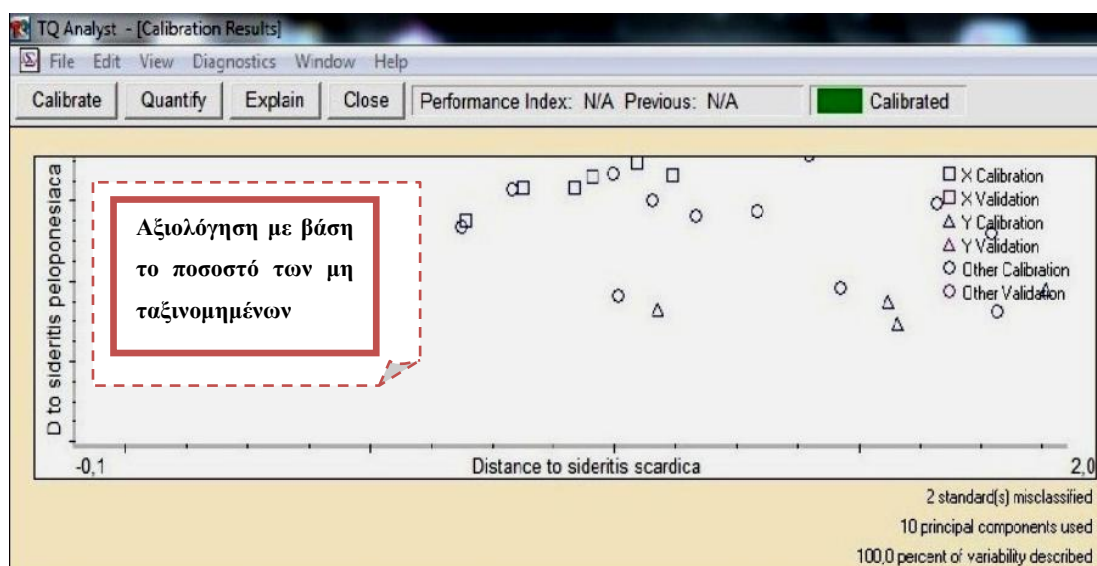


Στο σημείο αυτό χαρακτηρίζουμε κάθε δείγμα με την ομάδα στην οποία ανήκει.

Βήμα 5^ο: επιλογή της περιοχής(της ζώνης απορρόφησης και του τύπου της προκειμένης περιοχής- 1^{ης} ή 2^{ης} παραγώγου ή χωρίς χρήση παραγώγου) του φάσματος βάσει της οποίας θα γίνει η διαχωριστική ανάλυση.



Βήμα 6^ο: αξιολόγηση παραμέτρων της διαχωριστικής ανάλυσης



Σε περίπτωση που το αποτέλεσμα δεν είναι το επιθυμητό, τότε επιλέγεται διαφορετική περιοχή του φάσματος, με σκοπό την απόκτηση της βέλτιστης διαφοροποίησης μεταξύ των δειγμάτων.

3.4 Ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA-Principal Component Analysis)

Η PCA είναι μια μέθοδος που μειώνει τις διαστάσεις των δεδομένων από τα αρκετά εκατοντάδες σημεία δεδομένων μιας φασματικής ρυθμίσης σε έναν μικρότερο αριθμό διαστάσεων, και αποτελεί μια αξόπιστη μέθοδος που σκοπό έχει την απόκτηση μεγαλύτερου μέρους των δεδομένων προκειμένου να ανιχνεύσει τις εσωτερικές ομάδες. Η διακύμανση κάθε φάσματος σε σχέση με το μέσο όρο του πληθυσμού μπορεί να απεικονιστεί στη συνέχεια ως ένα μικρότερο σύνολο τιμών (αξόνων) που ονομάζεται PC (principal components). Δύναται να υπολογισθεί φάσμα σχετιζόμενο με το πλήθος των PC που αντιπροσωπεύει μια ανεξάρτητη πηγή φασματικής διακύμανσης σε σχέση με όλα τα δεδομένα.

Η PCA που σχετίζεται με FT-IR φασματοσκοπίας έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα σημαντικό εργαλείο για την ταχεία αναγνώριση και ταξινόμηση (Alonso-Simon et al. 2004).

Για να την επιλογή της επεξεργασίας και μελέτης της καταλληλότερης περιοχής του φάσματος σημαντικό ρόλο κατέχουν οι πληροφορίες που μας παρέχουν τα φάσματα των

συνιστωσών PCA τα οποία συγκεκριμενοποιούν την διαχωριστική ανάλυση. Η μέθοδος της διαχωριστικής ανάλυσης συνθέτει φάσματα κύριων συνιστωσών με σκοπό να περιγράψει το 99,9% της φασματικής μεταβολής σε όλα τα πρότυπα μοντέλα. Με αυτό τον τρόπο δύναται να προσδιοριστεί ο αριθμός των κύριων συνιστωσών οι οποίες θα εφαρμοσθούν για την ανάλυση. Το στατιστικό πρόγραμμα λογισμικού TQ Analyst δημιουργεί ένα φάσμα κύριων συνιστωσών (Principal Components Spectrum-PCS) για κάθε PC. Αυτά τα φάσματα δείχνουν πώς οι φασματικές πληροφορίες χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση αντιπροσωπεύονται από το PC και πόση από τη συνολική φασματική διακύμανση περιγράφει κάθε PC. Μια PCS είναι ένα ορθογώνιο φάσμα (είναι ένα φάσμα που παριστά μια ανεξάρτητη πηγή διακύμανσης σε μια ομάδα δεδομένων) που αντιπροσωπεύει το ποσό της διακύμανσης που περιγράφεται από τη PC που μετράτε σε όλη την φασματική περιοχή των προτύπων (Kounoutsakis et al.2014) Οι πηγές της διακύμανσης στα φάσματα βαθμονόμησης αποδίδουν διακριτά γνωρίσματα στα φάσματα των κύριων συνιστωσών, τα οποία διαφαίνονται σαν μια φασματική κορυφή ή σαν κορυφή παραγώγου. Χαρακτηριστικά που υποδηλώνουν θόρυβο ή συνολικά κάποια αισθητά χαρακτηριστικά που εντοπίζονται σε ένα φάσμα κυρίας συνιστώσας υποδηλώνουν ότι αντίστοιχη κύρια συνιστώσα συντελεί ελάχιστα στην εκπόνηση του πρότυπου βαθμονόμησης. Από τα φάσματα των κυρίων συνιστωσών δίνεται ιδιαίτερη βάση στη συχνότητα και την ένταση των απορροφήσεων που εμφανίζονται. Οι περιοχές αυτές λαμβάνονται υπόψιν ως οι πλέον κατάλληλες για να χρησιμοποιηθούν για στην διαχωριστική ανάλυση των δειγμάτων

3.5 Απόσταση Mahalanobis

Ο σκοπός μιας μεθόδου διαχωριστικής ανάλυσης είναι τα τυχόν υποσύνολα ομοίων δειγμάτων να καθοριστούν από έναν αρχικό πληθυσμό εκτελώντας ταυτόχρονα το σύνολο της διαθέσιμης πληροφορίας και όχι επιμέρους ιδιότητες των μελών του πληθυσμού αυτού. Η απόσταση Mahalanobis είναι ένα μέγεθος, το οποίο υπολογίζει την απόσταση ενός δείγματος από τον μέσο όρο ενός συνόλου προτύπων σε κάθε ομάδα. Ο αλγόριθμος που διατυπώνει την απόσταση Mahalanobis δίδεται από την εξίσωση 3.1:

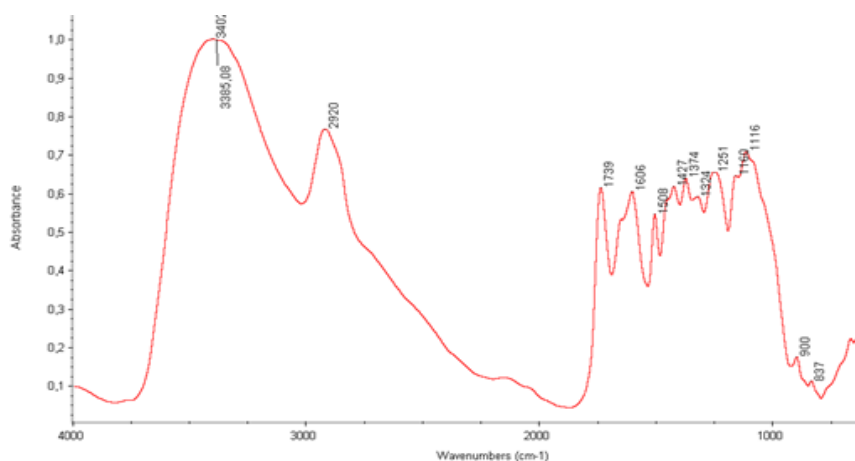
$$\mathbf{D}^2 = (\mathbf{X} - \mathbf{X}_{\text{avg}})\mathbf{T} \mathbf{S}^{-1} (\mathbf{X} - \mathbf{X}_{\text{avg}}) \quad (3.1)$$

Όπου: \mathbf{D} = η απόσταση (ως ποσοστό), \mathbf{X} = διανυσματικά δεδομένα ($n \times 1$), \mathbf{X}_{avg} = μέσος όρος διανυσματικών δεδομένων ($n \times 1$), \mathbf{S} = μήτρα συνδιακύμανσης ($n \times n$), $(\mathbf{X} - \mathbf{X}_{\text{avg}})\mathbf{T}$ = δηλώνει την μεταβολή του $(\mathbf{X} - \mathbf{X}_{\text{avg}})$ και \mathbf{n} = ο αριθμός των δεδομένων του \mathbf{X}

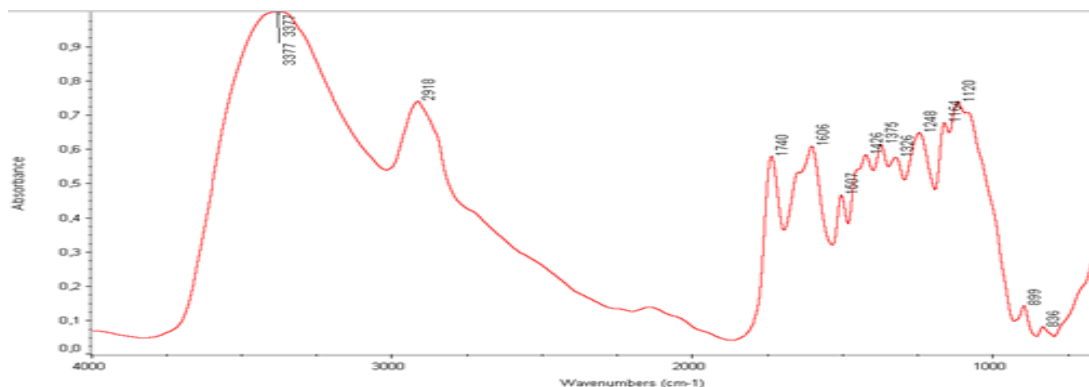
4. Αποτελέσματα και Συζήτηση

4.1 Φάσματα FT-IR.

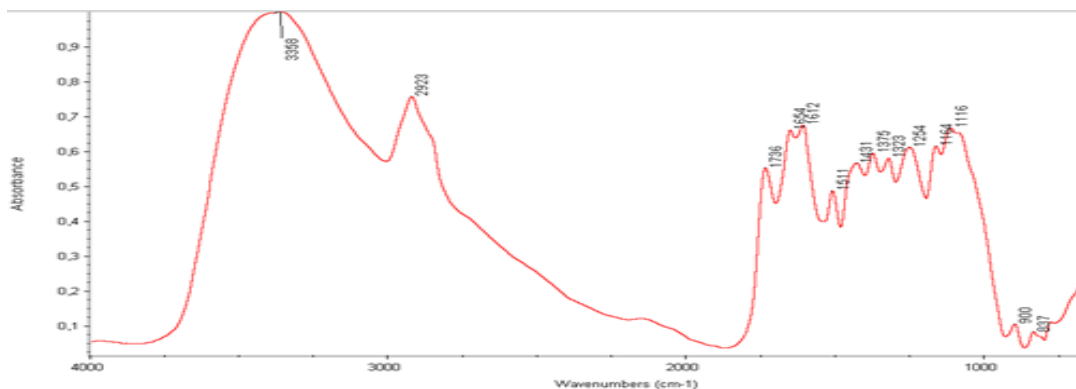
Μετά τη λήψη και επεξεργασία των φασμάτων απορρόφησης του FT-IR 26 φασμάτων για τα φυτικά τμήματα (φύλλα/βράκτια και στελέχη αντίστοιχα) και 25 φασμάτων για το φυτικό τμήμα των άνθων του γένους *Sideritis* (βήματα που αναφέρονται διεξοδικά στο τρίτο κεφάλαιο- Υλικά και μέθοδοι), ακολούθησε η ερμηνεία των φασμάτων αυτών. Για το φυτικό τμήμα των άνθων, τα φάσματα ήταν 25 αντι για 26, γιατί δεν εντοπίστηκαν άνθη στο φυτικό υλικό της περιοχής Λάμπεια Όρη της Ηλείας. Στις εικόνες 4.1, 4.2 και 4.3 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης του FT-IR για τη γεωγραφική περιοχή της Σαμοθράκης για τις ομάδες (τμήματα του φυτού) άνθη, φύλλα/βράκτια και στελέχη αντίστοιχα. Τα υπόλοιπα φάσματα, που καταγράφηκαν παρατίθενται χάριν ευκολίας στο Παράρτημα (έκτο κεφάλαιο).



Εικόνα 4.2 Φάσμα απορρόφησης FT-IR Σαμοθράκης - Άνθη



Εικόνα 4.3 Φάσμα απορρόφησης FT-IR Σαμοθράκης - Φύλλα/Βράκτια



Εικόνα 4.4 Φάσμα απορρόφησης FT-IR Σαμοθράκης- Στελέχη

Ένα φάσμα FT-IR διακρίνεται από δύο περιοχές: 1) των δακτυλικών αποτυπωμάτων ($4.000-1.500\text{ cm}^{-1}$) και 2) των χαρακτηριστικών ομάδων ($1.500-600\text{ cm}^{-1}$).

Πριν την ερμηνεία των κορυφών απορρόφησης σε σύγκριση με αποτελέσματα άλλων μελετών, είναι προτιμότερο να εξεταστούν πρώτα με βάσει τη βασική χημική σύσταση του *Sideritis*. Τα κυρίαρχα συστατικά του *Sideritis* αποτελούν οι υδατάνθρακες, ακολουθούν οι πρωτεΐνες, ενώ τα λίπη εντοπίζονται μικρότερο ποσοστό. Όσον αφορά τους υδατάνθρακες εντοπίζονται κυρίως οι εδώδιμες ίνες, ενώ χαρακτηρίζονται από απουσία σακχάρων. Σύμφωνα λοιπόν με τη χημική σύσταση του φυτικού υλικού του *Sideritis* αναμένεται ο εντοπισμός χαρακτηριστικών ομάδων ή ζωνών που υποδηλώνουν την παρουσία πρώτα και κύρια εδώδιμων ινών, όπως η κυτταρίνη, η λιγνίνη, η ημικυτταρίνες και οι πηκτίνες. Εννοείται ότι, όπως σε κάθε βιολογικό δείγμα, υπάρχει η παρουσία DNA και RNA. Αναμένεται λοιπόν στα ληφθέντα φάσματα να αναγνωριστούν κατά κύριο λόγο οι χαρακτηριστικές ομάδες των δομών αυτών.

4.1.2 Ερμηνεία φασμάτων απορρόφησης

Στο πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι απορροφήσεις των φασμάτων της γεωγραφικής περιοχής της Σαμοθράκης με τις αντίστοιχες αποδόσεις τους σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Στο σύνολο των φασμάτων των τριών ομάδων του φυτού (άνθη, φύλλα/βράκτια και στελέχη) εντοπίζονται σχετικά παρόμοιες απορροφήσεις διαφορετικών εντάσεων. Η μόνη διαφορά εντοπίζεται στις περιοχές $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$, όπου στα άνθη εμφανίζονται ως μια πλατιά σχετικά ενιαία κορυφή ενώ στα στελέχη και στα φύλλα εμφανίζονται είτε ως μια πλατιά ενιαία κορυφή είτε ως δύο πιο διαριτές κορυφές. Η πλατιά αυτή κορυφή, ερμηνεύεται ως τη κορυφή που επικαλύπτει τις

δύο αυτές κορυφές εξαιτίας του απορροφόμενου νερού που υπάρχει στο φυτικό υλικό μας.

Σύμφωνα με τους Vivekanand et al. 2014 μια πλατιά κορυφή στα $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, προκαλείται από την παρουσία των ομάδων υδροξυλίου σε αλειφατικές και φαινολικές δομές (δόνηση τάσης $-\text{OH}$). Η απορρόφηση στη περιοχή $2920\text{-}2940\text{ cm}^{-1}$ σύμφωνα με τους Kounoutsakis et al. 2014 αποδίδεται στη δόνηση τάσης του C-H και της $1742\text{-}1739\text{ cm}^{-1}$ συσχετίζεται με τη δόνηση τάσης του C=O των εστέρων. Επίσης, είναι γνωστό ότι οι αλκυλεστέρες πηκτινών και οι καρβοξυλικές ομάδες εντοπίζονται σε ζώνες απορρόφησης κοντά στα 1740 cm^{-1} (Pappas et al. 1998). Όσον αφορά την απορρόφηση γύρω στα 1650 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης του απορροφόμενου νερού (Pappas et al. 2002, Pappas et al. 1998) και στην ύπαρξη του αμιδίου I μιας και η απορρόφηση είναι χαρακτηριστική του μορίου (Basbasi et al. 2014, Pappas et al. 1998, Schulz et al. 2007). Ασύμμετρη τάση του $-\text{COO}^-$ παρατηρείται γύρω από τη περιοχή των 1600 cm^{-1} , που οφείλεται στις πηκτίνες σύμφωνα με τους Chatjigakis et al. (1998). Χαρακτηριστική κορυφή που αποδίδεται στη λιγνίνη αποτελεί η περιοχή των 1506 cm^{-1} , που οφείλεται συγκεκριμένα στη παραμόρφωση αρωματικού δακτυλίου της λιγνίνης (Pappas et al. 1998, Vivekanand et al. 2014). Κάθε φάσμα παρουσιάζει μια κορυφή στη περιοχή $1434\text{-}1421\text{ cm}^{-1}$, που υποδηλώνει τη δόνηση κάμψης CH_2 (Pappas et al. 2002, Schulz et al. 2007), το συνδυασμό της δόνησης παραμόρφωσης του $-\text{OH}$, τη δόνηση τάσης του C-O των φαινολών, τη δόνηση κάμψης COH των φαινολών και τη συμμετρική τάση δόνησης του $-\text{COO}^-$, που αποδίδεται στις πηκτίνες (Schulz et al. 2007). Στα 1374 cm^{-1} περίπου αποδίδονται δονήσεις κάμψης του CH_2 , που χαρακτηρίζουν τη κυτταρίνη (Alonso-Simon et al. 2004), δονήσεις κάμψης του $-\text{OH}$ της κυτταρίνης (Pappas et al. 2002), και δονήσεις τάσης του C-C (Socrates 2001). Η απορρόφηση στα $1335\text{-}1321\text{ cm}^{-1}$ αντιπροσωπεύει τις σκελετικές δονήσεις του C-C και του C-O (Pappas et al. 2002), τη δόνηση κάμψης C-H και τη δόνηση δακτυλίου πολυσακχάρων (Schulz et al. 2007). Η κορυφή στη περιοχή $1249\text{-}1229\text{ cm}^{-1}$ σχετίζεται με την εντός επιπέδου δόνηση κάμψης του $-\text{OH}$ της κυτταρίνης (Pappas et al. 2002), εμφανίζει ασύμμετρη τάση του PO_2^- των νουκλεϊκών οξέων και δόνηση τάσης του C-O-C των εστέρων. Η απορρόφηση στη περιοχή αυτή χαρακτηρίζει τη λιγνίνη παρουσιάζοντας δόνηση τάσης του C-O των φαινολικών δακτυλίων (Vivekanand et al. 2014). Η περιοχή $1169\text{-}1162\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O-C γλυκοζιδικού δεσμού της κυτταρίνης (Alonso-Simon et al. 2004) και στη περιοχή γύρω του 1116 cm^{-1} παρουσιάζει αντισυμμετρική τάση του γλυκοζιδικού δεσμού.

Η κορυφή της περιοχής 897 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική του β-γλυκοζιδικού δεσμού και η περιοχή $830\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστική του α-γλυκοζιδικού δεσμού.

Στον πίνακα 4.1 συνοψίζονται οι αποδόσεις των παραπάνω απορροφήσεων.

Πίνακας 4.1 Οι αποδόσεις των φασμάτων απορρόφησης FT-IR της γεωγραφικής περιοχής της Σαμοθράκης

Αποδόσεις	Απορροφήσεις φασμάτων (cm^{-1})		
	Άνθη	Φύλλα- βράκτια	Στελέχη
Χαρακτηριστικές απορροφήσεις			
Τάση –OH	3.385	3.358	3.377
Τάση C-H	2.920	2.923	2918
Τάση C=O	1.739	1.736	1.740
Κάμψη H_2O , αμίδιο I	1.650	1.654	1.652
Ασύμμετρη τάση του $-\text{COO}^-$	1.606	1.612	1.606
Παραμόρφωση αρωματικού δακτυλίου	1.508	1.511	1.507
Κάμψη CH_2 , συνδυασμός της δόνησης παραμόρφωσης –OH, τάσης C-O των φαινολών και δόνηση κάμψης COH των φαινολών, συμμετρική τάση του $-\text{COO}^-$	1.427	1.431	1.426
Κάμψης CH_2 , τάση C-C, κάμψης –OH κυτταρίνης	1.374	1.375	1.375
Δονήσεις σκελετού C-C και C-O, κάμψη C-H και δόνηση δακτυλίου πολυσακχάρων	1.324	1.323	1.326
Εντός επιπέδου κάμψη –OH, δόνηση τάσης C-O των φαινολικών δακτυλίων, ασύμμετρη τάση PO_2^- των νουκλεϊκών οξέων, τάση του C-O-C	1.251	1.254	1.248
τάση C-O-C	1.160	1.164	1.164
Αντισυμμετρική τάση του γλυκοζιδικού δεσμού	1.116	1.116	1.120
Δόνηση παραμόρφωσης του $\text{C}_1\text{-O}$ σε συνδιασμό τη δόνης κάμψης του –OH (β-γλυκοζιδικού δεσμού)	900	900	899
Δόνηση παραμόρφωσης του $\text{C}_1\text{-O}$ σε συνδιασμό τη δόνησης κάμψης του –OH (α-γλυκοζιδικού δεσμού)	837	837	836

4.2 Στατιστική επεξεργασία των φασμάτων FT-IR

Στην παρούσα μελέτη διεξήχθησαν δύο πειράματα στατικής ανάλυσης με το λογισμικό TQ Analyst με τις εξής ομάδες:

1. γεωγραφική ταξινόμηση
2. βοτανική ταξινόμηση

Η κάθε μια από αυτές τις δύο ομάδες πειραμάτων εξετάστηκε ξεχωριστά στηριζόμενη σε δύο παραμέτρους:

1. το είδος επεξεργασίας των φασμάτων απορρόφησης (εξομαλυνση με ή χωρίς τη μέθοδο Kubelka-Munk και κανονικοποίηση) και
2. το τμήμα του κάθε φυτού (άνθη, φύλλα/βράκτια και στελέχη)

4.2.1 Διαχωριστική ανάλυση με βάση τη βοτανική ταξινόμηση του *Sideritis*

Για τη διαχωριστική ανάλυση του *Sideritis* με βάση τη βοτανική ταξινόμηση χρησιμοποιήθηκαν οι εξής κλάσεις-ομάδες:

1. *Sideritis clandestina* subsp. *Peloponnesiaca*,
2. *Sideritis raeseri* Boiss. & Heldr. subsp. *Raeseri*,
3. *Sideritis scardica* Griseb.,
4. *Sideritis clandestina* (Bory & Chaub) Hayek subsp. *Clandestina*,
5. *Sideritis syriaca* L. subsp. *Syriaca*,
6. *Sideritis euboica* Heldr,
7. *Sideritis sipylea*

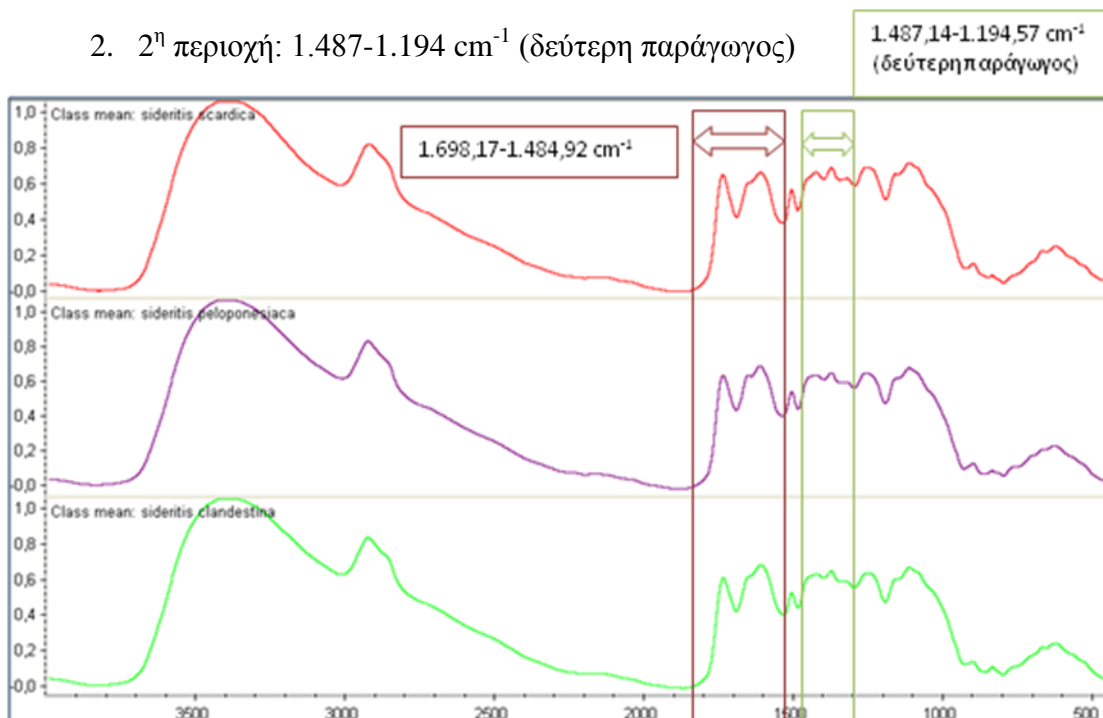
4.2.1.1. Διαχωρισμός των εξομαλυνθέντων φασμάτων FT-IR

Τα φάσματα που υπέστησαν εξομαλυνση χωρίς τη μέθοδο Kubelka-Munk εισήχθησαν στο λογισμικό πρόγραμμα TQ Analyst, προκειμένου να υποστούν διαχωριστική ανάλυση με βάση τις κλάσεις που αναφέρονται παραπάνω στο 4.2.1.

4.2.1.1.1 Άνθη

. Οι φασματικές περιοχές που επιλέχθηκαν είναι οι εξής:

- 1^η περιοχή: 1.698 -1.484 cm^{-1} και
- 2^η περιοχή: 1.487-1.194 cm^{-1} (δεύτερη παράγωγος)



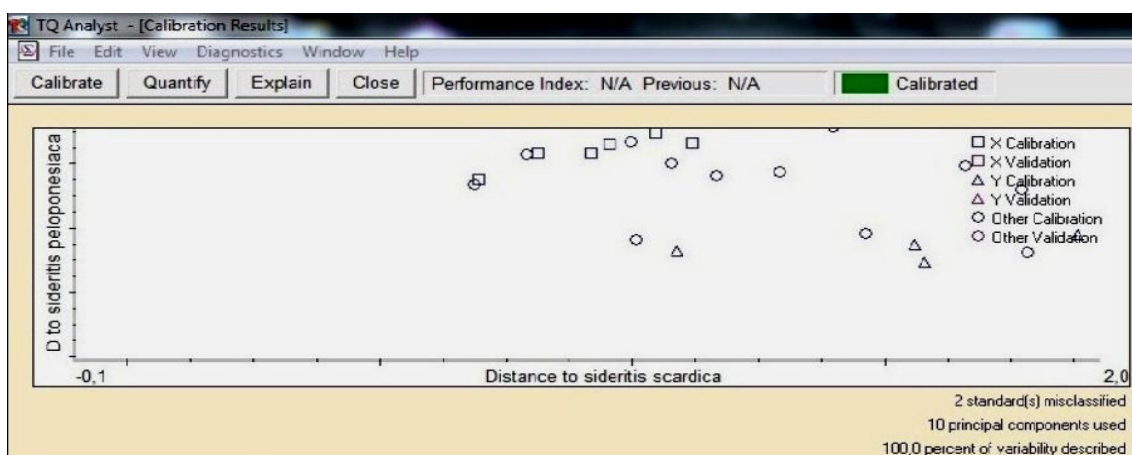
Εικόνα 4.4 Ενδεικτικές περιοχές επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

1^η περιοχή: Σε αυτή την περιοχή εντοπίζονται η απορρόφηση γύρω στα 1650 cm^{-1} , που αποδίδεται στη κάμψη απορροφόμενου νερού (Pappas et al. 2002, Pappas et al. 1998), στη δόνηση τάσης του C=C (Socrates 2001) και στην ύπαρξη του αμιδίου I μιας και η απορρόφηση είναι χαρακτηριστική του μορίου (Basbasi et al.2014, Pappas et al. 1998, Schulz et al. 2007). Επίσης παρατηρείται ασύμμετρη τάση του $-\text{COO}^-$ γύρω από τη περιοχή των 1600 cm^{-1} , που οφείλεται στις πηκτίνες σύμφωνα με τους Chatjigakis et al. (1998). Χαρακτηριστική κορυφή που αποδίδεται στη λιγνίνη αποτελεί η περιοχή των 1506 cm^{-1} , που οφείλεται συγκεκριμένα στη παραμόρφωση αρωματικού δακτυλίου της λιγνίνης (Pappas et al. 1998, Vivekanand et al. 2014).

Η ύπαρξη απορροφόμενου νερού επηρεάζει τη υφή των φασμάτων και συνεπώς ενδέχεται να καλύπτει τις κορυφές άλλων χαρακτηριστικών ομάδων, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνει την αποκάλυψη των διαφοροποιήσεων. Επομένως ενδεχομένως επηρεάζει και τη προκειμένη διαχωριστική ανάλυση.

2^η περιοχή: Παρουσιάζει μια κορυφή στη περιοχή 1434-1421 cm^{-1} , που υποδηλώνει τη δόνηση κάμψης CH_2 (Pappas et al. 2002, Schulz et al. 2007), το συνδυασμό της δόνησης παραμόρφωσης του $-\text{OH}$, τη δόνηση τάσης του C-O των φαινολών, τη δόνηση κάμψης COH των φαινολών και τη συμμετρική τάση δόνησης του $-\text{COO}^-$, που αποδίδεται στις πηκτίνες (Schulz et al. 2007). Στα 1.374 cm^{-1} περίπου αποδίδονται δονήσεις κάμψης του CH_2 , που χαρακτηρίζουν τη κυτταρίνη (Alonso-Simon et al. 2004), δονήσεις κάμψης του $-\text{OH}$ της κυτταρίνης (Pappas et al. 2002), και δονήσεις τάσης του C-C (Socrates 2001). Η απορρόφηση στα 1335-1321 cm^{-1} αντιπροσωπεύει τις σκελετικές δονήσεις του C-C και του C-O (Pappas et al. 2002), τη δόνηση κάμψης C-H και τη δόνηση δακτυλίου πολυσακχάρων (Schulz et al. 2007). Η κορυφή στη περιοχή 1249-1229 cm^{-1} σχετίζεται με την εντός επιπέδου δονήσεις κάμψης του $-\text{OH}$ της κυτταρίνης (Pappas et al. 2002) και εμφανίζεται ως ασύμμετρη τάση του του PO_2^- των νουκλεϊκών οξέων. Η απορρόφηση στη περιοχή αυτή χαρακτηρίζει τη λιγνίνη παρουσιάζοντας δόνηση τάσης του C-O των φαινολικών δακτυλίων (Vivekanand et al. 2014).

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.4 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην δύο διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλασεις που ορίζονται στο 4.2.1 ανέρχεται στο 92%.



Εικόνα 4.5 Διαχωρισμός των άνθεων εξομαλυνθέντων φασμάτων απορρόφησης με βάση τη βοτανική ταξινόμηση του Sideritis στις περιοχές 1.698 -1.484 cm^{-1} και 1.487-1.194 cm^{-1} (δεύτερης παραγώγου)

Τα αποτελέσματα της διαχωριστική ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.2. Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινομήσής της. Τά φάσματα 14 και 16 του πίνακα 4.2 είναι τα μόνα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκουν τα φάσματα 14 και 16 είναι το *Sideritis raeseri* και το *Sideritis scardica* αντίστοιχα, ενώ κατατάσσονται στο *Sideritis scardica* και στο *Sideritis raeseri* αντίστοιχα.

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

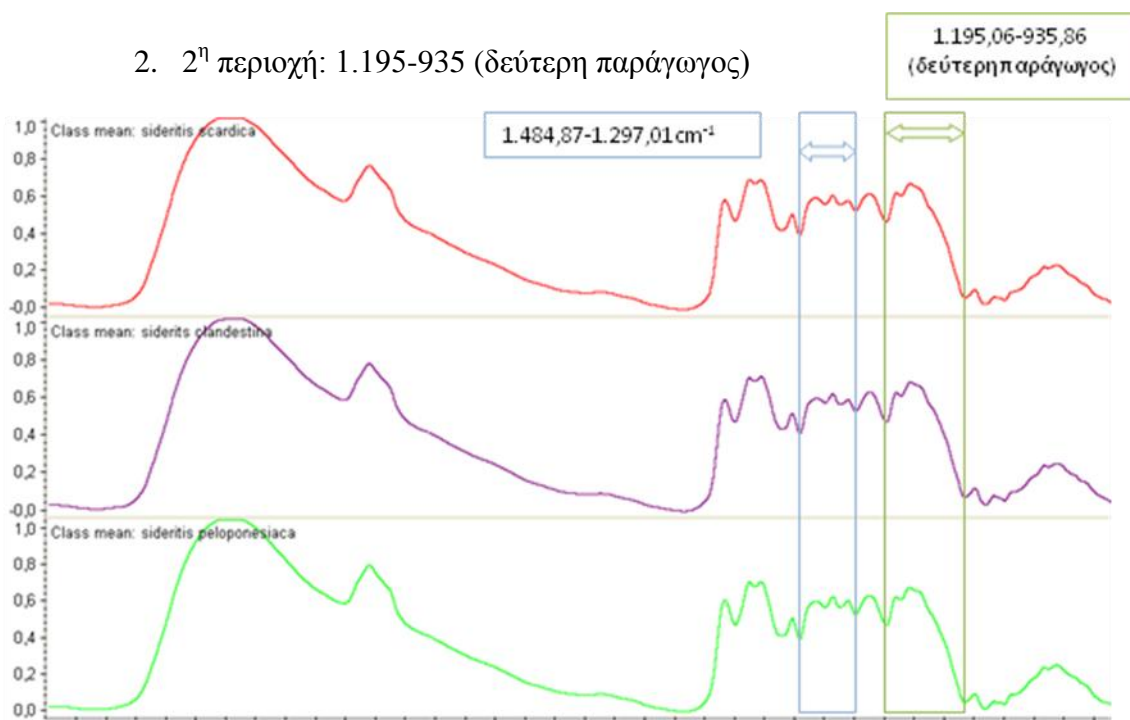
Inde	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Taigetos Mani sideritis clandestina	sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,7356	Sideritis syriaca	1,1173
2	Parnwna Agrio sideritis clandestina	sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,7356	sideritis syriaca	0,8874
3	Alwnistaina- Arkadia - sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	Sideritis peloponesiaca	0,9436	sideritis syriaca	1,6047
4	Xelmos- Ntourtouvana sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	Sideritis peloponesiaca	0,8703	sideritis euboaceae	1,2334
5	Xelmos- Mauroudata Stugos sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,826	sideritis raeseri	0,9168
6	Anatoliko Mainalo sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,7342	sideritis euboaceae	1,1111
7	Dirfys -Euvoia sideritis euboaceae	Sideritis euboaceae	Sideritis euboaceae	0,634	sideritis iaca	0,9609
8	Euvoias Agrio sideritis euboaceae	Sideritis euboaceae	sideritis euboaceae	0,634	sideritis scardica	0,6881
9	Samothraki sideritis raeseri	Sideritis raeseri	sideritis raeseri	1,0877	sideritis euboaceae	1,2767
10	Karpenisi sideritis raeseri	Sideritis raeseri	Sideritis raeseri	1,0237	sideritis scardica	1,1672
11	Brynaina- Magnisias sideritis raeseri	Sideritis raeseri	sideritis raeseri	1,1067	sideritis scardica	1,2911

12	Tsepelovo-Iwannina sideritis raeseri	Sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,6901	sideritis euboaceae	0,8956
13	Timfi-Iwannina sideritis raeseri	Sideritis raeseri		Sideritis raeseri	0,8825	sideritis euboaceae	0,91
14	Armanitsa Preveza sideritis raeseri	sideritis raeseri	#	sideritis scardica	0,7905	sideritis raeseri	0,9442
15	Tzoumerka-Surrako sideritis raeseri	sideritis raeseri		Sideritis raeseri	0,8453	sideritis scardica	1,0769
16	Olympos sideritis scardica	sideritis scardica	#	Sideritis raeseri	0,8758	sideritis scardica	0,9198
17	Paggaios sideritis scardica	Sideritis scardica		Sideritis scardica	0,6949	sideritis raeseri	0,7578
18	Flwrina-Filiwtas sideritis scardica	Sideritis scardica		sideritis scardica	1,1177	sideritis raeseri	1,411
19	Magnisia- Anavra- Orthis sideritis scardica	Sideritis scardica		Sideritis scardica	0,8119	sideritis raeseri	1,1908
20	Agrafa-Thrapsimi-Karditsa sideritis scardica.	Sideritis scardica		Sideritis scardica	1,0456	sideritis raeseri	1,2255
21	Falakrou Agrio sideritis scardica	Sideritis scardica		Sideritis scardica	0,9552	sideritis raeseri	1,0471
22	Mutilini-Agiasos sideritis sipylea	Sideritis sipylea		sideritis sipylea	0	sideritis clandestina	1,7616
23	Kriti sideritis syriaca	sideritis syriaca		Sideritis syriaca	0,5851	sideritis clandestina	0,835
24	Ierapetra-Kriti sideritis syriaca	sideritis syriaca		sideritis syriaca	0,5851	sideritis peloponesiaca	0,8076
25	Thesprwtia-Aulotopos-Souli Sideritis raeseri	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,8453	sideritis scardica	1,0769

4.2.1.1.2 Φύλλα/βράκτια

Για τη διεξαγωγή της διαχωριστικής ανάλυσης των φασμάτων τους έγινε η περιοχή των εξής περιοχών:

- 1^η περιοχή: 1.484-1.297 cm⁻¹
- 2^η περιοχή: 1.195-935 (δεύτερη παράγωγος)



Εικόνα 4.6 Ενδεικτικές περιοχές επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

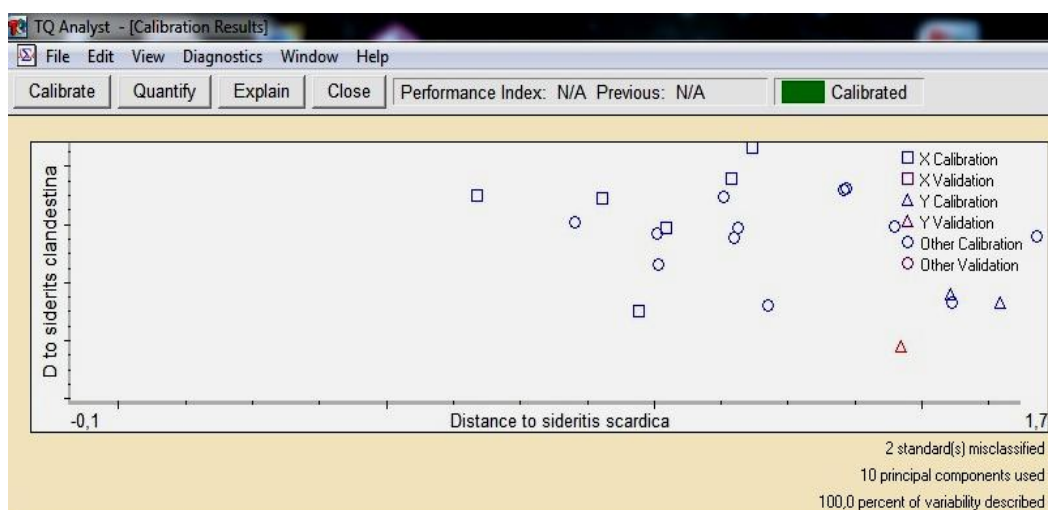
1^η περιοχή: Παρουσιάζει μια κορυφή στη περιοχή 1434-1421 cm⁻¹, που υποδηλώνει τη δόνηση κάμψης CH₂ (Pappas et al. 2002, Schulz et al. 2007), το συνδυασμό της δόνησης παραμόρφωσης του -OH, τη δόνηση τάσης του C-O των φαινολών, τη δόνηση κάμψης COH των φαινολών και τη συμμετρική τάση δόνησης του -COO⁻, που αποδίδεται στις πηκτίνες (Schulz et al. 2007). Στα 1.374 cm⁻¹ περίπου αποδίδονται δονήσεις κάμψης του CH₂, που χαρακτηρίζουν τη κυτταρίνη (Alonso-Simon et al. 2004), δονήσεις κάμψης του -OH της κυτταρίνης (Pappas et al. 2002), και δονήσεις τάσης του C-C (Socrates 2001). Η απορρόφηση στα 1335-1321 cm⁻¹ αντιπροσωπεύει τις σκελετικές δονήσεις του C-C και του C-O (Pappas et al. 2002), τη δόνηση κάμψης C-H και τη δόνηση δακτυλίου πολυσακχάρων (Schulz et al. 2007). Η κορυφή στη περιοχή 1249-1229 cm⁻¹ σχετίζεται με την εντός επιπέδου δονήσεις κάμψης του -OH της κυτταρίνης (Pappas et al. 2002) και εμφανίζεται ως ασύμμετρη τάση του του PO₂⁻ των νουκλεϊκών οξέων. Η απορρόφηση στη περιοχή αυτή χαρακτηρίζει τη λιγνίνη

παρουσιάζοντας δόνηση τάσης του C-O των φαινολικών δακτυλίων (Vivekanand et al. 2014).

2^η περιοχή: Η περιοχή 1169-1162 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O-C γλυκοζιδικού δεσμού της κυτταρίνης (Alonso-Simon et al. 2004) και στη περιοχή γύρω του 1116 cm^{-1} παρουσιάζει αντισυμμετρική τάση του γλυκοζιδικού δεσμού

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.7 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην δύο διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάση τις κλασεις που ορίζονται στο 4.2.1 ανέρχεται στο 92,59%.

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.3. Στον πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησής τους. Τα φάσματα 5 και 20 του πίνακα 4.3 είναι τα μόνα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκουν τα φάσματα 5 και 20 είναι το *Sideritis peloponesiaca* και το *Sideritis scardica* αντίστοιχα, ενώ κατατάσσονται στο *Sideritis raeseri* και στο *Sideritis clandestina* αντίστοιχα.



Εικόνα 4.7 Διαχωρισμός των φύλλων/βρακτίων εξομαλυνθέντων φασμάτων απορρόφησης με βάση τη βοτανική ταξινόμηση του *Sideritis* στις περιοχές 1.484-1.297 cm^{-1} και 1.195-935 (δεύτερη παράγωγος)

Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Taigetos Mani Sideritis clandestina	sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,4534	sideritis peloponesiaca	1,0174
2	Parnwna Sideritis clandestina	Sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,8956	sideritis peloponesiaca	0,9422
3	Alwnistaina-Arkadia sideritis peloponesiaca	Sideritis peloponesiaca	Sideritis peloponesiaca	0,7233	sideritis syriaca	1,1055
4	Xelmos- Ntourmtouvana sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,7952	sideritis clandestina	0,8263
5	Xelmos- Mauroudata Stugos sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	sideritis raeseri	0,8831	sideritis peloponesiaca	0,8861
6	Anatoliko Mainalo sideritis peloponesiaca	Sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,5797	sideritis clandestina	0,8057
7	Lampeia Ori- Ilea sideritis peloponesiaca	Sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,8265	sideritis peloponesiaca	1,3972
8	Dirfys –Euvoia sideritis euboaceae	Sideritis euboaceae	sideritis euboaceae	0,6528	sideritis sipylea	1,538
9	Euvoias Agrio sideritis euboaceae	Sideritis euboaceae	sideritis euboaceae	0,6528	sideritis syriaca	0,9485
10	Samothraki sideritis raeseri	Sideritis raeseri	sideritis raeseri	1,111	sideritis scardica	1,3583
11	Karpenisi sideritis raeseri	Sideritis raeseri	sideritis raeseri	0,883	sideritis peloponesiaca	1,1957
12	Brynaina- Magnisias sideritis raeseri	Sideritis raeseri	sideritis raeseri	0,8206	sideritis scardica	1,1287
13	Tsepelovo-Iwannina sideritis raeseri	Sideritis raeseri	sideritis raeseri	0,7663	sideritis scardica	1,0086
14	Timfi-Iwannina sideritis raeseri	Sideritis raeseri	sideritis raeseri	0,8177	sideritis scardica	1,1554
15	Armanitsa Preveza sideritis raeseri	Sideritis raeseri	Sideritis raeseri	0,9124	sideritis peloponesiaca	0,9791
16	Tzoumerka-Surrako- Iwannina	Sideritis raeseri	sideritis r aeseri	1,0043	sideritis scardica	1,3528

	sideritis raeseri					
17	Paggaios sideritis scardica	Sideritis scardica	sideritis scardica	0,6698	sideritis raeseri	0,8957
18	Olympos sideritis scardica	Sideritis scardica	sideritis scardica	0,903	Sideritis raeseri	1,2321
19	Flwrina- Filiwtas sideritis scardica	sideritis scardica	sideritis scardica	1,0231	sideritis peloponesiaca	1,1458
20	Magnisia- Anavra- Orthis sideritis scardica	sideritis scardica	sideritis clandestina	0,7595	sideritis scardica	0,9715
21	Agrafa-Thrapsimi- Karditsa sideritis scardica	sideritis scardica	sideritis scardica	1,1821	sideritis raeseri	1,5197
22	Falakrou Agrio sideritis scardica	sideritis scardica	sideritis scardica	1,1442	sideritis raeseri	1,5369
23	Mutilini-Agiasos sideritis sipylea	Sideritis sipylea	sideritis sipylea	0,7579	sideritis euboaceae	1,5866
24	Kriti sideritis syriaca	sideritis syriaca	sideritis syriaca	0,9264	sideritis peloponesiaca	1,5338
25	Ierapetra-Kriti sideritis syriaca	sideritis syriaca	sideritis syriaca	0,9264	sideritis peloponesiaca	1,0938
26	Thesprwtia- Aulotopos- Souli sideritis raeseri	sideritis raeseri	sideritis raeseri	0,7546	sideritis scardica	0,8529

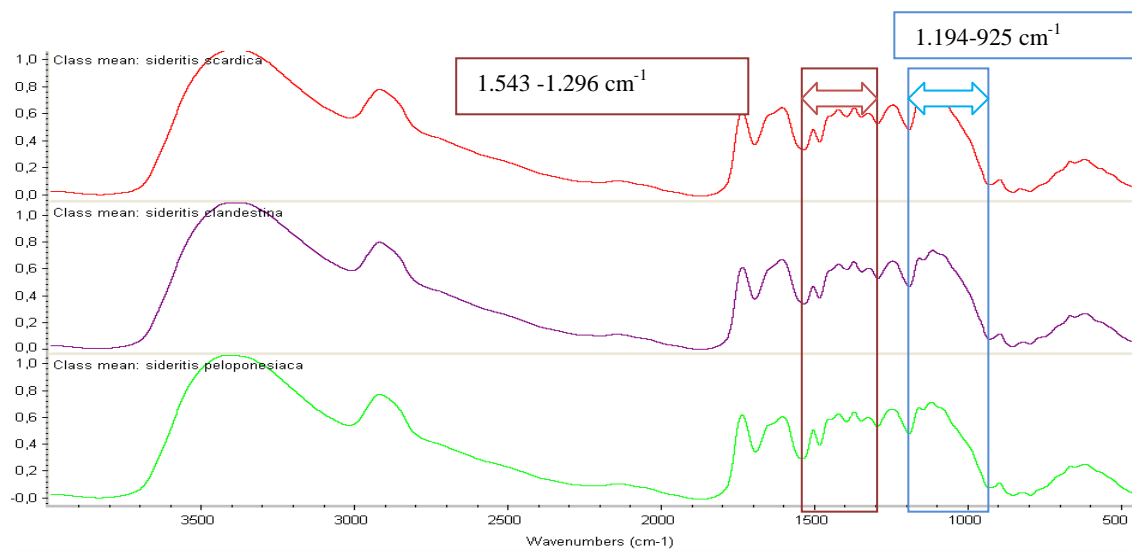
4.2.1.1.3 Στελέχη

. Οι φασματικές περιοχές που επιλέχθηκαν είναι οι εξής:

1. 1^η περιοχή: 1.543 - 1.296 cm⁻¹ και

2. 2^η περιοχή: 1.194 - 925 cm⁻¹

1η περιοχή: Περιέχει χαρακτηριστική κορυφή που αποδίδεται στη λιγνίνη στη περιοχή γύρω στα 1506 cm⁻¹, (Pappas et al. 1998, Vivekanand et al. 2014). Παρουσιάζει μια κορυφή στη περιοχή 1434-1421 cm⁻¹, που υποδηλώνει την ύπαξη φαινολών και πηκτινών (Schulz et al. 2007). Στα 1.374 cm⁻¹ περίπου αποδίδονται δονήσεις κάμψης του CH₂, που χαρακτηρίζουν τη κυτταρίνη (Alonso-Simon et al. 2004), δονήσεις κάμψης του -OH της κυτταρίνης (Pappas et al. 2002). Η απορρόφηση στα 1335-1321 cm⁻¹ αντιπροσωπεύει τη δόνηση δακτυλίου πολυσακχάρων (Schulz et al. 2007)

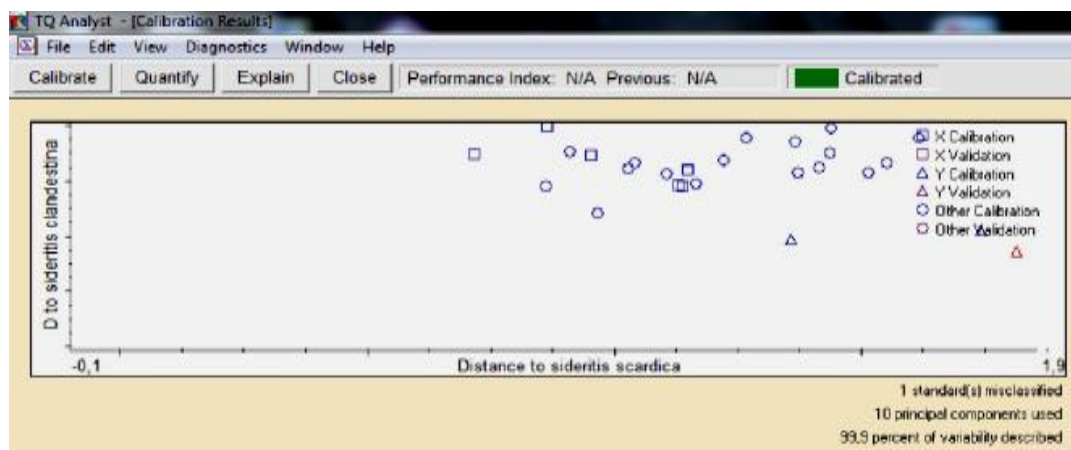


Εικόνα 4.8 Ενδεικτικές περιοχές επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

2^η περιοχή: Η περιοχή 1169-1162 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O-C γλυκοζιδικού δεσμού της κυτταρίνης (Alonso-Simon et al. 2004) και στη περιοχή γύρω του 1116 cm^{-1} παρουσιάζει αντισυμμετρική τάση του γλυκοζιδικού δεσμού.

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.9 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην ενός διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλασεις που ορίζονται στο 4.2.1 ανέρχεται στο 96,29%.

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.4. Στον πίνακα 4.4 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησής τους. Το φάσμα 10 του πίνακα 4.4 είναι το μόνο που δεν ταξινομήθηκε επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκει το φάσμα 10 είναι το *Sideritis scardica* αντίστοιχα, ενώ κατατάσσεται στο *Sideritis syriaca*. Στις δύο προηγούμενες διαχωριστικές αναλύσεις η αμέσως επόμενη κλάση ταξινόμησης των φασμάτων μη επιτυχούς ταξινόμησης ήταν η πραγματική τους κλάση. Σε αυτή τη διαχωριστική ανάλυση όμως παρατηρείται, πως η επόμενη κλάση ταξινόμησης για το *Sideritis scardica* είναι στο *Sideritis peloponnesiaca*. Συγκρίνοντας τα ποσοστά επιτυχούς ταξινόμησης των εξομαλυνθέντων φασμάτων για τα τρία διαφορετικά τμήματα του φυτικού υλικού (άνθη, φύλλα/βράκτια και στελέχη), παρατηρούμε πως τα στελέχη κατέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό.



Εικόνα 4.9 Διαχωρισμός των στελεχών εξομαλυνθέντων φασμάτων απορρόφησης με βάση τη βοτανική ταξινόμηση του *Sideritis* στις περιοχές $1.194-925\text{ cm}^{-1}$ και $1.543-1.296\text{ cm}^{-1}$

Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Taigetos Mani	sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,8624	Sideritis raeseri	1,7145
2	Parnwna Agrio	sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,969	sideritis euboaceae	1,2443
3	Alwnistaina-Arkadia	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,7076	sideritis euboaceae	0,7695
4	Xelmos- Ntourntouvana	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,5711	sideritis scardica	1,2658
5	Xelmos- Mauroudata Stugos	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,4898	sideritis scardica	1,0408
6	Anatoliko Mainalo-Butina Arkadia	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,3607	sideritis euboaceae	1,0381
7	Lampeia Ori-Ileia	sideritis clandestina	sideritis clandestina	1,057	sideritis sipylea	1,734
8	Dirfys -Euvoia	sideritis euboaceae	sideritis euboaceae	0,8534	sideritis r aeseri	1,1092
9	Euvoias Agrio	sideritis euboaceae	sideritis euboaceae	0,8534	sideritis peloponesiaca	1,0552
10	Samothraki	sideritis	sideritis	0,6865	sideritis	0,8382

		raeseri		raeseri		sipylea	
11	Karpenisi	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,9016	sideritis scardica	0,9087
12	Brynaina- Magnisias	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,0429	sideritis syriaca	1,3293
13	Tsepelovo-Iwannina	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,6314	sideritis scardica	1,0277
14	Timfi-Iwannina	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,6434	sideritis euboaceae	0,9594
15	Armanitsa Preveza	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,1395	sideritis sipylea	1,1544
16	Tzoumerka-Surrako-Iwannina	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,0833	sideritis scardica	1,3652
17	Olympos	sideritis scardica		sideritis scardica	0,7174	sideritis raeseri	0,8043
18	Paggiao	sideritis scardica		sideritis scardica	0,8633	sideritis raeseri	1,2955
19	Flwrina- Filiwtas	sideritis scardica		sideritis scardica	1,1294	sideritis clandestina	1,4611
20	Magnisia- Anavra- Orthis	sideritis scardica	#	sideritis syriaca	0,8414	sideritis peloponesiaca	0,9408
21	Agrafa-Thrapsimi-Karditsa	sideritis scardica		sideritis scardica	1,1383	sideritis raeseri	1,2933
22	Falakrou Agrio	sideritis scardica		sideritis scardica	1,1498	sideritis raeseri	1,4292
23	Mutilini-Agiasos	sideritis sipylea		sideritis sipylea	0,7753	sideritis euboaceae	1,0418
24	Kriti Stelexi-	sideritis syriaca		sideritis syriaca	0,7358	sideritis sipylea	0,8493
25	Ierapetra-Kriti	sideritis syriaca		sideritis syriaca	0,7358	Sideritis raeseri	1,402
26	Thesprwtia-Aulotopos- Souli	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,7397	sideritis scardica	0,8607

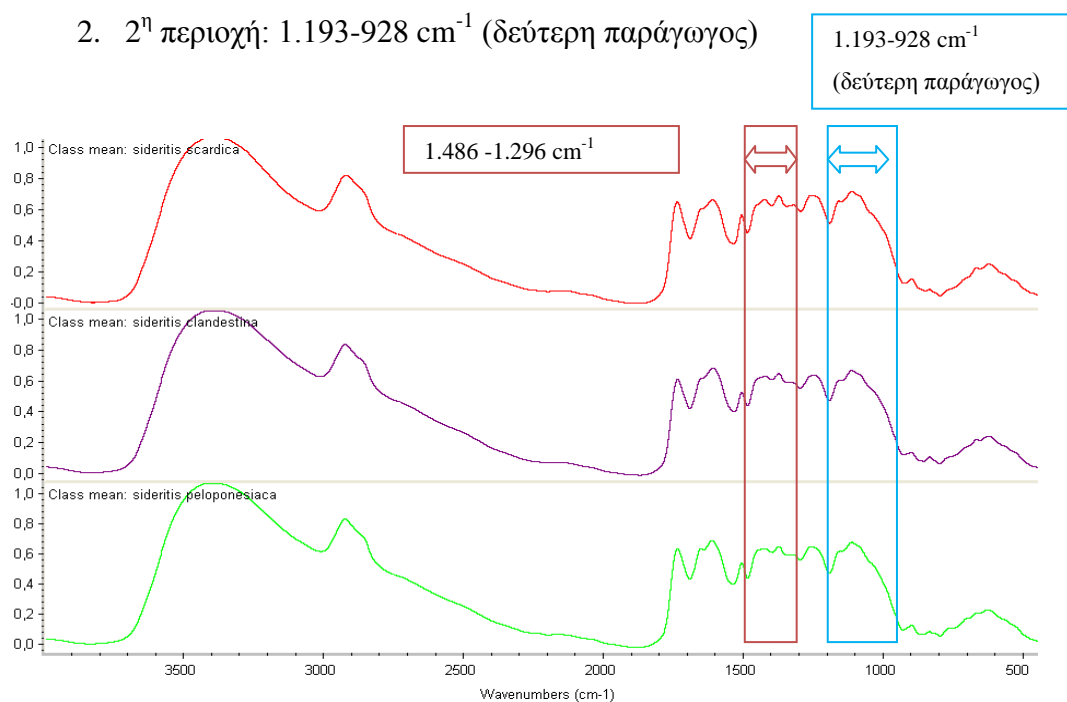
4.2.1.2. Διαχωρισμός των εξομαλυνθέντων Kubelka-Munk φασμάτων FT-IR

Τα εξομαλυνμένα φάσματα που επεξεργάστηκαν με τη μέθοδο Kubelka-Munk εισήχθησαν στο λογισμικό πρόγραμμα TQ Analyst, προκειμένου να υποστούν διαχωριστική ανάλυση με βάση τις κλάσεις που αναφέρονται παραπάνω στο 4.2.1.

4.2.1.2.1 Ανθη

. Οι φασματικές περιοχές που επιλέχθηκαν είναι οι εξής:

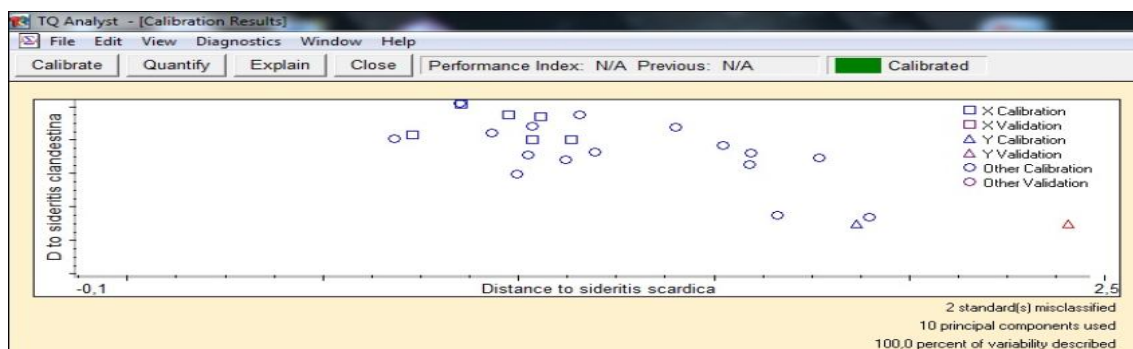
- 1^η περιοχή: 1.486 -1.296 cm^{-1} και
- 2^η περιοχή: 1.193-928 cm^{-1} (δεύτερη παράγωγος)



Εικόνα 4.10 Ενδεικτικές περιοχές επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

1^η περιοχή: Στη περιοχή αυτή εντοπίζεται μια κορυφή στη περιοχή 1434-1421 cm^{-1} , που υποδηλώνει την ύπαρξη πηκτινών (Schulz et al. 2007). Ύπαρξη κυτταρίνης αποδίδεται στη κορυφή απορρόφησης 1.374 cm^{-1} (Alonso-Simon et al. 2004, Pappas et al. 2002), ενώ η παρουσία κορυφής απορρόφησης στα 1335-1321 cm^{-1} υποδηλώνει την ύπαρξη πολυσακχάρων (Schulz et al. 2007).

2^η περιοχή: Η περιοχή 1169-1162 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O-C γλυκοζιδικού δεσμού της κυτταρίνης (Alonso-Simon et al. 2004) και στη περιοχή γύρω του 1116 cm^{-1} παρουσιάζει αντισυμμετρική τάση του γλυκοζιδικού δεσμού



Εικόνα 4.11 Διαχωρισμός των άνθων των Kubelka-Munk φασμάτων απορρόφησης με βάση τη βοτανική ταξινόμηση του *Sideritis* στις περιοχές 1.486 - 1.296 cm^{-1} και 1.193-928 cm^{-1} (δεύτερη παράγωγος)

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.11 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην δύο διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλασεις που ορίζονται στο 4.2.1 ανέρχεται στο 92%.

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.5. Στον πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησής τους. Το φάσμα 15 και 17 του πίνακα 4.5 είναι τα μόνα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκουν τα φάσματα 15 και 17 είναι το *Sideritis raeseri* και το *Sideritis scardica* αντίστοιχα, ενώ κατατάσσονται στο *Sideritis scardica* και στο *Sideritis raeseri* αντίστοιχα. Σε σχέση με τη διαχωριστική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στα εξομαλυμένα φάσματα άνθων παραπάνω, παρατηρεί κανείς, ότι τα φάσματα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς είναι ακριβώς από το ίδιο φυτικό υλικό (γεωγραφική περιοχή) και στις δύο περιπτώσεις. Οι ζώνες απορροφήσεις που επιλέχθηκαν για τη διαχωριστική ανάλυση δεν ήταν όμοιες, αλλά υπάρχει μια κοινή ζώνη απορρόφησης στα 1.486 - 1.296 cm^{-1} . Όσον αφορά τη διαχωριστική ανάλυση των άνθων με τη μέθοδο Kubelka-Munk δεν παρατηρείται κάποιο προβάδισμα της μεθόδου σε σχέση με τα εξομαλυνθέντα φάσματα. Διακρίνουμε δε ότι τα μη ταξινομημένα δείγματα είναι τα ίδια και με τις δύο μεθόδους.

Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

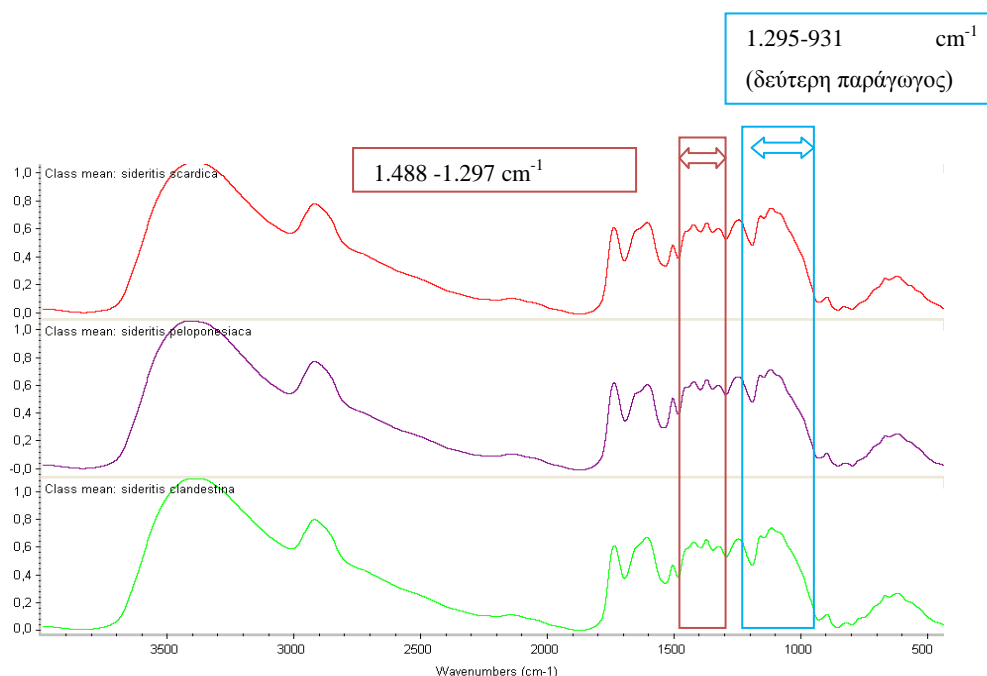
Index	Spectrum Title	Actual Class		Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Taigetos Mani sideritis clandestina	sideritis clandestina		sideritis clandestina	0,7521	sideritis syriaca	1,1371
2	Parnwna Agrio sideritis clandestina	sideritis clandestina		sideritis clandestina	0,7521	sideritis syriaca	0,8888
3	Alwnistaina- Arkadia sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca		sideritis peloponesiaca	0,9037	sideritis euboaceae	1,5195
4	Xelmos- Ntourtovvana sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca		sideritis peloponesiaca	0,9161	sideritis euboaceae	1,2805
5	Xelmos- Mauroudata Stugos sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca		sideritis peloponesiaca	0,8002	sideritis raeseri	0,9943
6	Anatoliko Mainalo-Butina Arkadia sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca		sideritis peloponesiaca	0,859	sideritis euboaceae	1,1043
7	Dirfys -Euvoia sideritis euboaceae	sideritis euboaceae		sideritis euboaceae	0,6511	sideritis peloponesiaca	0,9643
8	Euvoias Agrio sideritis euboaceae	sideritis euboaceae		sideritis euboaceae	0,6511	sideritis scardica	0,6826
9	Samothraki sideritis raeseri	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,141	sideritis euboaceae	1,2897
10	Karpenisi sideritis raeseri	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,8261	sideritis scardica	0,9948
11	Brynaina- Magnisias sideritis raeseri	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,09	sideritis scardica	1,1936
12	Thesprwtia-Aulotopos- Souli sideritis raeseri	Sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,8472	sideritis scardica	0,9312
13	Tsepelovo-Iwannina sideritis raeseri.	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,7088	sideritis peloponesiaca	0,8781
14	Timfi-Iwannina sideritis raeseri	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,8291	sideritis euboaceae	0,9592
15	Armanitsa Preveza sideritis raeseri	sideritis raeseri	<>	sideritis scardica	0,8493	sideritis raeseri	0,937
16	Tzoumerka-Surrako- Iwannina sideritis raeseri.	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,8915	sideritis scardica	1,157
17	Olympos sideritis scardica	sideritis scardica	<>	sideritis raeseri	0,8979	Sideritis scardica	0,9738
18	Paggaios sideritis scardica	sideritis scardica		sideritis scardica	0,7292	Sideritis raeseri	0,86

19	Flwrina-Filiwtas sideritis scardica	sideritis scardica		sideritis scardica	1,1359	Sideritis raeseri	1,4039
20	Magnisia- Anavra- Orthis sideritis scardica	sideritis scardica		sideritis scardica	0,8534	sideritis raeseri	1,2147
21	Agrafa-Thrapsimi-Karditsa sideritis scardica.	sideritis scardica		sideritis scardica	1,0567	sideritis raeseri	1,1951
22	Falakrou Agrio sideritis scardica	Sideritis scardica		sideritis scardica	1,0339	sideritis raeseri	1,1284
23	Mutilini-Agiasos sideritis sipylea	sideritis sipylea		sideritis sipylea	0	sideritis clandestina	1,647
24	Kriti Sideritis syriaca	sideritis syriaca		sideritis syriaca	0,5244	sideritis clandestina	0,8831
25	Ierapetra-Kriti Sideritis syriaca	sideritis syriaca		sideritis syriaca	0,5244	sideritis clandestina	0,8494

4.2.1.2.2. Φύλλα/βράκτια

. Οι φασματικές περιοχές που επιλέχθηκαν είναι οι εξής:

- 1^η περιοχή: 1.488 -1.297 cm^{-1} και
- 2^η περιοχή: 1.295-931 cm^{-1} (δεύτερη παράγωγος)



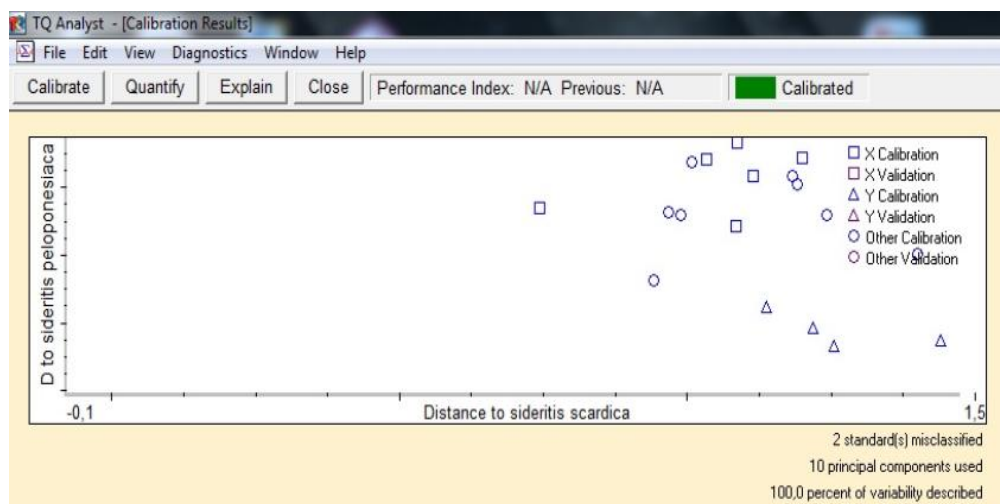
Εικόνα 4.12 Ενδεικτικές περιοχές επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

1^η περιοχή: Στη περιοχή αυτή εντοπίζεται μια κορυφή στη περιοχή 1434-1421 cm^{-1} , που υποδηλώνει την ύπαρξη πηκτινών (Schulz et al. 2007). Η παρουσία κυτταρίνης και

πολυσυακχάρων συνδέεται με την απορρόφηση στα 1.374 cm^{-1} και $1335\text{-}1321\text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα (Alonso-Simon et al. 2004, Pappas et al. 2002, Schulz et al. 2007).

2^η περιοχή: Στη περιοχή $1249\text{-}1229\text{ cm}^{-1}$ εντοπίζεται κορυφή απορρόφησης που υποδηλώνει ύπαρξη κυτταρίνης (Pappas et al. 2002), ενώ στη συγκεκριμένη ζώνη απορρόφησης αποδίδεται ασύμμετρη δόνηση τάσης του του PO_2^- των νουκλεϊκών οξέων. Επίσης η περιοχή $1169\text{-}1162\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O-C γλυκοζιδικού δεσμού της κυτταρίνης (Alonso-Simon et al. 2004) και στα 1.116 cm^{-1} εντοπίζεται αντισυμμετρική τάση του γλυκοζιδικού δεσμού.

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.13 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλύν δύο διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλασεις που ορίζονται στο 4.2.1 ανέρχεται στο 92,59%.



Εικόνα 4.13 Διαχωρισμός των φύλλων/βρακτίων των Kubelka-Munk φασμάτων απορρόφησης με βάση τη βοτανική ταξινόμηση του Sideritis στις περιοχές $1.488\text{ - }1.297\text{ cm}^{-1}$ και $1.295\text{-}931\text{ cm}^{-1}$ (δεύτερη παράγωγος)

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.6. Στον πίνακα 4.6 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησής τους. Το φάσμα 13 και 21 του πίνακα 4.6 είναι τα μόνα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που

ανήκουν τα φάσματα 13 και 21 είναι το *Sideritis raeseri* και το *Sideritis scardica* αντίστοιχα, ενώ κατατάσσονται στο *Sideritis peloponesiaca* και στο *Sideritis euboaceae*.

Οι ζώνες απορρόφησης που επιλέχθηκαν για τη διαχωριστική ανάλυση φύλλων/βρακτίων είναι σχεδόν ίδιες με αυτές που επιλέχθηκαν για τα εξομαλυνθέντα φάσματα φύλλων/βρακτίων παραπάνω. Ο αριθμός των «αποτυχημένων» ταξινομήσεων είναι επίσης ίδιος, αλλά τα μη ταξινομημένα φάσματα διαφέρουν στη μία και στην άλλη περίπτωση.

Πίνακας 4.6 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

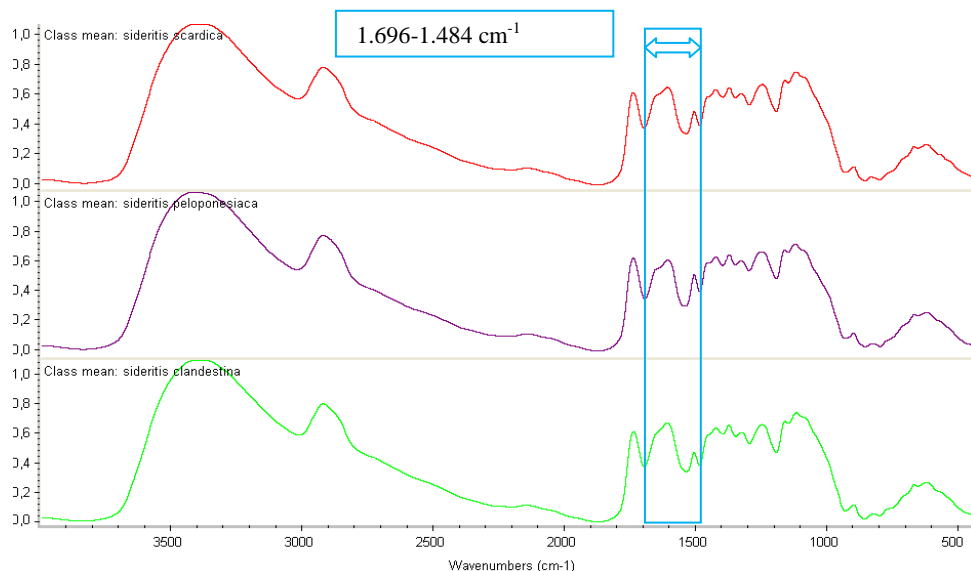
Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Taigetos Mani	sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,8669	sideritis scardica	1,5771
2	Parnwna Agrio	sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,9511	sideritis scardica	1,0072
3	Lampeia Ori-Ileia	Sideritis clandestina	Sideritis clandestina	1,0995	sideritis scardica	1,6992
4	Alwnistaina-Arkadia	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,3678	sideritis raeseri	1,176
5	Xelmos- Ntourntouvana	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,6237	sideritis scardica	1,1378
6	Xelmos- Mauroudata Stugos	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,465	sideritis raeseri	0,906
7	Anatoliko Mainalo- Butina Arkadia	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,3351	sideritis raeseri	1,1582
8	Dirfys -Euvoia	sideritis euboaceae	sideritis euboaceae	0,6988	sideritis raeseri	1,357
9	Euvoias Agrio	sideritis euboaceae	sideritis euboaceae	0,6988	Sideritis raeseri	1,1788
10	Samothraki	sideritis raeseri	sideritis raeseri	0,626	sideritis euboaceae	1,0869
11	Karpenisi	sideritis raeseri	sideritis raeseri	0,7774	sideritis euboaceae	0,8689
12	Brynaina- Magnisias	sideritis raeseri	sideritis raeseri	1,0401	sideritis syriaca	1,417
13	Thesprwtia- Aulotopos- Souli	sideritis raeseri	> sideritis peloponesiaca	0,8125	Sideritis raeseri	0,8305

14	Tsepelovo-Iwannina	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,7969	sideritis peloponesiaca	1,0133
15	Timfi-Iwannina	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,566	Sideritis scardica	0,9665
16	Armanitsa Preveza	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,0131	sideritis scardica	1,1827
17	Tzoumerka-Surrako- Iwannina	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,1853	sideritis peloponesiaca	1,8019
18	Olympos	sideritis scardica		sideritis scardica	0,7438	sideritis raeseri	1,2689
19	Paggaios	Sideritis scardica		sideritis scardica	1,1995	sideritis r raeseri	1,2986
20	Flwrina- Filiwtas	sideritis scardica		sideritis scardica	1,1147	Sideritis clandestina	1,2198
21	Magnisia- Anavra- Orthis	sideritis scardica	>	sideritis euboaceae	0,8283	sideritis raeseri	1,0416
22	Agrafa-Thrapsimi- Karditsa	sideritis scardica		sideritis scardica	1,0328	sideritis euboaceae	1,3387
23	Falakrou Agrio	Sideritis scardica		sideritis scardica	1,0861	sideritis clandestina	1,5106
24	Mutilini-Agiasos	sideritis sipzlea		sideritis sipzlea	0,8233	sideritis syriaca	1,9762
25	Kriti	sideritis syriaca		sideritis syriaca	0,7537	sideritis raeseri	1,2507
26	Ierapetra-Kriti	sideritis syriaca		sideritis syriaca	0,7537	sideritis sipzlea	1,4736

4.2.1.2.3. Στελέχη

. Οι φασματική περιοχή που επιλέχθηκε είναι οι εξής:

1^η περιοχή: 1.696-1.484 cm^{-1}



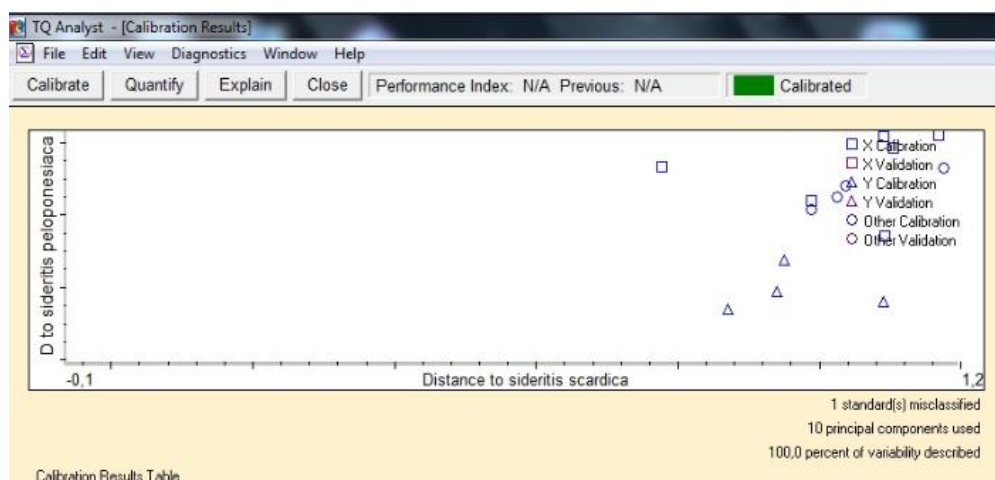
Εικόνα 4.14 Ενδεικτική περιοχή επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

1^η περιοχή: Σε αυτή τη ζώνη απορρόφησης εντοπίζεται στα 1650 cm^{-1} , που αποδίδεται σε απορροφημένο νερό (Pappas et al. 2002, Pappas et al. 1998), και στην ύπαρξη του αμιδίου I (Basbasi et al. 2014, Pappas et al. 1998, Schulz et al. 2007). Επίσης ασύμμετρη τάση του $-\text{COO}^-$ παρατηρείται γύρω από τη περιοχή των 1600 cm^{-1} , που οφείλεται στις πηκτίνες σύμφωνα με τους Chatjigakis et al. (1998), ενώ χαρακτηριστική κορυφή στη περιοχή των 1506 cm^{-1} υποδηλώνει ύπαρξη λιγνίνης (Pappas et al. 1998, Vivekanand et al. 2014).

Η ύπαρξη απορροφόμενου νερού επηρεάζει τη υφή των φασμάτων και συνεπώς ενδέχεται να καλύπτει τις κορυφές άλλων χαρακτηριστικών ομάδων, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνει την αποκάλυψη των διαφοροποιήσεων. Επομένως ενδεχομένως επηρεάζει και τη προκειμένη διαχωριστική ανάλυση.

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.15 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλήν ενός διαχωρίστηκαν

πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλάσεις που ορίζονται στο 4.2.1 ανέρχεται στο 96,29%.



Εικόνα 45.15 Διαχωρισμός των στελεχών των Kubelka-Munk φασμάτων απορρόφησης με βάση τη βοτανική ταξινόμηση του *Sideritis* στη περιοχή 1.696-1.484 cm^{-1}

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.7. Στον πίνακα 4.7 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησής τους. Το φάσμα 21 του πίνακα 4.7 είναι το μόνο που δεν ταξινομήθηκε επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκει το φάσμα 21 είναι το *Sideritis scardica*, ενώ κατατάσσεται στο *Sideritis euboaceae*.

Οι ζώνες απορρόφησης, που επιλέχθηκαν για τη διαχωριστική ανάλυση των στελεχών με τη μέθοδο Kubelka-Munk, σχετικά διαφέρουν με αυτές των εξομαλυνθέντων φασμάτων, παρόλα αυτά η ταξινόμηση του φάσματος 21 δεν πραγματοποιείται με επιτυχία και στις δύο μεθόδους. Παρουσιάζουν μια κοινή περιοχή απορρόφησης στα 1.543,03- 1.484,86 cm^{-1} . Στη περιοχή αυτή αποδίδεται κορυφή απορρόφησης χαρακτηριστική της λιγνίνης. Συγκρίνοντας τη συγκεκριμένη διαχωριστική ανάλυση στελεχών με αυτή των εξομαλυνθέντων φασμάτων, παρατηρεί κανείς ότι ο αριθμός αποτυχημένων ταξινόμησεων παραμένει ίδιος. Όσον αφορά τη διαχωριστική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στα τρία τμήματα του φυτικού υλικού (άνθη, φύλλα/βράκτια και στελέχη) με τη μέθοδο Kubelka-Munk φαίνεται, πως τα στελέχη διαθέτουν το υψηλότερο ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης.

Πίνακας 4.7 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Taigetos Mani Sideritis clandestina	Sideritis clandestina	Sideritis clandestina	0,7138	Sideritis scardica	1,3183
2	Parnwna Agrio Sideritis clandestina	Sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,9536	sideritis scardica	0,9881
3	Lampeia Ori-Ileia Sideritis clandestina	sideritis clandestina	sideritis clandestina	1,0289	sideritis scardica	1,7553
4	Alwnistaina-Arkadia sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,4057	sideritis euboaceae	0,9114
5	Xelmos- Ntourntouvana sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,693	Sideritis scardica	0,9509
6	Xelmos- Mauroudata sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,4725	sideritis euboaceae	0,7322
7	Anatoliko Mainalo- Butina Arkadia sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,3475	sideritis euboaceae	0,864
8	Dirfys -Euvoia sideritis euboaceae	sideritis euboaceae	sideritis euboaceae	0,7715	sideritis syriaca	0,9986
9	Euvoias Agrio sideritis euboaceae.	sideritis euboaceae	sideritis euboaceae	0,7715	sideritis peloponesiaca	0,9691
10	Samothraki sideritis raeseri.	sideritis raeseri	sideritis raeseri	0,7565	sideritis euboaceae	0,8616
11	Karpenisi sideritis raeseri	Sideritis raeseri	sideritis raeseri	0,7365	sideritis euboaceae	0,9965
12	Brynaina- Magnisias sideritis raeseri	sideritis raeseri	Sideritis raeseri	1,0136	sideritis syriaca	1,3815
13	Thesprwtia- Aulotopos- Souli sideritis raeseri	sideritis raeseri	sideritis raeseri	0,9316	sideritis scardica	1,0376
14	Tsepelovo-Iwannina sideritis raeseri	sideritis raeseri	sideritis raeseri	0,7223	sideritis peloponesiaca	1,0684
15	Timfi-Iwannina sideritis raeseri	sideritis raeseri	sideritis raeseri	0,6322	sideritis scardica	1,1755
16	Armanitsa Preveza sideritis raeseri	Sideritis raeseri	Sideritis raeseri	1,1501	sideritis euboaceae	1,197

17	Tzoumerka-Surrako-Iwannina sideritis raeseri	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,1757	sideritis euboaceae	1,7131
18	Olympos Sideritis scardica.	Sideritis scardica		sideritis scardica	0,7778	sideritis raeseri	1,2891
19	Paggaio Sideritis scardica	sideritis scardica		sideritis scardica	1,1678	sideritis raeseri	1,237
20	Flwrina- Filiwtas Sideritis scardica	sideritis scardica		sideritis scardica	1,1051	Sideritis clandestina	1,1161
21	Magnisia- Anavra- Orthis Sideritis scardica	sideritis scardica	>	sideritis euboaceae	0,7987	sideritis peloponesiaca	0,8557
22	Agrafa-Thrapsimi- Karditsa Sideritis scardica	sideritis scardica		sideritis scardica	0,9882	sideritis peloponesiaca	1,1019
23	Falakrou Agrio Sideritis scardica	sideritis scardica		sideritis scardica	1,0911	sideritis peloponesiaca	1,5422
24	Mutilini-Agiasos sideritis sipzlea	sideritis sipzlea		sideritis sipzlea	0,7472	Sideritis syriaca	2,1343
25	Kriti S sideritis syriaca	sideritis syriaca		sideritis syriaca	0,7217	sideritis raeseri	1,1887
26	Ierapetra-Kriti sideritis syriac	sideritis syriaca		sideritis syriaca	0,7217	sideritis euboaceae	1,4845

4.2.1.3. Διαχωρισμός των κανονικοποιημένων φασμάτων FT-IR

Τα κανονικοποιημένα φάσματα (άνθεων, φύλλων/βρακτίων και στελεχών) εισήχθησαν στο λογισμικό πρόγραμμα TQ Analyst, προκειμένου να υποστούν διαχωριστική ανάλυση με βάση τις κλάσεις που αναφέρονται παραπάνω στο 4.2.1.

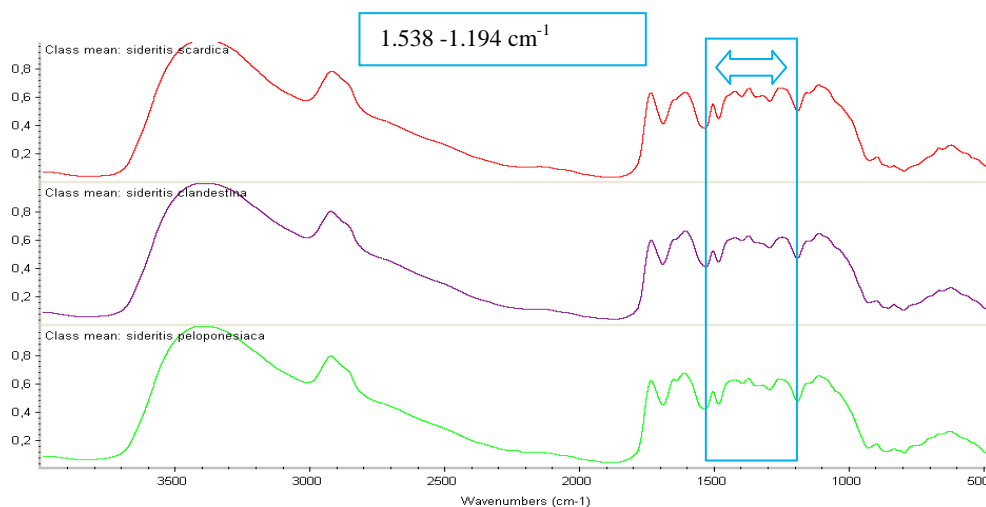
4.2.1.3.1 Ανθη

Η φασματική περιοχή που επιλέχθηκε είναι η εξής:

- 1^η περιοχή: 1.538 -1.194 cm⁻¹

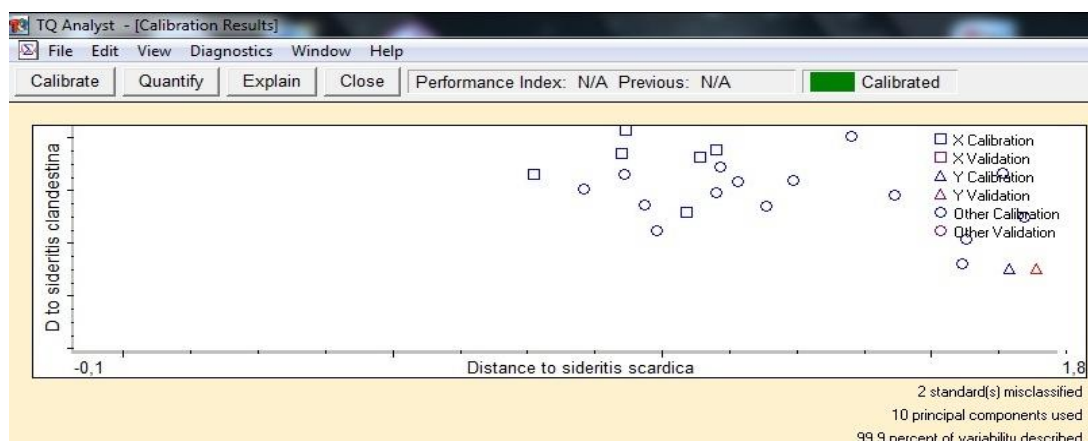
1^η περιοχή: Στη ζώνη απορρόφησης που επιλέχτηκε εντοπίζεται χαρακτηριστική κορυφή που αποδίδεται στη λιγνίνη στη περιοχή των 1506 cm⁻¹ (Pappas et al. 1998, Vivekanand et al. 2014). Επίσης παρουσιάζει μια κορυφή στη περιοχή 1434-1421 cm⁻¹, που υποδηλώνει τη συμμετρική τάση δόνησης του -COO⁻, που αποδίδεται στις πηκτίνες (Schulz et al. 2007). Στα 1.374 cm⁻¹ περίπου αποδίδονται δονήσεις κάμψης του CH₂, που χαρακτηρίζουν τη κυτταρίνη (Alonso-Simon et al. 2004) και δονήσεις κάμψης του -OH της κυτταρίνης (Pappas et al. 2002). Η απορρόφηση στα 1335-1321 cm⁻¹ μαρτυρά την

ύπαρξη πολυσακχάρων (Schulz et al. 2007), ενώ κορυφή στη περιοχή $1249-1229\text{ cm}^{-1}$ υποδηλώνει ύπαρξη κυτταρίνης, DNA και (Vivekanand et al. 2014).



Εικόνα 4.16 Ενδεικτική περιοχή επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.17 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην δυο διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλασεις που ορίζονται στο 4.2.1 ανέρχεται στο 92%.



Εικόνα 4.17 Διαχωρισμός των άνθων των κανονικοποιημένων φασμάτων απορρόφησης με βάση τη βοτανική ταξινόμηση του Sideritis στη περιοχή $1.538 - 1.194\text{ cm}^{-1}$

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.8. Στον πίνακα 4.8 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινομήσής τους. Το φάσμα 5 και 21 του πίνακα 4.8 είναι τα μόνα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκει το φάσματα 5 και 21 είναι το *Sideritis peloponesiaca* και *Sideritis scardica*, ενώ κατατάσσονται στο *Sideritis raeseri* και στο *Sideritis euboaceae* αντίστοιχα.

Η περιοχή που επιλέχθηκε για τη συγκεκριμένη διαχωριστική ανάλυση ενώ συμφωνεί με αυτή των εξομαλυνθέντων φασμάτων, δεν συνάδει με τα αποτελέσματα των αποτυχημένων ταξινομήσεων της ανάλυσης, όπως παραδείγματος χάριν συμβαίνει με τη μέθοδο Kubelka-Munk. Παρόλα αυτά συγκρίνοντας τις τρεις μεθόδους μεταξύ τους όσον αφορά τον αριθμό των αποτυχημένων ταξινομήσεων δεν παρατηρούνται διαφοροποιήσεις.

Πίνακας 4.8 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Taigetos-Mani	Sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,758	sideritis raeseri	1,2096
2	Parnwna (agriο)	sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,758	sideritis syriaca	1,0186
3	Alwnistaina-Arkadia	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	1,0057	sideritis clandestina	1,6558
4	Xelmos-Ntourntouvana	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,8868	sideritis scardica	1,3513
5	Xelmos-Maurodata Stugos	sideritis peloponesiaca	sideritis raeseri	0,5711	sideritis scardica	0,9897
6	Anatoliko Mainalo-Butina-Arkadia	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,5614	sideritis scardica	1,1007
7	Dirfis- Euvoia	sideritis euboaceae	sideritis euboaceae	0,6271	Sideritis syriaca	0,6879
8	Euvoias(agriο)	sideritis euboaceae	Sideritis euboaceae	0,6271	Sideritis raeseri	1,1944
9	Samothraki	sideritis	Sideritis	0,9594	sideritis	1,1413

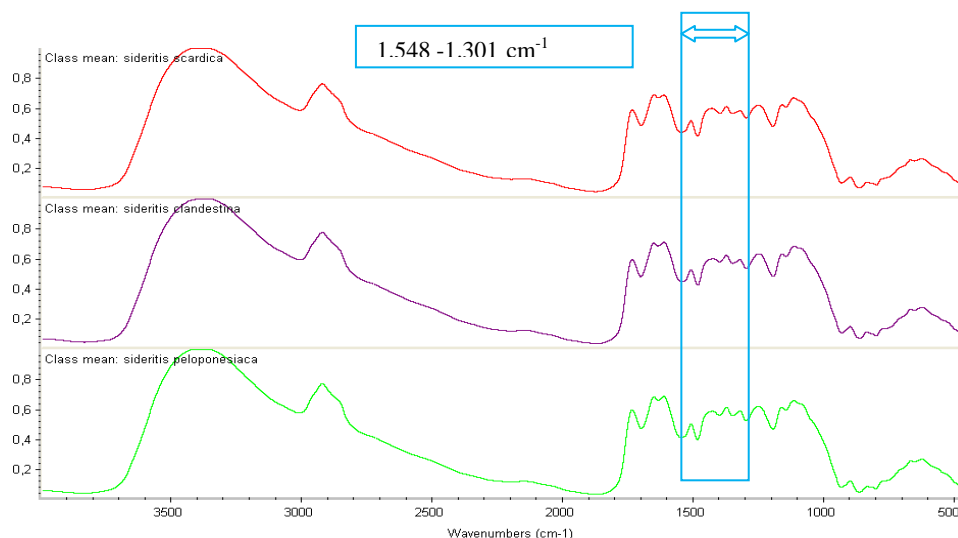
		raeseri		raeseri		scardica	
10	Karpenisi	sideritis raeseri		Sideritis raeseri	0,9625	sideritis scardica	0,9681
11	Brynaina Magnisias	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,1507	sideritis peloponesiaca	1,4971
12	Thesprwtia- Aulotopos-Souli	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,6818	sideritis scardica	1,1077
13	Tsepelovo- Iwannina	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,6904	sideritis peloponesiaca	0,9082
14	Timfi-Iwannina	Sideritis raeseri		Sideritis raeseri	1,1243	sideritis euboaceae	1,1559
15	Armanitsa-Preveza	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,684	sideritis scardica	0,8539
16	Tzoumerka- Surrako- Iwannina	sideritis raeseri		Sideritis raeseri	0,7075	sideritis scardica	0,9305
17	Olympos sideritis	Sideritis scardica		Sideritis scardica	0,9308	Sideritis raeseri	1,2551
18	Paggaiio sideritis	sideritis scardica		sideritis scardica	0,9242	Sideritis raeseri	1,0825
19	Flwrina-Filiwtas	sideritis scardica		sideritis scardica	1,1008	sideritis raeseri	1,6017
20	Anavra-Orthis- Magnisia	sideritis scardica		sideritis scardica	0,7605	sideritis raeseri	1,1791
21	Agrafa-Thrapsimi- Karditsa	sideritis scardica		Sideritis euboaceae	0,7172	sideritis syriaca	0,9575
22	Falakrou (agriio)	sideritis scardica		sideritis scardica	1,0711	sideritis raeseri	1,2347
23	Agiasos-Mutilini	sideritis sypileia		sideritis sypileia	0	sideritis clandestina	2,3549
24	Kriti sideritis syriaca	sideritis syriaca		Sideritis syriaca	0,646	Sideritis clandestina	0,801
25	Ierapetra- Kriti	sideritis syriaca		Sideritis syriaca	0,646	Sideritis euboaceae	0,8941

4.2.1.3.2. Φύλλα/βράκτια

Η φασματική περιοχή που επιλέχτηκε είναι η εξής:

- 1^η περιοχή: 1.548 -1.301 cm^{-1}

1^η περιοχή: Στη ζώνη απορρόφησης που επιλέχτηκε εντοπίζεται κορυφή που υποδηλώνει την ύπαρξη της λιγνίνης στη περιοχή των 1506 cm^{-1} (Pappas et al. 1998, Vivekanand et al. 2014). Επίσης παρουσιάζει μια κορυφή στη περιοχή 1434-1421 cm^{-1} , που μαρτυρά ύπαρξη πηκτινών (Schulz et al. 2007). Στα 1.374 cm^{-1} περίπου αποδίδονται δονήσεις κάμψης του CH_2 , που χαρακτηρίζουν τη κυτταρίνη (Alonso-Simon et al. 2004) και δονήσεις κάμψης του $-\text{OH}$ της κυτταρίνης (Pappas et al. 2002). Η απορρόφηση στα 1335-1321 cm^{-1} μαρτυρά την ύπαρξη πολυσακχάρων (Schulz et al. 2007)



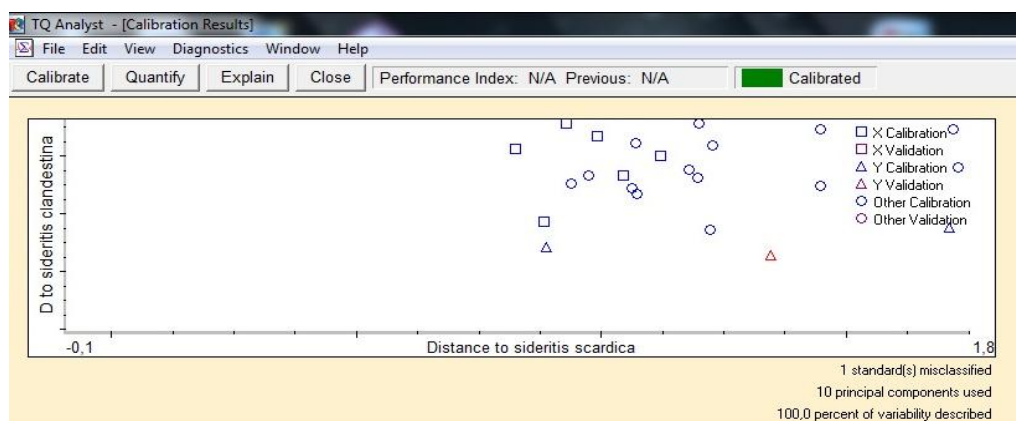
Εικόνα 4.18 Ενδεικτική περιοχή επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.19 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην ενός διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλασεις που ορίζονται στο 4.2.1 ανέρχεται στο 96,29%.

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.9. Στον πίνακα 4.9 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησής τους. Το φάσμα 5 του πίνακα 4.9 είναι το μόνο που δεν ταξινομήθηκε επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκει το

φάσμα 5 είναι το *Sideritis peloponesiaca*, ενώ κατατάσσεται στο *Sideritis raeseri*. Το φάσμα 5 εντοπίζεται και κατά διαχωριστική ανάλυση των εξομαλυνθέντων φασμάτων ως φάσμα μη επιτυχούς ταξινόμησης.

Η συγκεκριμένη διαχωριστική ανάλυση θεωρείται ως πιο επιτυχής σε σχέση με τις άλλες δύο. Ο αριθμός των αποτυχημένων ταξινομήσεων μειώνεται στο ένα φάσμα, καθιστώντας τη μέθοδο καταλληλότερη.



Εικόνα 4.19 Διαχωρισμός των φύλλων/βρακτίων των κανονικοποιημένων φασμάτων απορρόφησης με βάση τη βοτανική ταξινόμηση του *Sideritis* στη περιοχή 1.548 -1.301 cm^{-1}

Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Taigetos- Mani	sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,6393	sideritis peloponesiaca	1,0098
2	Parnwas (agri)	sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,7123	sideritis peloponesiaca	0,7299
3	Alwnistaina- Arkadia	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,5818	sideritis sipylea	0,8794
4	Xelmos- Ntourntouvana	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,739	sideritis clandestina	0,8671
5	Xelmos- Mauroudata Stugos	sideritis peloponesiaca	<> sideritis raeseri	0,9153	sideritis peloponesiaca	0,9857
6	Anatoliko Mainalo- Butina-	sideritis peloponesiaca	sideritis peloponesiaca	0,4539	sideritis scardica	1,073

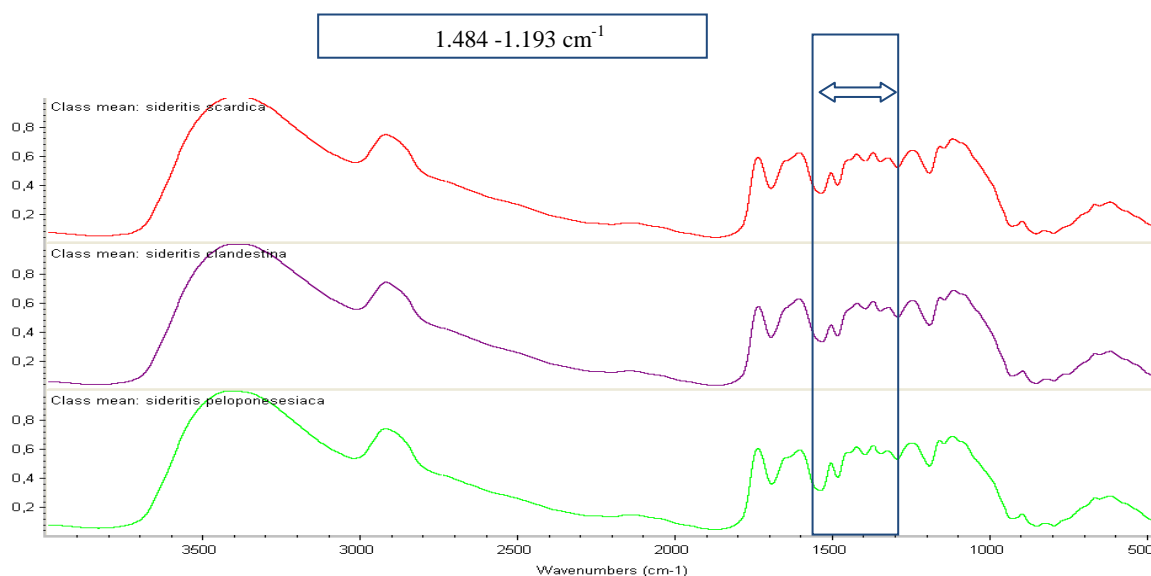
	Arkadia						
7	Lampeia Ori- Divri- Ileia	sideritis clandestina		sideritis clandestina	0,8795	sideritis peloponesiaca	1,6679
8	Dirfis- Euvoia	sideritis euboaceae		sideritis euboaceae	0,6683	sideritis sipylea	1,3352
9	Euvoias(agrio)	sideritis euboaceae		sideritis euboaceae	0,6683	sideritis syriaca	0,8268
10	Samothraki	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,1224	sideritis scardica	1,4473
11	Karpenisi	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,5925	sideritis peloponesiaca	0,9835
12	Brynaina Magnisias	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,8463	sideritis scardica	1,0689
13	Thesprwtia- Aulotopos-Souli	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,1156	sideritis peloponesiaca	1,2134
14	Tsepelovo- Iwannina	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,8259	sideritis scardica	0,9394
15	Timfi-Iwannina	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,915	sideritis scardica	1,1975
16	Armanitsa- Preveza	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,7944	sideritis peloponesiaca	0,9081
17	Tzoumerka- Surrako- Iwannina	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,0059	sideritis scardica	1,198
18	Olympos	sideritis scardica		sideritis scardica	0,9274	sideritis raeseri	1,1676
19	Paggaiio.	sideritis scardica		sideritis scardica	0,8237	sideritis raeseri	0,8647
20	Flwrina- Filiwtas	sideritis scardica		sideritis scardica	1,1196	sideritis peloponesiaca	1,1329
21	Anavra-Orthys- Magnisia	sideritis scardica		sideritis scardica	0,8818	sideritis clandestina	0,9371
22	Agrafa- Thrapsimi- Karditsa	sideritis scardica		sideritis scardica	0,9925	sideritis raeseri	1,4457
23	Falakrou (agrio)	sideritis scardica		sideritis scardica	1,0439	sideritis raeseri	1,3127
24	Agiasos-Mutilini	sideritis sipylea		sideritis sipylea	0,7954	sideritis euboaceae	1,4173
25	Kriti	sideritis syriaca		sideritis syriaca	0,9249	sideritis euboaceae	1,579
26	Ierapetra- Kriti	sideritis syriaca		sideritis syriaca	0,9249	sideritis euboaceae	0,9397

4.2.1.3.3. Στελέχη

Η φασματική περιοχή που επιλέχθηκε είναι η εξής:

- 1^η περιοχή: 1.484 -1.193 cm^{-1}

1^η περιοχή: Παρουσιάζει μια κορυφή στη περιοχή 1434-1421 cm^{-1} , που μαρτυρά ύπαρξη πηκτινών (Schulz et al. 2007). Στην περιοχή των 1.374 cm^{-1} περίπου αποδίδονται δονήσεις που είναι χαρακτηριστικές για τη κυτταρίνη (Alonso-Simon et al. 2004, Pappas et al. 2002). Η απορρόφηση στα 1335-1321 cm^{-1} μαρτυρά την ύπαρξη πολυσακχάρων (Schulz et al. 2000). Η κορυφή στη περιοχή 1249-1229 cm^{-1} σχετίζεται με τη κυτταρίνη (Pappas et al. 2002) το DNA και τη λιγνίνη (Vivekanand et al. 2014).

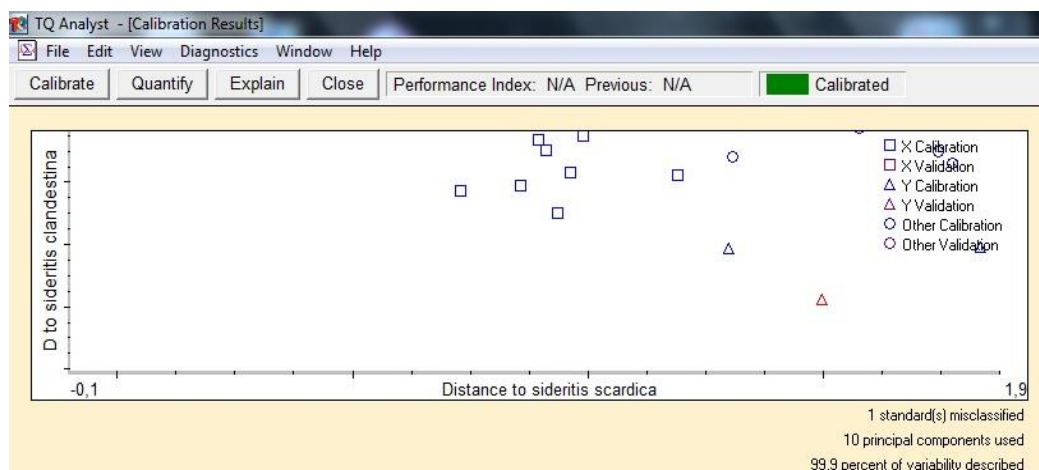


Εικόνα 4.20 Ενδεικτική περιοχή επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.21 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην ενός διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλασεις που ορίζονται στο 4.2.1 ανέρχεται στο 96,29%.

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.10. Στον πίνακα 4.10 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησής τους. Το φάσμα 8 του πίνακα 4.10 είναι το μόνο που δεν ταξινομήθηκε επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκει το φάσμα 8 είναι το *Sideritis euboaceae*, ενώ κατατάσσεται στο *Sideritis syriaca*.

Συγκρίνοντας τις τρεις μεθόδους μεταξύ τους όσον αφορά τον αριθμό των αποτυχημένων ταξινομήσεων δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις. Όσον αφορά τη διαχωριστική ανάλυση των κανονικοποιημένων φασμάτων για τα τρία τμήματα του φυτικού υλικού(στελέχη,φύλλα/βράκτια και άνθη) φαίνεται πως τα στελέχη και τα φύλλα/βράκτια διαθέτουν το μεγαλύτερο ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης. Τα στελέχη όμως και στο σύνολο των τριών μεθόδων διαθέτουν το υψηλότερο ποσοστό, καθιστώντας τα, τα καταλληλότερα για τη βοτανική ταξινόμηση του γένους *Sideritis*.



Εικόνα 4.21 Διαχωρισμός των στελεχών των κανονικοποιημένων φασμάτων απορρόφησης με βάση τη βοτανική ταξινόμηση του *Sideritis* στη περιοχή 1.484 - 1.193 cm⁻¹

Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Taigetos-Mani	sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,5551	sideritis scardica	1,4965
2	Parnwna (agriο)	sideritis clandestina	sideritis clandestina	0,9662	sideritis peloponesesiaca	1,2104
3	Alwnisstaina- Arkadia	sideritis peloponesesiaca	sideritis peloponesesiaca	0,4545	sideritis euboaceae	0,9893
4	Xelmos- Ntourntouvana	sideritis peloponesesiaca	sideritis peloponesesiaca	0,779	sideritis euboaceae	1,0559
5	Xelmos- Ntourntouvana	sideritis peloponesesiaca	sideritis peloponesesiaca	0,6136	sideritis euboaceae	0,9002
6	Anatoliko	sideritis	sideritis	0,6282	sideritis	0,8596

	Mainalo- Butina- Arkadia	peloponesesiaca		peloponesesiaca		euboaceae	
7	Lampeia Ori- Ileia	sideritis clandestina		sideritis clandestina	0,9757	sideritis scardica	1,8334
8	Dirfis- Euvoia	sideritis euboaceae	◊	sideritis syriaca	0,7247	sideritis euboaceae	0,7298
9	Euvoias(agrio)	sideritis euboaceae		sideritis euboaceae	0,7298	sideritis peloponesesiaca	1,0777
10	Samothraki	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,921	sideritis syriaca	1,1172
11	Karpenisi	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,8908	sideritis scardica	1,0609
12	Brynaina Magnisias	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,1046	sideritis syriaca	1,7946
13	Thesprwtia- Aulopos-Souli	sideritis scardica		sideritis scardica	0,729	sideritis peloponesesiaca	1,315
14	Tsepelovo- Iwannina	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,7508	sideritis scardica	1,578
15	Timfi-Iwannina	sideritis scardica		sideritis scardica	0,8563	sideritis raeseri	1,2243
16	Armanitsa- Preveza	sideritis raeseri		sideritis raeseri	1,1064	sideritis euboaceae	1,6752
17	Tzoumerka- Surrako- Iwannina	sideritis raeseri		sideritis raeseri	0,9785	sideritis scardica	1,8117
18	Olympos	sideritis scardica		sideritis scardica	0,9909	sideritis raeseri	1,7311
19	Paggaiio	sideritis scardica		sideritis scardica	0,8941	sideritis raeseri	1,3945
20	Flwrina-Filiwtas	sideritis scardica		sideritis scardica	0,9369	sideritis clandestina	1,2536
21	Anavra-Orthys- Magnisia	sideritis scardica		sideritis scardica	0,962	sideritis peloponesesiaca	1,1803
22	Agrafa- Thrapsimi- Karditsa	sideritis scardica		sideritis scardica	0,9116	sideritis raeseri	1,6153
23	Falakrou (agrio)	sideritis scardica		sideritis scardica	1,1915	sideritis clandestina	1,5627
25	Agiasos-Mutilini	sideritis sipylea		sideritis sipylea	0,784	sideritis euboaceae	2,4432
26	Kriti	sideritis syriaca		sideritis syriaca	0,7811	sideritis euboaceae	1,4574

4.2.2 Διαχωριστική ανάλυση με βάση τη γεωγραφική ταξινόμηση του γένους *Sideritis*

Για τη διαχωριστική ανάλυση του *Sideritis* με βάση τη γεωγραφική ταξινόμηση του χρησιμοποιήθηκαν οι εξής κλάσεις-ομάδες:

Μακεδονία, Θεσσαλία, Ηπειρος, Πελοπόννησος, Μυτιλήνη, Ευβοία, Κρήτη

4.2.2.1. Διαχωρισμός των εξομαλυνθέντων φασμάτων FT-IR

Τα φάσματα που υπέστησαν εξομάλυνση χωρίς τη μέθοδο Kubelka-Munk εισήχθησαν στο λογισμικό πρόγραμμα TQ Analyst, προκειμένου να υποστούν διαχωριστική ανάλυση με βάση τις κλάσεις που αναφέρονται παραπάνω στο 4.2.2.

4.2.2.1.1 Ανθη

. Η φασματική περιοχή που επιλέχθηκε είναι η εξής:

1. 1^η περιοχή: 1.698-1.485 cm⁻¹

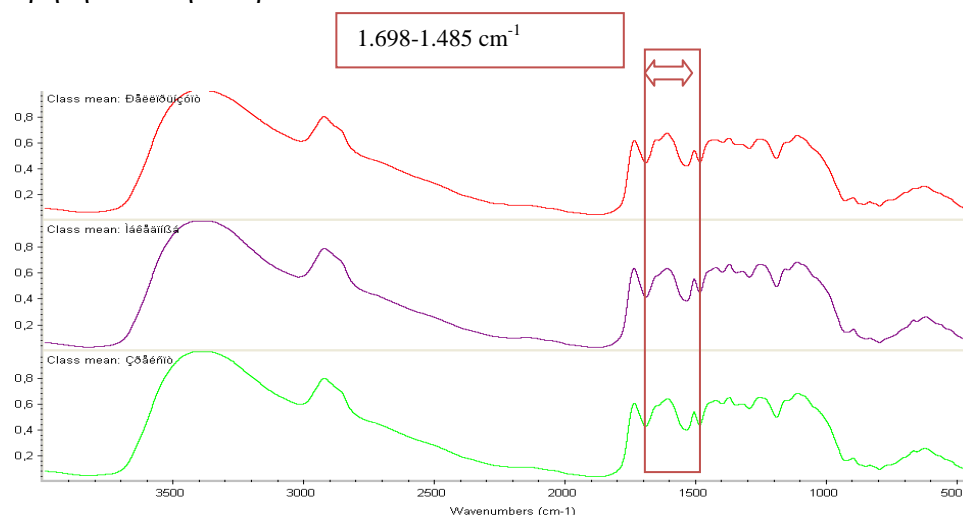
1^η περιοχή: Σε αυτή τη ζώνη απορρόφησης εντοπίζεται στα 1650 cm⁻¹, που αποδίδεται σε απορροφόμενο νερό (Pappas et al. 2002, Pappas et al. 1998), και στην ύπαρξη του αμιδίου I (Basbasi et al. 2014, Pappas et al. 1998, Schulz et al. 2007). Επίσης η απορρόφηση κοντά στη περιοχή των 1600 cm⁻¹, οφείλεται στις πηκτικές σύμφωνα με τους Chatjigakis et al. (1998), ενώ κορυφή στη περιοχή των 1506 cm⁻¹ υποδηλώνει ύπαρξη λγνίνης (Pappas et al. 1998, Vivekanand et al. 2014).

Η ύπαρξη απορροφόμενου νερού επηρεάζει τη υφή των φασμάτων και συνέπως ενδέχεται να καλύπτει τις κορυφές άλλων χαρακτηριστικών ομάδων, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνει την αποκάλυψη των διαφοροποιήσεων. Επομένως ενδεχομένως επηρεάζει και τη προκειμένη διαχωριστική ανάλυση.

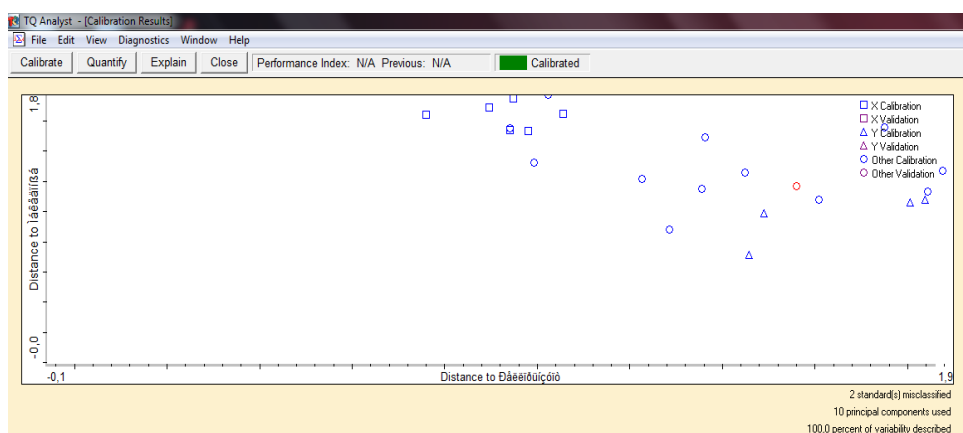
Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.23 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην δύο διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάση τις κλάσεις που ορίζονται στο 4.2.2. ανέρχεται στο 92%.

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.11. Στον πίνακα 4.11 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των

φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησής τους. Το φάσμα 21 και 24 του πίνακα 4.11 είναι τα μόνα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκει τα φάσματα 21 και 24 (Τσάι άγριο Πάρωνα και τσάι Τύμφης Ιωαννίνων) είναι η Πελοπόννησος και η Ήπειρος αντίστοιχα, ενώ κατατάσσονται στη Κρήτη και στην Έυβοια



Εικόνα 4.22 Ενδεικτική περιοχή επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης



Εικόνα 6.23 Διαχωρισμός των άνθων των εξομαλυνθέντων φασμάτων απορρόφησης με βάση τη γεωγραφική ταξινόμηση του Sideritis στη περιοχή 1.698-1.485 cm⁻¹

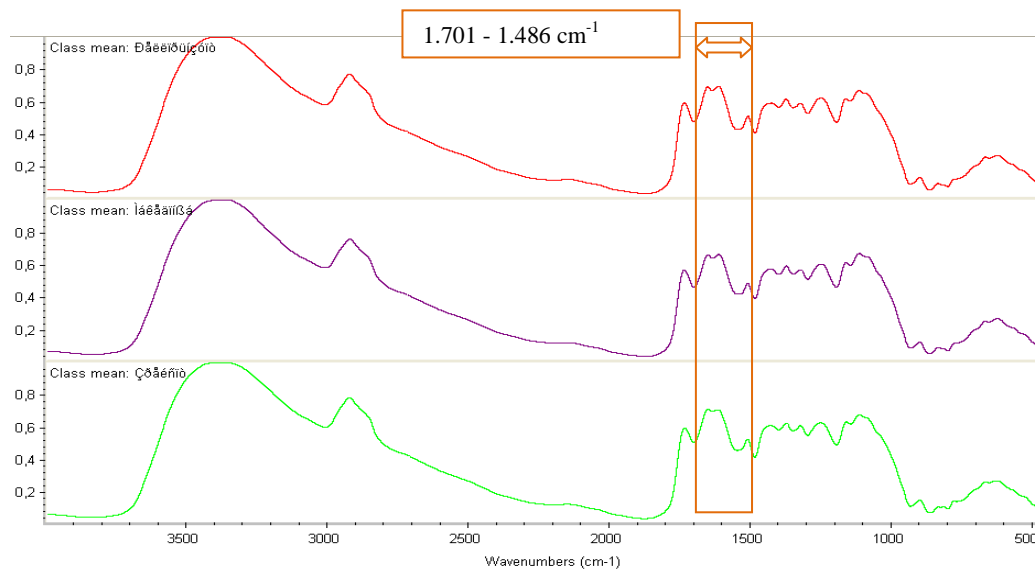
Πίνακας 4.11 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Agrafa-Thrapsimi-Karditsa	Θεσσαλία	Θεσσαλία	1,0257	Μακεδονία	1,1668
2	Alwnistaina-Arkadia	Πελοπόννησος	Πελοπόννησος	0,9487	Κρήτη	1,4051
3	Anavra-Orthis-Magnisia	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,74	Μακεδονία	1,2604
4	Anatoliko Mainalo-Butina-Arkadia	Πελοπόννησος	Πελοπόννησος	0,7597	Κρήτη	0,8983
5	Armanitsa-Preveza	Ηπειρος	Ηπειρος	0,7346	Μακεδονία	0,8834
6	Brynaina Magnisias	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,9157	Μακεδονία	1,5608
7	Euvoias(agrio)	Ευβοια	Ευβοια	0,6672	Θεσσαλία	0,9849
8	Dirfis- Euvoia	Ευβοια	Ευβοια	0,6672	Πελοπόννησος	1,0226
9	Thesprwtia-Aulotopos-Souli	Ηπειρος	Ηπειρος	0,7401	Μακεδονία	1,136
10	Ierapetra- Kriti	Κρήτη	Κρήτη	0,7381	Πελοπόννησος	0,9606
11	Karpenisi	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,7891	Μακεδονία	1,2174
12	Kriti	Κρήτη	Κρήτη	0,7381	Πελοπόννησος	0,9404
13	Xelmos-Mauroudata Stugos	Πελοπόννησος	Πελοπόννησος	0,9408	Κρήτη	1,0246
14	Agiasos-Mutilini	Μυτιλήνη	Μυτιλήνη	0	Κρήτη	1,8806
15	Xelmos-Ntourntouvana	Πελοπόννησος	Πελοπόννησος	0,8966	Ευβοια	1,019
16	Olympos.	Θεσσαλία	Θεσσαλία	1,022	Μακεδονία	1,0788
17	Paggaios	Μακεδονία	Μακεδονία	0,7141	Θεσσαλία	1,0237
18	Samothraki	Μακεδονία	Μακεδονία	1,0769	Θεσσαλία	1,2128
19	Taigetos-Mani	Πελοπόννησος	Πελοπόννησος	0,9809	Κρήτη	1,0525
20	Tzoumerka-Surrako-Iwannina	Ηπειρος	Ηπειρος	0,8306	Μακεδονία	1,2695
21	Parnwna (agrio)	Πελοπόννησος	# Κρήτη	1,0296	Πελοπόννησος	1,0556
22	Falakrou (agrio)	Μακεδονία	Μακεδονία	0,9878	Ηπειρος	1,1146
23	Tsepelovo-Iwannina r	Ηπειρος	Ηπειρος	0,5854	Πελοπόννησος	0,9927
24	Timfi-Iwannina	Ηπειρος	# Ευβοια	0,8767	Ηπειρος	0,8823
25	Flwrina-Filiwtas	Μακεδονία	Μακεδονία	1,0623	Ηπειρος	1,4856

4.2.2.1.2. Φύλλα/βράκτια

Η φασματική περιοχή που επιλέχθηκε είναι η εξής:

1. 1^η περιοχή: 1.701 - 1.486 cm^{-1}



Εικόνα 4.24 Ενδεικτική περιοχή επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

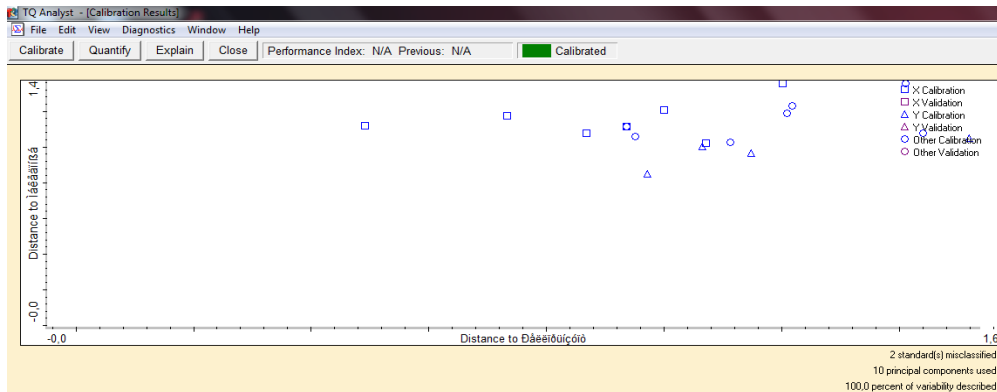
1η περιοχή: Στη περιοχή αυτή εντοπίζεται στα 1650 cm^{-1} κορυφή, που αποδίδεται σε απορροφούμενο νερό (Pappas et al. 2002, Pappas et al. 1998), και στην ύπαρξη του αμίδιο I (Basbasi et al.2014, Pappas et al. 1998, Schulz et al. 2007). Επίσης ύπαρξη λιγνίνης και πηκτινών παρατηρείται γύρω από τη περιοχή των 1600 cm^{-1} , σύμφωνα με τους Chatjigakis et al. (1998), Pappas et al. (1998), Vivekanand et al. (2014).

Η ύπαρξη απορροφόμενου νερού ενδεχομένως επηρεάζει τη προκειμένη διαχωριστική ανάλυση.

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.25 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλήν δύο διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλασεις που ορίζονται στο 4.2.2. ανέρχεται στο 92,59 %.

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.12. Στον πίνακα 4.12 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησής τους. Το φάσμα 13 και 17 του πίνακα 4.12 είναι τα μόνα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς. Η πραγματική

κλάση που ανήκει τα φάσματα 13 και 17 (Στυγός Χελμού, Παγγαίο) είναι η Πελοπόννησος και η Μακεδονία, ενώ κατατάσσονται στη Μακεδονία και στην Ήπειρο. Η επόμενη κλάση που τα κατατάσει διαφέρει πάλι από τη πραγματική. Τα ταξινομεί στην Ήπειρο και τη Θεσσαλία αντίστοιχα.



Εικόνα 47.25 Διαχωρισμός των φύλλων/βρακτίων των εξομαλυνθέντων φασμάτων απορρόφησης με βάση τη γεωγραφική ταξινόμηση του Sideritis στη περιοχή 1.701 - 1.486 cm⁻¹

Πίνακας 4.12 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Agrafa-Thrapsimi-Karditsa	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,7664	Ήπειρος	1,344
2	Alwnistaina-Arkadia	Πελοπόννησος	Πελοπόννησος	0,9359	Μακεδονία	1,1131
3	Anavra-Orthys-Magnisia	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,5979	Ήπειρος	0,8257
4	Anatoliko Mainalo- Butina-Arkadia	Πελοπόννησος	Πελοπόννησος	0,733	Κρήτη	0,8521
5	Armanitsa-Preveza	Ήπειρος	Ήπειρος	0,7851	Πελοπόννησος	0,9508
6	Brynaina Magnisias	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,7248	Ήπειρος	1,1312
7	Euvoias(agrio)	Ευβοία	Ευβοία	0,853	Κρήτη	1,4493

8	Dirfis- Euvoia	Ευβοια		Ευβοια	0,853	Πελοπόννησος	1,3719
9	Thesprwtia- Aulotoπος-Souli	Ηπειρος		Ηπειρος	0,881	Θεσσαλία	1,2337
10	Ierapetra- Kriti	Κρήτη		Κρήτη	0,7321	Μακεδονία	1,0262
11	Karpenisi	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,9168	Ευβοια	1,0446
12	Kriti	Κρήτη		Κρήτη	0,7321	Πελοπόννησος	1,3073
13	Xelmos- Mauroudata Stugos	Πελοπόννησος	#	Μακεδονία	1,0214	Ηπειρος	1,0506
14	Agiasos-Mutilini	Μυτιλήνη		Μυτιλήνη	0,6375	Κρήτη	2,0658
15	Xelmos- Ntourmtouvana	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,8673	Θεσσαλία	1,0554
16	Olympos	Θεσσαλία		Θεσσαλία	1,0642	Ηπειρος	1,1585
17	Paggaios	Μακεδονία	#	Ηπειρος	0,7195	Θεσσαλία	0,8006
18	Samothraki	Μακεδονία		Μακεδονία	1,0484	Πελοπόννησος	1,5189
19	Taigetos- Mani	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,9989	Μακεδονία	1,2071
20	Tzoumerka- Surrako- Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,8427	Θεσσαλία	1,1475
21	Parnwas (agriο)	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,4911	Κρήτη	1,0152
22	Falakrou (agriο)	Μακεδονία		Μακεδονία	0,9666	Πελοπόννησος	1,1476
23	Tsepelovo- Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,5759	Θεσσαλία	0,8926
24	Timfi- Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	1,0136	Μακεδονία	1,0765
25	Flwrina- Filiwtas	Μακεδονία		Μακεδονία	1,0016	Πελοπόννησος	1,0642
26	Lampeia Ori- Divri- Ilea	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	1,2004	Μακεδονία	1,3566

4.2.2.1.3. Στελέχη

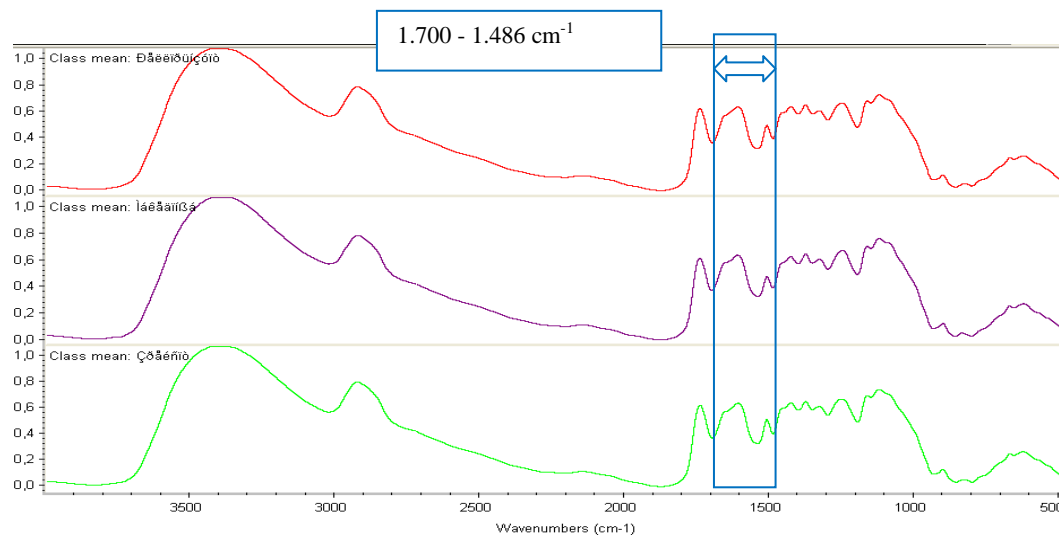
Η φασματική περιοχή που επιλέχθηκε είναι η εξής:

1. 1^η περιοχή: 1.700 - 1.486 cm⁻¹

1η περιοχή: Κορυφή απορρόφησης στα 1650 cm⁻¹ αποδίδεται σε απορροφόμενο νερό (Pappas et al. 2002, Pappas et al. 1998), και στην ύπαρξη του αμιδίου I (Basbasi et al.2014, Pappas et al. 1998, Schulz et al. 2007). Επίσης σύμφωνα με τους Chatjigakis et

al. (1998), Pappas et al. (1998), Vivekanand et al. (2014) κορυφή απορρόφησης στη περιοχή των 1600 cm^{-1} μαρτυρά την ύπαρξη λιγνίνης και πηκτινών

Η ύπαρξη απορροφόμενου νερού ενδεχομένως επηρεάζει τη προκειμένη διαχωριστική ανάλυση.

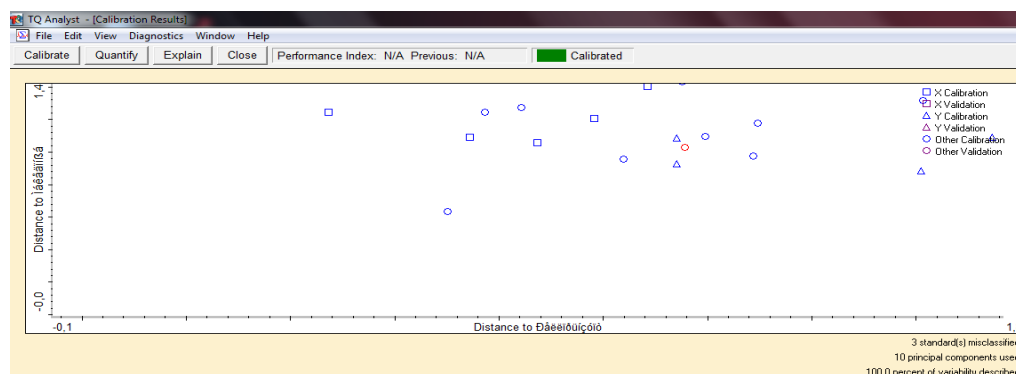


Εικόνα 4.26 Ενδεικτική περιοχή επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.27 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλήν τριών διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλάσεις που ορίζονται στο 4.2.2. ανέρχεται στο 88,88 %.

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.13. Στον πίνακα 4.13 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησής τους. Το φάσμα 2, 15 και 24 του πίνακα 4.13 είναι τα μόνα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκει τα φάσματα 2, 15 και 24 (Αλωνίσταινα-Αρκαδίας, Ντουρντουβάνα Χελμού και Τύμφη Ιωαννίνων) είναι η Πελοπόννησος στα δύο πρώτα και η Ήπειρος στο τελευταίο, ενώ κατατάσσονται τα δύο πρώτα στην Ήπειρο, και το τελευταίο στην Πελοπόννησο. Συγκρίνοντας τη διαχωριστική ανάλυση των εξομαλυνθέντων φασμάτων στα τρία τμήματα του φυτικού υλικού (άνθη, φύλλα/βράκτια και στελέχη) παρατηρούμε πως τα φύλλα/βράκτια διαθέτουν το μεγαλύτερο ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης, ενώ τα στελέχη το μικρότερο. Αυτό έρχεται σε αναντιστοιχία με τα αποτελέσματα που έδωσαν

εξομαλυνθέντα φάσματα της βοτανικής ταξινόμησης, όπου τα στελέχη κατείχαν το μεγαλύτερο ποσοστό.



Εικόνα 4.27 Διαχωρισμός των στελεχών των εξομαλυνθέντων φασμάτων απορρόφησης με βάση τη γεωγραφική ταξινόμηση του Sideritis στη περιοχή 1.700 - 1.486 cm^{-1}

Πίνακας 4.13 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

Index	Spectrum Title	Actual Class		Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Agrafa-Thrapsimi-Karditsa	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,915	Μακεδονία	1,031
2	Alwnistaina-Arkadia	Πελοπόννησος	#	Ηπειρος	0,7775	Πελοπόννησος	0,8263
3	Magnisia-Anavra-Orthis	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,5053	Μακεδονία	0,6358
4	Anatoliko Mainalo-Butina Arkadia	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,4725	Ηπειρος	0,6113
5	Armanitsa Preveza	Ηπειρος		Ηπειρος	0,7793	Πελοπόννησος	1,0225
6	Brynaina-Magnisias	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,9312	Πελοπόννησος	1,1515
7	Euvoias Agrio	Ευβοια		Ευβοια	0,8945	Πελοπόννησος	1,1615
8	Dirfys -Euvoia	Ευβοια		Ευβοια	0,8945	Ηπειρος	1,2351
9	Thesprwtia-Aulotopos	Ηπειρος		Ηπειρος	0,9681	Πελοπόννησος	1,2337

	Souli						
10	Ierapetra-Kriti	Κρήτη		Κρήτη	0,6241	Μυτιλήνη	1,162
11	Karpenisi	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,7737	Ευβοία	1,0732
12	Kriti	Κρήτη		Κρήτη	0,6241	Μυτιλήνη	1,1907
13	Xelmos- Mauroudata Stugos	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,8742	Ηπειρος	0,9888
14	Mutilini- Agiastos	Μυτιλήνη		Μυτιλήνη	0,7785	Ευβοία	1,4535
15	Xelmos- Ntourmtouvana	Πελοπόννησος	#	Ηπειρος	0,9632	Πελοπόννησος	0,9805
16	Olympos	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,9084	Μακεδονία	0,9569
17	Paggaios	Μακεδονία		Μακεδονία	1,0908	Θεσσαλία	1,3647
18	Samothraki.	Μακεδονία		Μακεδονία	0,8836	Κρήτη	1,0079
19	Taigetos Mani	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,7443	Θεσσαλία	0,8299
20	Tzoumerka- Surrako- Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,8985	Πελοπόννησος	1,0073
21	Parnwna Agrio	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,9824	Θεσσαλία	1,0551
22	Falakrou Agrio	Μακεδονία		Μακεδονία	0,9293	Θεσσαλία	0,9494
23	Tsepelovo- Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,7546	Πελοπόννησος	0,8429
24	Timfi-Iwannina	Ηπειρος	< >	Πελοπόννησος	0,7722	Ηπειρος	0,874
25	Flwrina- Filiwtas	Μακεδονία		Μακεδονία	1,0851	Πελοπόννησος	1,1408
26	Lampeia Ori- Ileia	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	1,0851	Ηπειρος	1,2652

4.2.2.2. Διαχωρισμός των εξομαλυνθέντων Kubelka-Munk φασμάτων FT-IR

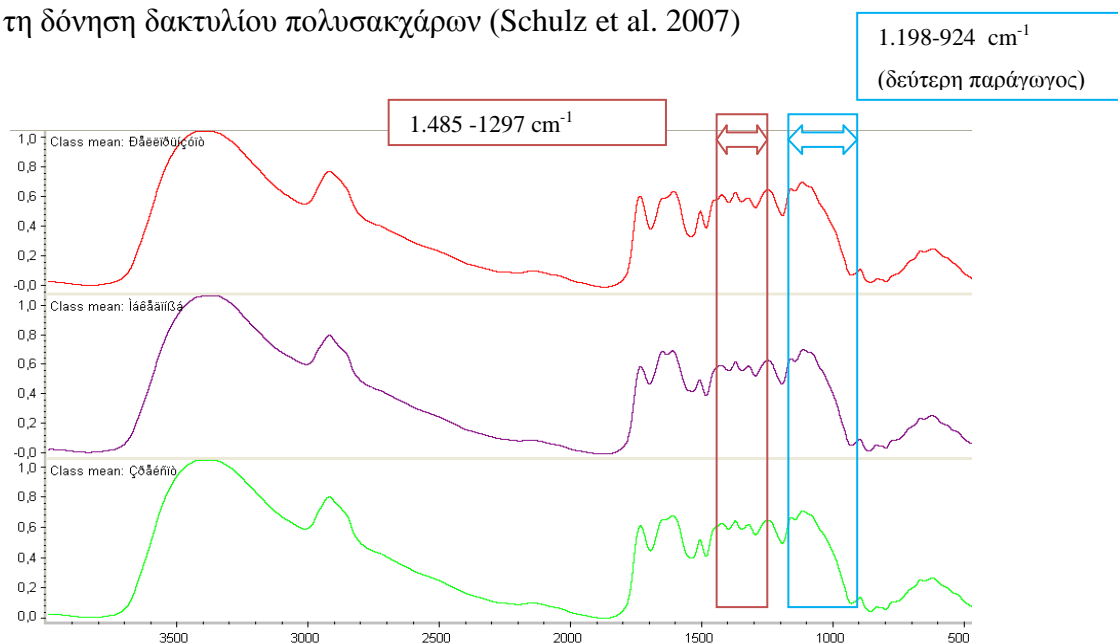
Τα φάσματα που υπέστησαν εξομάλυνση χωρίς τη μέθοδο Kubelka-Munk εισήχθησαν στο λογισμικό πρόγραμμα TQ Analyst, προκειμένου να υποστούν διαχωριστική ανάλυση με βάση τις κλάσεις που αναφέρονται παραπάνω στο 4.2.2.

4.2.2.2.1 Άνθη

. Η φασματική περιοχή που επιλέχθηκε είναι η εξής:

- 1^η περιοχή: 1.485-1297 cm^{-1}
- 2^η περιοχή: 1.198-1.924 cm^{-1} (δεύτερη παράγωγος)

1η περιοχή: Περιέχει χαρακτηριστική κορυφή που αποδίδεται στη λιγνίνη στη περιοχή γύρω στα 1506 cm^{-1} , (Pappas et al. 1998, Vivekanand et al. 2014). Παρουσιάζει μια κορυφή στη περιοχή $1434\text{-}1421\text{ cm}^{-1}$, που υποδηλώνει την ύπαξη πηκτινών (Schulz et al. 2007). Στα 1.374 cm^{-1} περίπου αποδίδονται δονήσεις κάμψης του CH_2 , που χαρακτηρίζουν τη κυτταρίνη (Alonso-Simon et al. 2004) και δονήσεις κάμψης του -OH της κυτταρίνης (Pappas et al. 2002). Η απορρόφηση στα $1335\text{-}1321\text{ cm}^{-1}$ αντιπροσωπεύει τη δόνηση δακτυλίου πολυσακχάρων (Schulz et al. 2007)



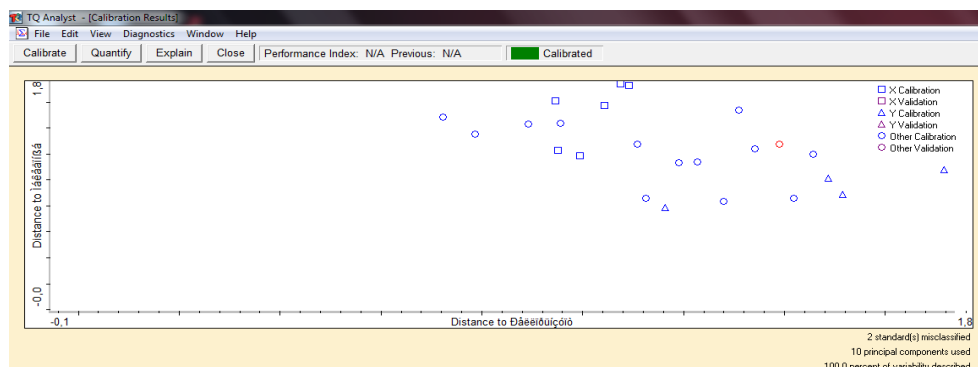
Εικόνα 4.28 Ενδεικτική περιοχή επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

2^η περιοχή: Η περιοχή $1169\text{-}1162\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O-C γλυκοζιδικού δεσμού της κυτταρίνης (Alonso-Simon et al. 2004) και στη περιοχή γύρω του 1116 cm^{-1} παρουσιάζει αντισυμμετρική τάση του γλυκοζιδικού δεσμού.

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.29 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην δύο διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλασεις που ορίζονται στο 4.2.2. ανέρχεται στο 92%.

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.14. Στον πίνακα 4.14 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησής τους. Το φάσμα 13 και 24 του πίνακα 4.14 είναι τα μόνα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς. Η πραγματική

κλάση που ανήκει τα φάσματα 13 και 24 (Στυγός Χελμού και Τύμφη Ιωαννίνων) είναι η Πελοπόννησος και η Ήπειρος, ενώ κατατάσσονται στη Θεσσαλία και στην Έυβοια. Η επόμενη κλάση που κατατάσσεται το φάσμα 24 διαφέρει πάλι από τη πραγματική του κλάση μιας και ταξινομείται στην Ήπειρο.



Εικόνα 4.29 Διαχωρισμός των άνθων των Kubelka-Munk φασμάτων απορρόφησης με βάση τη γεωγραφική ταξινόμηση του Sideritis στη περιοχή 1.485 -1297 cm⁻¹ και 1.198-924 cm⁻¹ (δεύτερη παράγωγος)

Πέραν της συγκεκριμένης ανάλυσης το φάσμα 24 εντοπίζεται και κατά τη διαχωριστική ανάλυση των εξομαλυνθέντων φασμάτων, παρόλο που οι επιλεγόμενες ζώνες απορρόφησης διαφέρουν. Ο αριθμός των αποτυχημένων ταξινομήσεων είναι ίδιος και για τις δύο αναλύσεις.

Πίνακας 4.14 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

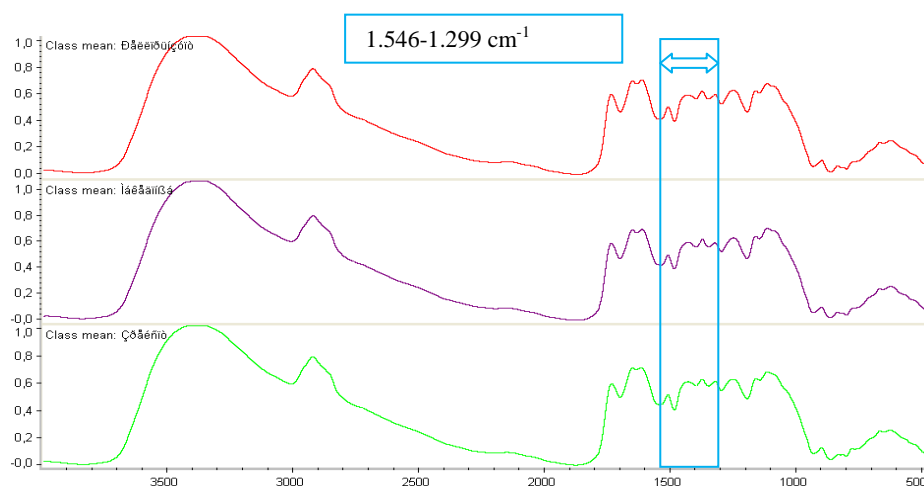
Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Agrafa-Thrapsimi	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,9957	Κρήτη	1,1968
2	Alwnistaina- Arkadia	Πελοπόννησος	Πελοπόννησος	1,0908	Κρήτη	1,4357
3	Magnisia- Anavra- Orthis	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,7811	Κρήτη	1,0262
4	Anatoliko Mainalo- Butina Arkadia	Πελοπόννησος	Πελοπόννησος	0,9459	Κρήτη	1,0089
5	Armanitsa Preveza	Ήπειρος	Ήπειρος	0,7246	Μακεδονία	0,836
6	Brynaina- Magnisias	Θεσσαλία	Θεσσαλία	1,0189	Μακεδονία	1,1346
7	Euvoias Agrio	Έυβοια	Έυβοια	0,7262	Μακεδονία	0,8607
8	Dirfys -Euvoia	Έυβοια	Έυβοια	0,7262	Ήπειρος	0,7784
9	Thesprwtia- Aulotopos- Souli	Ήπειρος	Ήπειρος	0,6594	Έυβοια	1,0846

10	Ierapetra-Kriti	Κρήτη		Κρήτη	0,4514	Πελοπόννησος	0,7234
11	Karpenisi	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,7299	Κρήτη	1,1072
12	Kriti	Κρήτη		Κρήτη	0,4514	Πελοπόννησος	0,7874
13	Xelmos- Mauroudata Stugos	Πελοπόννησος	#	Θεσσαλία	0,7822	Ηπειρος	0,8648
14	Mutilini-Agiasos	Μυτιλήνη		Μυτιλήνη	0	Ευβοια	1,7849
15	Xelmos- Ntourmtouvana	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	1,0749	Θεσσαλία	1,3809
16	Olympos	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,8434	Ηπειρος	1,1781
17	Paggaios	Μακεδονία		Μακεδονία	0,8916	Ευβοια	1,0465
18	Samothraki	Μακεδονία		Μακεδονία	0,7853	Θεσσαλία	0,898
19	Taigetos Mani	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,994	Ηπειρος	1,0469
20	Tzoumerka-Surrako- Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,8227	Μακεδονία	0,8613
21	Parnwna Agrio	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	1,0434	Κρήτη	1,0547
22	Falakrou Agrio	Μακεδονία		Μακεδονία	1,0792	Ηπειρος	1,3211
23	Tsepelovo-Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,6938	Πελοπόννησος	0,8922
24	Timfi-Iwannina	Ηπειρος	#	Ευβοια	0,762	Ηπειρος	0,845
25	Flwrina-Filiwtas	Μακεδονία		Μακεδονία	1,0129	Ηπειρος	1,3704

4.2.2.2. Φύλλα/Βράκτια

Η φασματική περιοχή που επιλέχθηκε είναι η εξής:

- 1^η περιοχή: 1.546-1.299 cm^{-1}

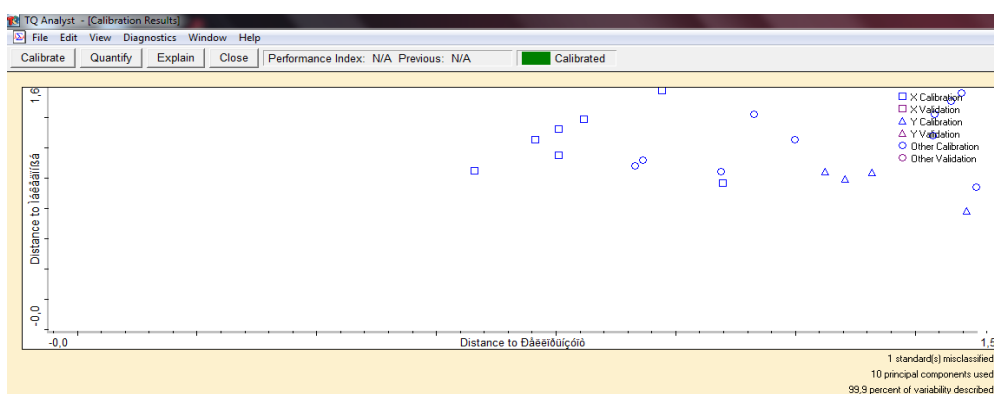


Εικόνα 4.30 Ενδεικτική περιοχή επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

1^η περιοχή: Χαρακτηριστική κορυφή που αποδίδεται στη λιγνίνη αποτελεί η περιοχή των 1506 cm^{-1} , που οφείλεται συγκεκριμένα στη παραμόρφωση αρωματικού δακτυλίου

της λιγνίνης (Pappas et al. 1998, Vivekanand et al. 2014). Επίσης παρουσιάζει μια κορυφή στη περιοχή $1434-1421\text{ cm}^{-1}$, που υποδηλώνει την ύπαρξη πηκτινών (Schulz et al. 2007). Περίπου στα 1.374 cm^{-1} και $1335-1321$ αποδίδονται η κυτταρίνη (Alonso-Simon et al. 2004, Pappas et al. 2002) και πολυσάκχαρα (Schulz et al. 2007).

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.31 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην ενός διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάση τις κλάσεις που ορίζονται στο 4.2.2. ανέρχεται στο 96,29 %.



Εικόνα 4.31 Διαχωρισμός των φύλλων/βρακτίων των Kubelka-Munk φασμάτων απορρόφησης με βάση τη γεωγραφική ταξινόμηση του Sideritis στη περιοχή 1.546-1.299 cm^{-1}

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.15. Στον πίνακα 4.15 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησης τους. Το φάσμα 14 του πίνακα είναι το μόνο που δεν ταξινομήθηκε επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκει το φάσμα 14 (Στυγός Χελμού) είναι η Πελοπόννησος, ενώ κατατάσσεται στη Μακεδονία. Η επόμενη κλάση που τα κατατάσσει διαφέρει πάλι από τη πραγματική και ταξινομείται στην Ήπειρο. Το φάσμα 14 εντοπίζεται και στη διαχωριστική ανάλυση των εξομαλυνθέντων φασμάτων ως φάσμα μη επιτυχούς ταξινόμησης.

Η συγκεκριμένη διαχωριστική ανάλυση είναι πιο πετυχημένη από αυτή των εξομαλυνθέντων φασμάτων, γιατί μειώνεται ο αριθμός των αποτυχημένων ταξινόμησεων

Πίνακας 4.15 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

Index	Spectrum Title	Actual Class		Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Agrafa-Thrapsimi-Karditsa	Θεσσαλία		Θεσσαλία	1,101	Ηπειρος	1,5071
2	Alwnistaina-Arkadia	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,805	Κρήτη	1,322
3	Magnisia- Anavra-Orthis	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,6413	Ηπειρος	0,9214
4	Anatoliko Mainalo-Butina Arkadia	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,8462	Ευβοια	0,9259
5	Armanitsa Preveza	Ηπειρος		Ηπειρος	0,5997	Θεσσαλία	1,0124
6	Brynaina- Magnisias	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,8952	Μακεδονία	0,9437
7	Euvoias Agrio	Ευβοια		Ευβοια	0,6194	Κρήτη	0,903
8	Dirfys -Euvoia	Ευβοια		Ευβοια	0,6194	Πελοπόννησος	1,4267
9	Thesprwtia-Aulotopos- Souli	Ηπειρος		Ηπειρος	0,644	Θεσσαλία	1,1201
10	Ierapetra-Kriti	Κρήτη		Κρήτη	0,8874	Ευβοια	1,0376
11	Karpenisi	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,8299	Ευβοια	0,8946
12	Kriti	Κρήτη		Κρήτη	0,8874	Θεσσαλία	1,4256
13	Lampeia Ori- Peia	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,9773	Ηπειρος	1,5217
14	Xelmos- Mauroudata Stugos	Πελοπόννησος	<>	Μακεδονία	0,9686	Ηπειρος	0,9845
15	Mutilini- Agiasos (xwris anti)	Μυτιλήνη		Μυτιλήνη	0,8854	Πελοπόννησος	1,8278
16	Xelmos- Ntourntouvana	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,804	Μακεδονία	1,1538
17	Olympos	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,9617	Ηπειρος	1,2912
18	Pagaio	Μακεδονία		Μακεδονία	0,7831	Θεσσαλία	0,9928
19	Samothraki	Μακεδονία		Μακεδονία	1,0397	Κρήτη	1,1424
20	Taigetos Mani	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,6629	Μακεδονία	1,0477
21	Tzoumerka-Surrako-Iwannina .	Ηπειρος		Ηπειρος	1,0075	Θεσσαλία	1,1799
22	Parnwna(agrio)	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,7649	Μακεδονία	1,2547
23	Falakrou	Μακεδονία		Μακεδονία	0,9936	Πελοπόννησος	1,2824
24	Tsepelovo-Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,5932	Θεσσαλία	1,046
25	Timfi-Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,994	Θεσσαλία	1,3248
26	Flwrina- Filiwtas	Μακεδονία		Μακεδονία	1,0424	Κρήτη	1,2179

4.2.2.3. Στελέχη

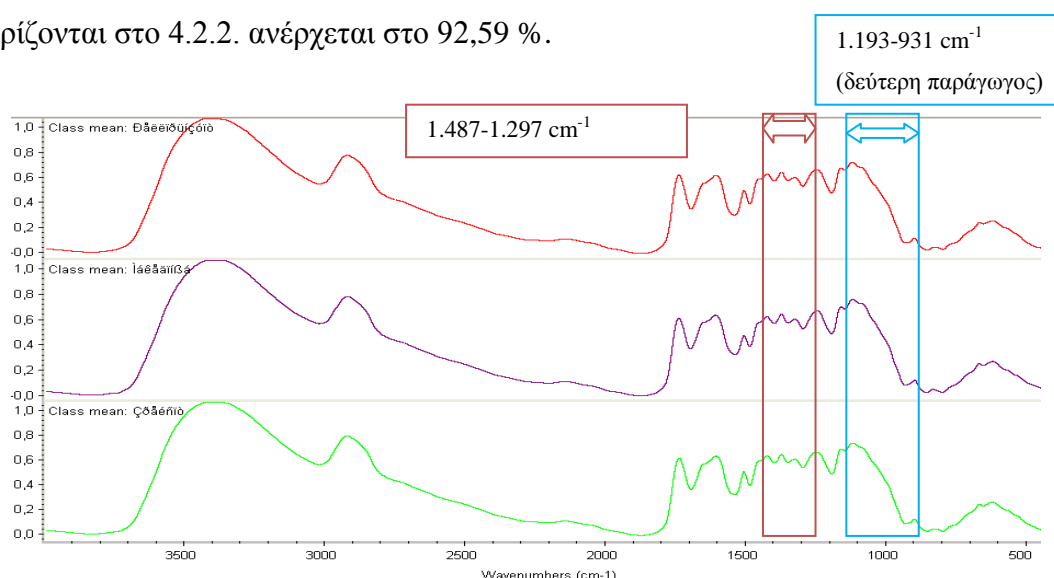
. Η φασματική περιοχή που επιλέχθηκε είναι η εξής:

1. 1^η περιοχή: 1.487-1.297 cm^{-1}
2. 2^η περιοχή: 1.193-931 cm^{-1} (δεύτερη παράγωγος)

1^η περιοχή: Στη περιοχή εντοπίζονται κορυφές απορρόφησης στις περιοχές 1434-1421 cm^{-1} , 1.374 cm^{-1} και 1335-1321 cm^{-1} που υποδηλώνουν τις πηκτίνες (Schulz et al. 2007) τη κυτταρίνη (Alonso-Simon et al. 2004, Pappas et al. 2002) και πολυσάκχαρα (Schulz et al. 2007) αντίστοιχα..

2^η περιοχή: Η περιοχή 1169-1162 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης C-O-C γλυκοζιδικού δεσμού της κυτταρίνης (Alonso-Simon et al. 2004) και στη περιοχή γύρω του 1116 cm^{-1} παρουσιάζει αντισυμμετρική τάση του γλυκοζιδικού δεσμού.

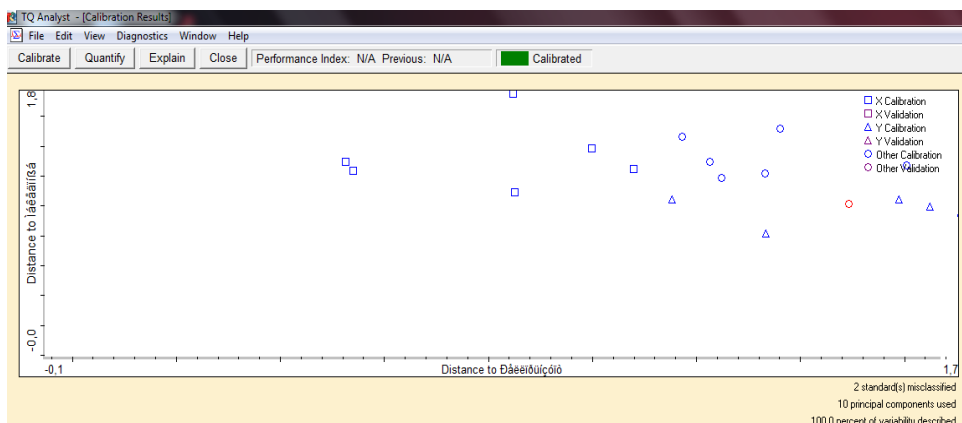
Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.33 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην δύο διαχωρίστηκαν πλήρως. . Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλασεις που ορίζονται στο 4.2.2. ανέρχεται στο 92,59 %.



Εικόνα 4.32 Ενδεικτική περιοχή επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.16 Στον πίνακα 4.16 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησης τους. Το φάσμα 3 του

πίνακα 4.16 είναι τα μόνα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκει το φάσμα 3 και 18 (Ανάβρα-Όρθος Μαγνησία, Σαμοθράκη) είναι η Θεσσαλία, και η Μακεδονία αντίστοιχα, ενώ κατατάσσονται στην Εύβοια και στη Θεσσαλία αντίστοιχα.



Εικόνα 4.33 Διαχωρισμός των στελεχών των Kubelka-Munk φασμάτων απορρόφησης με βάση τη γεωγραφική ταξινόμηση του Sideritis στη περιοχή 1.487-1.297 cm^{-1} και 1.193-931 cm^{-1} (δεύτερη παράγωγος)

Οι περιοχές επιλογής διαφέρουν εντελώς με αυτές των εξομαλυσμένων φασμάτων, όπως αντίστοιχα και τα φάσματα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς. Παρόλα αυτά ενώ δεν υπάρχει κάποιο κοινό σημείο των δύο διαχωριστικών αναλύσεων, η ανάλυση με τη μέθοδο με Kubelka-Munk φαίνεται πως μειώνει τον αριθμό των μη ταξινομημένων φασμάτων. Όσον αφορά τη διαχωριστική ανάλυση των τριών τμημάτων του φυτικού υλικού (φύλλα/βράκτια, στελέχη και άνθη) που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Kubelka-Munk, τα φύλλα/βράκτια κατέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό ενώ τα άνθη το μικρότερο.

Πίνακας 4.16 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

Index	Spectrum Title	Actual Class		Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Agrafa-Thrapsimi-Karditsa	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,9284	Μακεδονία	1,0156
2	Alwnistaina-Arkadia	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,847	Ηπειρος	1,3612
3	Magnisia- Anavra-Orthis	Θεσσαλία	<	Ευβοια	0,8798	Θεσσαλία	0,9278

4	Anatoliko Mainalo- Butina Arkadia	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,5391	Μακεδονία	1,2325
5	Armanitsa Preveza	Ηπειρος		Ηπειρος	1,0654	Πελοπόννησος	1,3602
6	Brynaina- Magnisias	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,9766	Μακεδονία	1,203
7	Euvoias Agrio	Ευβοια		Ευβοια	0,7946	Θεσσαλία	1,2228
8	Dirfys -Euvoia	Ευβοια		Ευβοια	0,7946	Θεσσαλία	1,0174
9	Thesprwtia- Aulotopos- Souli	Ηπειρος		Ηπειρος	0,8384	Μακεδονία	1,2187
10	Ierapetra-Kriti	Κρήτη		Κρήτη	0,6916	Θεσσαλία	1,6295
11	Karpenisi	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,5425	Ευβοια	1,0293
12	Kriti	Κρήτη		Κρήτη	0,6916	Θεσσαλία	1,2188
13	Xelmos- Mauroudata Stugos	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,5253	Ηπειρος	0,9584
14	Mutilini-Agiasos	Μυτιλήνη		Μυτιλήνη	0	Κρήτη	3,6055
15	Xelmos- Ntourmtouvana	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,9994	Ευβοια	1,3749
16	Olympos	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,9106	Μακεδονία	0,9362
17	Paggaios	Μακεδονία		Μακεδονία	1,0456	Θεσσαλία	1,3084
18	Samothraki	Μακεδονία	<	Θεσσαλία	0,784	Μακεδονία	0,8133
19	Taigetos Mani	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	1,0787	Μακεδονία	1,2469
20	Tzoumerka- Surrako- Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	1,1209	Πελοπόννησος	1,953
21	Parnwna Agrio	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,8506	Μακεδονία	1,0944
22	Falakrou Agrio	Μακεδονία		Μακεδονία	0,9984	Θεσσαλία	1,3878
23	Tsepelovo-Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,6899	Πελοπόννησος	1,1731
24	Timfi-Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,628	Μακεδονία	1,189
25	Flwrina- Filiwtas	Μακεδονία		Μακεδονία	1,0462	Πελοπόννησος	1,1524
26	Anavra-Orthis Magnisiaa	Θεσσαλία		Θεσσαλία	1,0462	Πελοπόννησος	1,1524

4.2.2.3. Διαχωρισμός των κανονικοποιημένων φασμάτων FT-IR

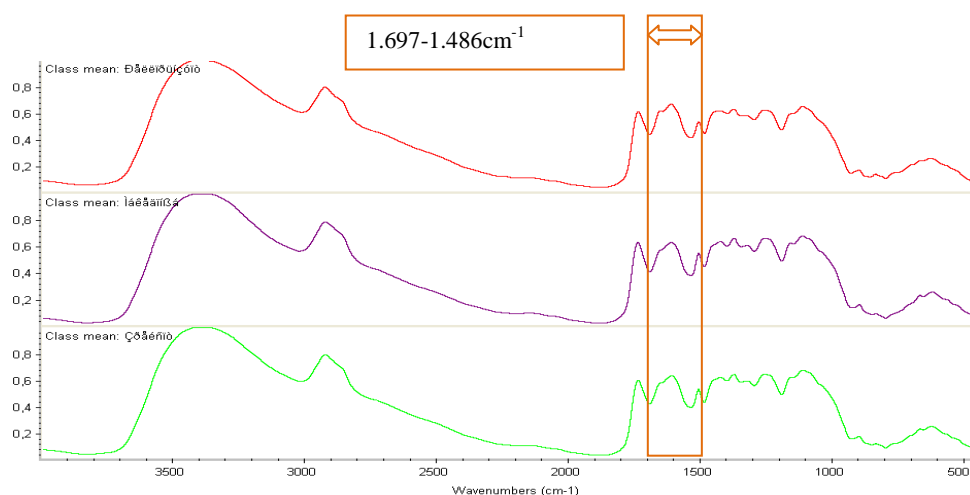
Τα κανονικοποιημένα φάσματα του γένους *Sideritis* εισήχθησαν στο λογισμικό πρόγραμμα TQ Analyst, προκειμένου να υποστούν διαχωριστική ανάλυση με βάση τις κλάσεις που αναφέρονται παραπάνω στο 4.2.2.

4.2.2.3.1 Άνθη

. Η φασματική περιοχή που επιλέχθηκε είναι η εξής:

- 1^η περιοχή: 1.697-1.486 cm⁻¹

1^η περιοχή: Όσον αφορά τις απορροφήσεις της περιοχής αυτής εντοπίζονται γύρω στα 1650 cm⁻¹ υποδηλώνοντας την ύπαρξη απορροφόμενου νερού (Pappas et al. 2002, Pappas et al. 1998) και του αμδίου I (Basbasi et al.2014, Pappas et al. 1998, Schulz et al. 2007). Στα 1600 cm⁻¹ σύμφωνα με τους Chatjigakis et al. (1998) απορροφούν οι πηκτίνες. Επίσης χαρακτηριστική κορυφή αποδίδει η λιγνίνη στη περιοχή των 1506 cm⁻¹ (Pappas et al. 1998, Vivekanand et al. 2014).

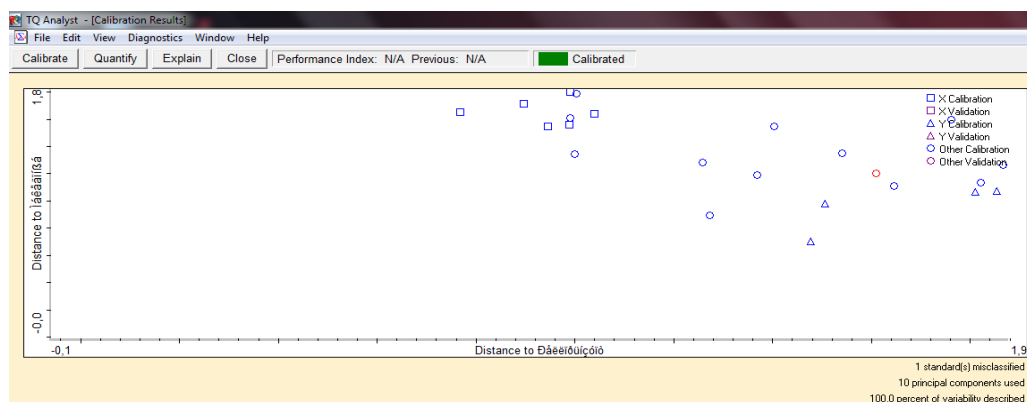


Εικόνα 4.34 Ενδεικτική περιοχή επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.35 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην ενός διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλασεις που ορίζονται στο 4.2.2. ανέρχεται στο 96%.

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.17. Στον πίνακα 4.17 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησης τους. Το φάσμα 21 του πίνακα 4.17 είναι το μόνο που δεν ταξινομήθηκε επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκει το φάσμα 21 (Τσάι Πάρνονα) είναι η Πελοπόννησος, ενώ κατατάσσεται στη Κρήτη. Παρόμοια αποτελέσματα εμφανίζονται στη διαχωριστική ανάλυση εξομαλυσμένων φασμάτων, με το φάσμα 21 να χαρακτηρίζεται πάλι ως μη επιτυχώς ταξινομημένο. Παρόλα αυτά ο διαχωρισμός άνθεων κανονικοποιημένων φασμάτων είναι

περισσότερο επιτυχής σε σχέση με τις άλλες μεθόδους, εξαιτίας μικρότερου αριθμού μη ταξινομημένων φασμάτων.



Εικόνα 4.35 Διαχωρισμός των άνθων των κανονικοποιημένων φασμάτων απορρόφησης με βάση τη γεωγραφική ταξινόμηση του Sideritis στη περιοχή 1.697-1.486 cm^{-1}

Πίνακας 4.17 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

Index	Spectrum Title	Actual Class	Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Agrafa-Thrapsimi-Karditsa	Θεσσαλία	Θεσσαλία	1,0351	Μακεδονία	1,2027
2	Alwnistaina-Arkadia	Πελοπόννησος	Πελοπόννησος	0,9907	Κρήτη	1,4708
3	Anavra-Orthis-Magnisia.	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,7494	Μακεδονία	1,3525
4	Anatoliko Mainalobutina-Arkadia	Πελοπόννησος	Πελοπόννησος	0,7682	Κρήτη	0,8813
5	Armanitsa-Preveza	Ηπειρος	Ηπειρος	0,7386	Μακεδονία	0,8938
6	Brynaina Magnisias	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,9066	Ευβοία	1,5668
7	Euvoias(agrio)	Ευβοία	Ευβοία	0,6538	Θεσσαλία	0,994
8	Dirfis- Euvoia	Ευβοία	Ευβοία	0,6538	Πελοπόννησος	1,0033
9	Thesprwtia-Aulotoπος-Souli	Ηπειρος	Ηπειρος	0,7248	Μακεδονία	1,1368
10	Ierapetra- Kriti	Κρήτη	Κρήτη	0,7426	Πελοπόννησος	0,9453
11	Karpenisi	Θεσσαλία	Θεσσαλία	0,7943	Πελοπόννησος	1,2585
12	Kriti	Κρήτη	Κρήτη	0,7426	Πελοπόννησος	0,9905
13	Xelmos-Mauroudata	Πελοπόννησος	Πελοπόννησος	0,9447	Κρήτη	1,0326

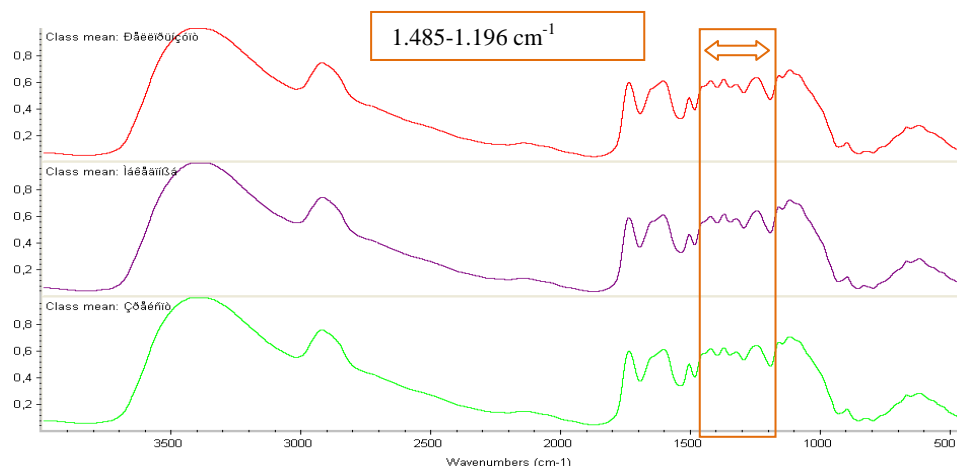
	Stugos	ς		ς		
14	Agiosas-Mutilini	Μυτιλήνη		Μυτιλήνη	0	Κρήτη
15	Xelmos-Ntourmtouvana	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,8973	Ευβοία
16	Olympos	Θεσσαλία		Θεσσαλία	1,0082	Μακεδονία
17	Paggaios	Μακεδονία		Μακεδονία	0,7059	Θεσσαλία
18	Samothraki	Μακεδονία		Μακεδονία	1,0755	Θεσσαλία
19	Taigetos-Mani	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,9885	Κρήτη
20	Tzoumerka-Surrako-Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,8227	Μακεδονία
21	Parnwna (agriou)	Πελοπόννησος	<>	Κρήτη	1,0376	Πελοπόννησος
22	Falakrou (agriou)	Μακεδονία		Μακεδονία	0,9823	Ηπειρος
23	Tsepelovo-Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,5772	Ευβοία
24	Timfi-Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,8832	Ευβοία
25	Flwrina-Filiwtas	Μακεδονία		Μακεδονία	1,0644	Ηπειρος

4.2.3.2. Φύλλα/Βράκτια

. Η φασματική περιοχή που επιλέχθηκε είναι η εξής:

- 1^η περιοχή: 1.485-1.196 cm⁻¹

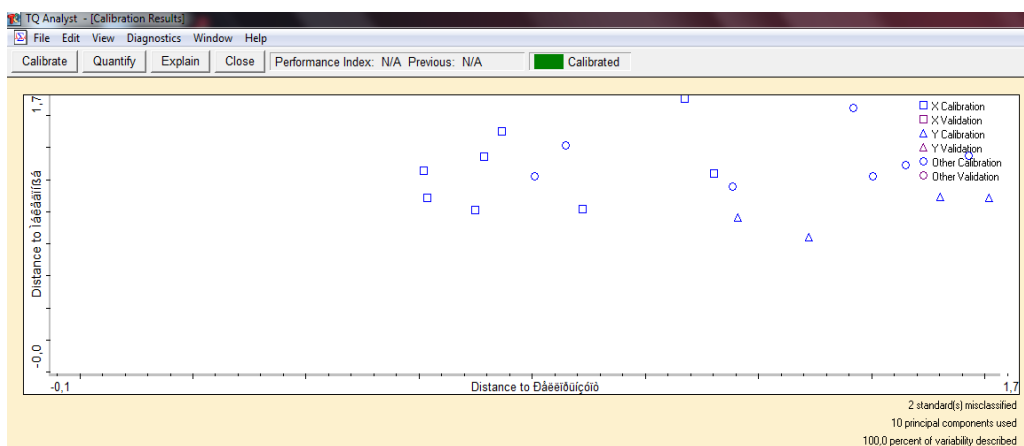
1^η περιοχή: Στη περιοχή εντοπίζονται κορυφές απορρόφησης στις περιοχές 1434-1421 cm⁻¹, 1.374 cm⁻¹ και 1335-1321 cm⁻¹ που υποδηλώνουν τις πηκτίνες (Schulz et al. 2007) τη κυτταρίνη (Alonso-Simon et al. 2004, Pappas et al. 2002) και πολυσάκχαρα (Schulz et al. 2007) αντίστοιχα. Η κορυφή στη περιοχή 1249-1229 cm⁻¹ σχετίζεται με την ύπαρξη κυτταρίνης (Pappas et al. 2002) DNA και λιγνίνης (Vivekanand et al. 2014).



Εικόνα 4.36 Ενδεικτική περιοχή επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.37 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην δύο διαχωρίστηκαν πλήρως. Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάση τις κλάσεις που ορίζονται στο 4.2.2. ανέρχεται στο 92,59%.

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.18. Στον πίνακα 4.18 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησης τους. Τα φάσματα 5 και 21 του πίνακα 4.18 είναι τα μόνα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκει το φάσμα 5 και 21 (Αρμανίτσα-Πρέβεζας και Ιεράπετρα Κρήτης) είναι η Ήπειρος και η Κρήτη, ενώ κατατάσσεται στη Πελοπόννησο και στην Εύβοια. Η περιοχή επιλογής έρχεται σε αντιστοιχία με αυτή της ανάλυσης Kubelka-Munk, αλλά σε καμία από τις τρεις μεθόδους δεν εμφανίζονται όμοια «φάσματα αποτυχημένης ταξινόμησης». Στη περίπτωση των φύλλων/βρακτίων η διαχωριστική ανάλυση Kubelka-Munk δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα.



Εικόνα 4.37 Διαχωρισμός των φύλλων/βρακτίων των κανονικοποιημένων φασμάτων απορρόφησης με βάση τη γεωγραφική ταξινόμηση του Sideritis στη περιοχή 1.485-1.196 cm⁻¹

Πίνακας 4.18 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

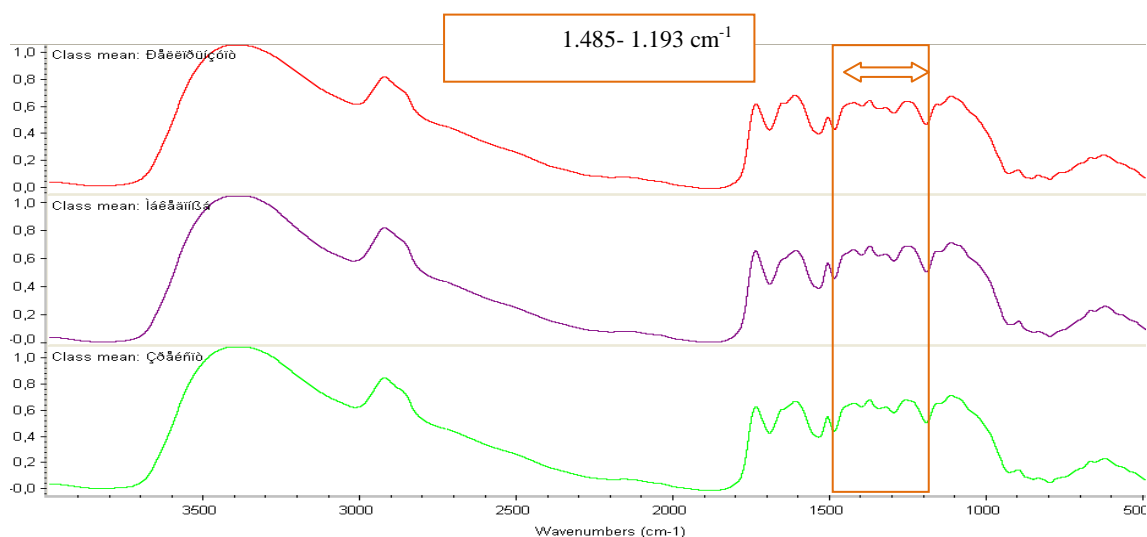
Index	Spectrum Title	Actual Class		Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Agrafa-Thrapsimi-Karditsa	Θεσσαλία		Θεσσαλία	1,0561	Κρήτη	1,8283
2	Alwnistaina-Arkadia	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,6984	Μακεδονία	1,0121
3	Anavra-Orthys-Magnisia	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,7314	Πελοπόννησος	0,8586
4	Anatoliko Mainalo-Butina-Arkadia	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,608	Μακεδονία	1,2579
5	Armanitsa-Preveza	Ηπειρος	◊	Πελοπόννησος	0,8046	Ηπειρος	0,9632
6	Brynaina Magnisias	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,7937	Πελοπόννησος	1,1544
7	Euvoias(agrio)	Ευβοία		Ευβοία	0,6806	Κρήτη	1,3253
8	Dirfis- Euvoia	Ευβοία		Ευβοία	0,6806	Θεσσαλία	1,3711
9	Thesprwtia-Aulotopos-Souli	Ηπειρος		Ηπειρος	0,8274	Μακεδονία	1,2924
10	Ierapetra- Kriti	Κρήτη	◊	Ευβοία	0,8296	Κρήτη	0,9065
11	Karpenisi	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,6488	Πελοπόννησος	1,3676
12	Kriti	Κρήτη		Κρήτη	0,9065	Μυτιλήνη	1,6588
13	Lampeia Ori-Divri-Pleia	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	1,0699	Θεσσαλία	1,5759
14	Xelmos-Maouroudata Stugos	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,7459	Ηπειρος	1,3081
15	Agiasos-Mutilini	Μυτιλήνη		Μυτιλήνη	0,755	Κρήτη	1,3893
16	Xelmos-Ntourmtouvana	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,8885	Μακεδονία	1,0164
17	Olympos	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	1,1209	Μακεδονία	1,2395
18	Paggaiο	Μακεδονία		Μακεδονία	0,8381	Ηπειρος	0,8936
19	Samothraki	Μακεδονία		Μακεδονία	1,09	Πελοπόννησος	1,5214
20	Taigetos- Mani	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,6149	Μακεδονία	1,0887
21	Tzoumerka-Surrako- Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	1,0013	Μακεδονία	1,3475
22	Parnwas (agrio)	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,7144	Μακεδονία	1,3423
23	Falakrou (agrio)	Μακεδονία		Μακεδονία	1,0857	Ηπειρος	1,5541
24	Tsepelovo-Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,6388	Μακεδονία	1,2227
25	Timfi-Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	1,0364	Μακεδονία	1,4812
26	Flwrina- Filiwtas	Μακεδονία		Μακεδονία	0,9643	Πελοπόννησος	1,1641

4.2.3.3. Στελέχη

. Η φασματική περιοχή που επιλέχθηκε είναι η εξής:

- 1^η περιοχή: 1.485-1.193 cm^{-1}

1η περιοχή: Παρουσιάζει μια κορυφή στη περιοχή 1434-1421 cm^{-1} , που υποδηλώνει τη ύπαρξη πηκτινών (Schulz et al. 2007). Επίσης περίπου στα 1.374 cm^{-1} αποδίδονται δονήσεις που υποδηλώνουν τη παρουσία της κυτταρίνης (Alonso-Simon et al. 2004, Pappas et al. 2002). Η απορρόφηση στα 1335-1321 cm^{-1} αντιπροσωπεύει τις δονήσεις πολυσακχάρων (Schulz et al. 2007), ενώ η κορυφή στη περιοχή 1249-1229 cm^{-1} σχετίζεται δόνηση της κυτταρίνης (Pappas et al. 2002) του DNA και της λιγνίνης (Vivekanand et al. 2014).

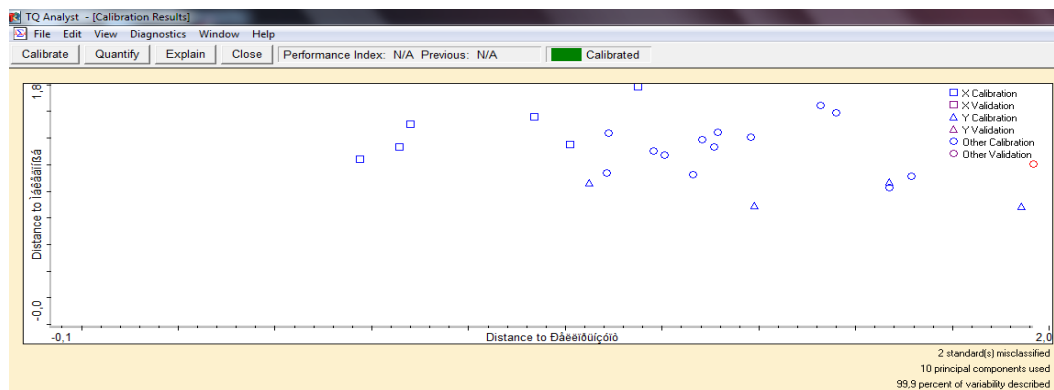


Εικόνα 4.38 Ενδεικτική περιοχή επιλογής για τον διαχωρισμό ανάλυσης

Για τη φασματική περιοχή που επιλέχθηκε χρησιμοποιήθηκαν 10 κύριες συνιστώσες, οι οποίες περιγράφουν πάνω από το 99% της φασματικής μεταβολής. Στην εικόνα 4.39 που ακολουθεί φαίνεται, πως όλα τα φάσματα πλην δύο διαχωρίστηκαν πλήρως. . Το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης των φασμάτων με βάσει τις κλασεις που ορίζονται στο 4.2.2. ανέρχεται στο 92,59%.

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης γίνονται πιο κατανοητά με τη παράθεση του πίνακα 4.19. Στον πίνακα 4.19 παρουσιάζονται οι αποστάσεις των φασμάτων κάθε δείγματος από την πραγματική κλάση ταξινόμησης τους. Τα φάσματα 18 και 27 του πίνακα 4.19 είναι τα μόνα που δεν ταξινομήθηκαν επιτυχώς. Η πραγματική κλάση που ανήκει το φάσμα 18 και 27 (Ολυμπος και Τσάι Πάρνωνα) είναι η Θεσσαλία

και στη Μακεδονία, ενώ κατατάσσεται στη Μακεδονία και στην Έυβοια. Η επόμενη κλάση ταξινόμησης του φάσματος 27 συνεχίζει να έχει απόκλιση από τη πραγματική κλάση του, μιας και το ταξινομεί στη κλάση Ήπειρος.



Εικόνα 4.39 Διαχωρισμός των στελεχών των κανονικοποιημένων φασμάτων απορρόφησης με βάση τη γεωγραφική ταξινόμηση του *Sideritis* στη περιοχή 1.485 -1.193 cm⁻¹

Η ζώνη απορρόφησης που επιλέχτηκε, έρχεται σε αντιστοιχία με αυτή της ανάλυσης Kubelka-Munk, αλλά σε καμία από τις τρεις μεθόδους δεν εμφανίζονται όμοια «φάσματα αποτυχημένης ταξινόμησης». Στη περίπτωση των στελεχών οι διαχωριστικές αναλύσεις με τη μέθοδο Kubelka-Munk και της κανονικοποίησης δίνει τα ίδια αποτέλεσμα, αλλά εμφανώς πιο βελτιωμένα σε σχέση με τα εξομαλυνθέντα. Όσον αφορά τη διαχωριστική ανάλυση των κανονικοποιημένων στα τρία τμήματα του φυτικού υλικού (φύλλα/βράκτια, στέλεχη και άνθη) φαίνεται πως τα άνθη διαθέτουν το υψηλότερο ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης. Σε αντίθεση με τη βοτανική ταξινόμηση του γένους *Sideritis*, κατά τη διαχωριστική ανάλυση που αφορά τη γεωγραφική ταξινόμηση τα αποτελέσματα δεν είναι τόσο ξεκάθαρα.

Πίνακας 4.18 Αποτελέσματα και αποστάσεις της διαχωριστικής ανάλυσης

Index	Spectrum Title	Actual Class		Calculated Class	Distance	Next Class	Next Distance
1	Agrafa-Thrapsimi-Karditsa	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,869	Μακεδονία	1,2065
2	Alwnisstaina-Arkadia	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,5748	Ηπειρος	0,8769
3	Anavra-Orthys-Magnisia	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,9285	Ευβοια	1,0746
4	Anatoliko Mainalo- Butina-Arkadia	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,6792	Ευβοια	1,1548
5	Armanitsa-Preveza	Ηπειρος		Ηπειρος	1,0812	Ευβοια	1,4825
6	Brynaina Magnisias	Θεσσαλία		Θεσσαλία	1,0889	Μακεδονία	1,3146
7	Euvoias(agrio)	Ευβοια		Ευβοια	0,7582	Πελοπόννησος	1,0885
8	Dirfis- Euvoia	Ευβοια		Ευβοια	0,7582	Ηπειρος	0,8995
9	Thesprwtia-Aulotopos-Souli	Ηπειρος		Ηπειρος	0,677	Πελοπόννησος	1,0855
10	Ierapetra Kritis	Κρήτη		Κρήτη	0,6631	Ευβοια	1,2446
11	Karpenisi	Θεσσαλία		Θεσσαλία	0,5143	Μακεδονία	1,112
12	Kriti	Κρήτη		Κρήτη	0,6631	Πελοπόννησος	1,3144
13	Lampeia Ori- Peia	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	1,1504	Ευβοια	1,5174
14	Xelmos-Mauroudata Stugos	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,6572	Ηπειρος	0,9245
15	Agiasos-Mutilini	Μυτιλήνη		Μυτιλήνη	0,7667	Κρήτη	2,4728
16	Xelmos-Ntourntouvana	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	0,9354	Ευβοια	1,3268
17	Olympos	Θεσσαλία	#	Μακεδονία	1,0309	Θεσσαλία	1,0567
18	Paggaiο	Μακεδονία		Μακεδονία	0,8844	Θεσσαλία	0,942
19	Samothraki	Μακεδονία		Μακεδονία	0,8961	Θεσσαλία	0,897
20	Taigetos-Mani	Πελοπόννησος		Πελοπόννησος	1,0095	Ηπειρος	1,1067
21	Tzoumerka-Surrako-Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,8761	Ευβοια	1,2196
22	Falakrou (agrio)	Μακεδονία		Μακεδονία	1,069	Θεσσαλία	1,6191
23	Tsepelovo-Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,7162	Πελοπόννησος	1,3068
24	Timfi-Iwannina	Ηπειρος		Ηπειρος	0,6163	Ευβοια	1,1747

25	Flwrina-Filiwtas	Ηπειρος		Ηπειρος	1,0071	Θεσσαλία	1,0191
26	Parnwna (agriο)	Μακεδονία	#	Ευβοία	0,8877	Ηπειρος	0,9955

5. Συμπεράσματα

Η φασματοσκοπία FT-IR συνδυασμένη με την διαχωριστική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε με στόχο την γεωγραφική και βοτανική ταξινόμηση 27 δειγμάτων *Sideritis*.

Για το σκοπό αυτό καταγράφηκαν με την τεχνική DRIFTS τα φάσματα των άνθεων, φύλλων/βρακτίων και στελεχών. Τα φάσματα αυτά λειάνθηκαν και διορθώθηκε η βασική τους γραμμή. Στη συνέχεια κανονικοποιήθηκαν ή επεξεργάστηκαν με τον αλγόριθμο Kubelka-Munk. Η διαχωριστική ανάλυση έγινε με χρήση του στατιστικού λογισμικού TQ Analyst.

Οι φασματικές περιοχές περιοχές που επιλέχτηκαν είναι 1.698- 1.485, 1.487-1.190 και 1.195-925 cm^{-1} (2^η παράγωγος). Στη πρώτη ζώνη απορρόφησης, χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη του αμιδίου I, των πηκτινών και της λιγνίνης. Στη δεύτερη ζώνη απορρόφησης εντοπίζονται δονήσεις που μαρτυρούν την ύπαρξη πηκτινών, κυτταρίνης, DNA, λιγνίνης και γενικά πολυσακχάρων. Τέλος στη τρίτη περιοχή εντοπίζεται ο γλυκοζιδικός δεσμός της κυτταρίνης.

Για τη βοτανική ταξινόμηση χρησιμοποιήθηκαν επτά κλάσεις-βοτανικά είδη/υποείδη. Η συνολική του διαχωριστική ανάλυση χαρακτηρίζεται από υψηλό ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης, με τα στελέχη να αποτελούν το καταλληλότερο τμήμα του φυτικού υλικού, μιας και έδωσε και με τις τρεις μεθόδους ποσοστό 96%. Όσον αφορά τις τρεις μεθόδους τα αποτελέσματα ήταν σχετικά ίδια. Εξαίρεση αποτέλεσαν τα κανονικοποιημένα φάσματα των φύλλων/βρακτίων, που το ποσοστό επιτυχούς ταξινόμησης τους από 92,69% αυξήθηκε στο 96%.

Για τη γεωγραφική ταξινόμηση του γένους *Sideritis* στον Ελλαδικό χώρο χρησιμοποιήθηκαν επτά κλάσεις-γεωγραφικές περιοχές. Στη συγκεκριμένη ταξινόμηση η διαφορά των τριών μεθόδων είναι πιο εμφανής, με τις μεθόδους (κανονικοποίησης και Kubelka-Munk) να δίνουν τα πιο βελτιωμένα αποτελέσματα. Όσον αφορά τα τμήματα του φυτικού υλικού τα πράγματα δεν είναι τόσο ξεκάθαρα όσο στη βοτανική ταξινόμηση. Στα κανονικοποιημένα φάσματα τα άνθη διαχωρίζονται επιτυχώς σε ποσοστό 96% , κατέχοντας το μεγαλύτερο ποσοστό. Στα εξομαλυνθέντα φάσματα τα φύλλα/βράκτια βρίσκονται στη πρώτη θέση με ποσοστό 93% και στα φάσματα Kubelka-Munk τα φύλλα/βράκτια διαχωρίζονται επιτυχώς σε ποσοστό 96% και ακολουθούν τα υπόλοιπα.

Η βοτανική ταξινόμηση, όπως φαίνεται με βάση τα ποσοστά επιτυχούς ταξινόμησης ανταποκρίνεται σχετικά καλύτερα στο μοντέλο διαχωρισμού του γένους *Sideritis* με τη μέθοδο FT-IR συνδιασμένη με χημειομετρικές μεθόδους . Τα λιγότερο επιτυχημένα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης της γεωγραφικής ταξινόμησης πιθανώς να οφείλονται στο ότι οι γεωγραφικές περιοχές που επιλέχτηκαν περιέχουν περισσότερα του ενός βοτανικά είδη ή υποείδη του γένους *Sideritis*.

Παρόλα αυτά και στις δύο ταξινομήσεις τα ποσοστά επιτυχούς ταξινόμησης κυμαίνονται στο 93 με 96%. Το υψηλό αυτό ποσοστό επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό ότι η μέθοδος FT-IR σε συνδιασμό με χημειομετρικές μεθόδους αποτελεί ένα σύγχρονο και χρήσιμο εργαλείο για τη γεωγραφική ταξινόμηση των ειδών.

Περαιτέρω μελέτη του γένους για καλύτερη ταξινόμηση του και ισχυροποίηση της μεθόδου μπορεί να επιτευχθεί είτε με την αύξηση των δειγμάτων (φυτικό υλικό), είτε με τη παράλληλη μελέτη των δευτερογενών μεταβολίτων τους για σταντάρισμα της μεθόδου. Με τη μόνη επιφύλαξη για την δεύτερη περίπτωση, της σημαντικής αύξησης του κόστους.

6. Βιβλιογραφία

Διεθνής βιβλιογραφία

- Alonso-Simon Ana, Encina Antonio E., Garcia-Angulo Penelope, Alvarez Jesus M., Acebes Jose' L., (2004), FT-IR spectroscopy monitoring of cell wall modifications during the habituation of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) callus cultures to dichlobenil, *Plant Science* 167 1273–1281
- Aligiannis N., Kalpoutzakis E., Chinou I. B., and Mitakou S.. . (2001), Composition and Antimicrobial Activity of the Essential Oils of Five Taxa of *Sideritis* from Greece. *J. Agric. Food Chem* 49, 811-815.
- Asp NG, Apr 1995. Classification and methodology of food carbohydrates as related to nutritional effects. *Am J ClinNutr.* 61:930S-937S.
- Ballester-Costa Carmen, Sendra Esther, Fernández-López Juana, Pérez-Álvarez Jose A., Viuda-Martos Manuel, “Chemical composition and in vitro antibacterial properties of essential oils of four *Thymus* species from organic growth”, *Industrial Crops and Products* 50 (2013), 304– 311
- Baser, K.H.C., 2002. Aromatic biodiversity among the flowering plant taxa of Turkey.
- *Pure and Applied Chemistry* 74, 527–545. Basile Adriana a,*, Senatore Felice b, Gargano Rosalba a, Sorbo Sergio c, Del Pezzo Marisa d, Lavitola Alfredo d, Ritieni Alberto f, Bruno Maurizio g, Spatuzzi Daniela e, Rigano Daniela b, Vuotto Maria Luisa e, (2005). Antibacterial and antioxidant activities in *Sideritis italica* (Miller) Greuter et Burdet essential oils. *Journal of Ethnopharmacology* 107, 240–248
- Bassbasi M. , De Luca M., Ioele G., Oussama A., Ragno G., (2014), Prediction of the geographical origin of butters by partial least square discriminant analysis (PLS-DA) applied to infrared spectroscopy (FTIR) data, *Journal of Food Composition and Analysis* 33, 210–215
- Caetano S., Ustun B., Hennessy S., Smeyers-Verbeke J., Melssen W., Downey G., Buydens L., Heyden Y. V., (2007) Geographical classification of olive oils by the application of CART and SVM to their FT-IR, *J. Chemometrics*; 21, 324–334
- Chatjigakis A.K., Pappas C., Proxenia C., Kalantzi O., Rodis P., Polissiou M., (1998), FT-IR spectroscopic determination of the degree of esterification of cell wall

pectins from stored peaches and correlation to textural changes, *Carbohydrate Polymers* 37, 395–408

- Christy Alfred A., Liang Yi-Zeng, Hui Cui and Kvalheim Olav M., (1933), Effect of particle size on diffuse reflectance infrared spectra of polystyrene spheres, *vibrational Spectroscopy* 5, 233-244
- Christy A.A., Kvalheim O.M., Velapoldi R.A., (1995), Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry A modified Kubelka-Munk equation, *Vibrational Spectroscopy* 9, 19-27
- Fraga Braulio M, (2012) Phytochemistry and chemotaxonomy of *Sideritis* species from the Mediterranean region. *Phytochemistry* 76, 7–24
- Fraga, B.M., Hernandez, M.G., Fernandez, C., Santana, J.M., (2009). A chemotaxonomic study of nine Canarian *Sideritis* species. *Phytochemistry* 70, 1038–1048.
- Ghomari, H., Benajiba, M.-H., Azmani, A., Garcia-Granados, A., Martinez, A., Parra, A., Rivas, F., Socorro, O., (2005). Ent-kauranoid derivatives from *Sideritis moorei*. *Phytochemistry* 66, 1492–1498.
- Gilbert AS, Lancaster RW, (1999), Industrial applications of IR and Raman spectroscopy, vibrational, rotational and Raman spectroscopies
- Gonzalez-Burgos E., M.E. Carretero, M.P. Gomez-Serranillos, (2011). *Sideritis* spp.: Uses, chemical composition and pharmacological activities. *Phytochemistry* 76, 7–24
- Greene Ethan F., Tauch Socheata, Webb Ellen, Amarasiriwardena Dulasiri, (2004), Application of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) for the identification of potential diagenesis and crystallinity changes in teeth, *Microchemical Journal* 76, 141–149
- Jordán María J., Martínez Rosa M., Martínez Monino C., I., Sotomayor Jose A., “Polyphenolic extract and essential oil quality of *Thymus zygis* ssp. *gracilis* shrubs cultivated under different watering levels”, *Industrial Crops And Products* 29 (2009), 145–153
- Kacurakova ,M., Capek P., Sasinkova V., Wellner N., Ebringerova A., (2000), FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses, *Carbohydrate Polymers* 43,195±203
- Karoui R., Bosset J.-O., Mazerolles G., Kulmyrzaev A., Dufour E., (2005). Monitoring the geographic origin of both experimental French Jura hard cheeses and

- Swiss Gruyere and L'Etivaz PDO cheeses using mid-infrared and fluorescence spectroscopies: a preliminary investigation, *International Dairy Journal* ,15, 275–286
- Koedama Arthur, (1986), Volatile Oil Composition of Greek Mountain Tea (*Sideritis* spp.) *J. Sci. Food Agric.*, 36,681-684
 - Koutsaviti1 A., Bazos I., Milenkovic M., Pavlovic-Drobac M. and Tzakou O.*, (2013), Antimicrobial Activity and Essential Oil Composition of Five *Sideritis* taxa of *Empedoclia* and *Hesiodia* Sect. from Greece, *Rec. Nat. Prod.* 7:1, 6-14
 - Kouvoutsakis G., Mitsi C., Tarantilis P.A, Polissiou M.G., Pappas C.S., (2014), Geographical differentiation of dried lentil seed (*Lens culinaris*) samples using Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (DRIFTS) and discriminant analysis *Food Chemistry* 145, 1011–1014
 - Kirimer, N., Baser, K.H.C., Demirci, B., Duman, H., 2004. Essential oils of *Sideritis* species of Turkey belonging to the section *Empedoclia*. *Chemistry of Natural Compounds* 40, 19–2
 - Lvarez Jesus M. A, Acebes Jose L., (2004), FTIR spectroscopy monitoring of cell wall modifications during the habituation of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) callus cultures to dichlobenil, *Plant Science* 167, 1273–1281
 - Otsuka Makoto, (2004), Comparative particle size determination of phenacetin bulk powder by using Kubelka–Munk theory and principal component regression analysis based on near-infrared spectroscopy, *Powder Technology* 141, 244– 250
 - Özcana M.*, Chalchatb J.C., Akgu A., (2001). Essential oil composition of Turkish mountain tea (*Sideritis* spp.), *Food Chemistry* 75, 459–463
 - Palma M., Barroso C.G., (2002) Application of FT-IR spectroscopy to the characterization and classification of wines, brandies and other distilled drinks, *Talanta*, 58, 265–271
 - Pappas C., Tarantilis P.A., Daliani I., Mavromoustakos T., (2002), Polissiou M., comparison of classical and ultrasound- assisted isolation procedures of cellulose from kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) eucalyptus (*Eucalyptus rodustrus* Sm.), *Ultrasonics Sonochemistry* 9, 19-23
 - Pappas C., Tarantilis P.A., and Polissiou M., (1998), Determination of Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) Lignin in Crude Plant Material Using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, *APPLIED SPECTROSCOPY*

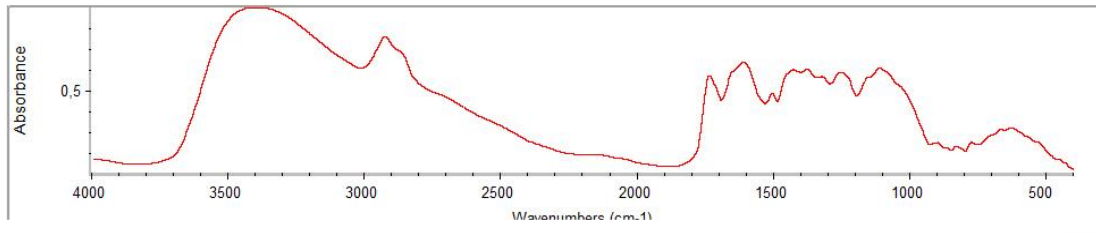
- Rahman Atta-ur (Ed.) Studies in Natural Products Chemistry: Bioactive Natural Products Chemistry, Vol. 33(2006): Elsevier.
- Ruoff K., Karoui R., Dufour E., Luginbuhl, W., Bosset, J.-O., Bogdanov, S., (2005). Authentication of the botanical origin of honey by front-face fluorescence Spectroscopy. A preliminary study, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 1343–1347.
- Schulz Hartwig, Baranska Malgorzata, (2007), Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy, Vibrational Spectroscopy 43 ,13–25
- Smith Brian C. Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy, CRC Press Tayvor and Francis Group, second edition 2011
- Socrates George Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts Jony Wiley & Sons, LTD Third Edition 2001
- Tadić Vanja , Bojović Dragica , Arsić Ivana , Đorđević Sofija , Aksentijevic Ksenija, Stamenić Marko and Janković Slobodan, (2012), Chemical and Antimicrobial Evaluation of Supercritical and Conventional *Sideritis scardica* Griseb., Lamiaceae Extracts, Molecules, 17, 2683-2703
- Todorova Milka, Trendafilova Antoaneta, (2014) *Sideritis scardica* Griseb., an endemic species of Balkan peninsula: Traditional uses, cultivation, chemical composition, biological activity. Journal of Ethnopharmacology, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jep.2014.01.022>
- Tsibranska Iren a, Tylkowskia, Bartosz *,Kochanova Ruslan Alipievab, Kalina, (2011). Extraction of biologically active compounds from *Sideritis* ssp. L., Food and Bioproducts Processing 89, 273–280
- Vivekanand Vivekanand, Chawadec Aakash, Larssond Mikael,, Larssond Anette,, Olssonc Olof, (2014), Identification and qualitative characterization of high and low ligninlines from an oat TILLING population, Industrial Crops and Products 59 , 1–8
- Wold Svante, (1995), Chemometrics; What do we mean with it, and what do we want from it? , Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 30 109-115

Ελληνική Βιβλιογραφία

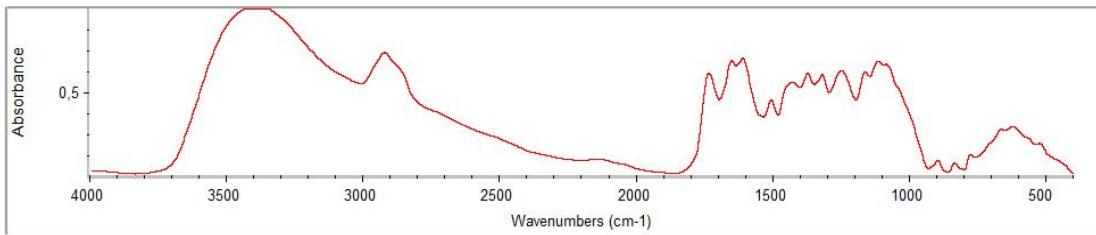
- Γκολιάρης (1999) Απ. Καλλιέργεια, αυτοφυή είδη και βελτίωση στο ελληνικό τσάι του βουνού (Sideritis L.). ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε. Τμήμα Αρωματικών και Φαρμακευτικών Φυτών
http://www.iama.gr/ethno/sideritis/tsai_tou_vounou_files/Tsai_tou_vounou_Gkoliaris_Apostolos.pdf
- Γκόλιαρης, Α. (1984), Το τσάι του βουνού και η καλλιέργειά του. Υπουργ. Γεωργίας, Τεύχος 16:29-31. Αθήνα.
- Πολυσίου Μ. Γ. , Ταραντίλης Π. Α.(2008). Πανεπιστημιακές Σημειώσεις Ενόργανης Ανάλυσης.

7. Παράρτημα

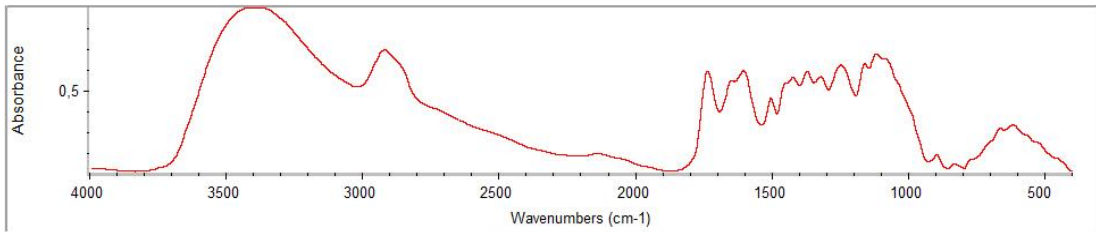
Κανονικοποιημένα Φάσματα Απορρόφησης του γένους *Sideritis*



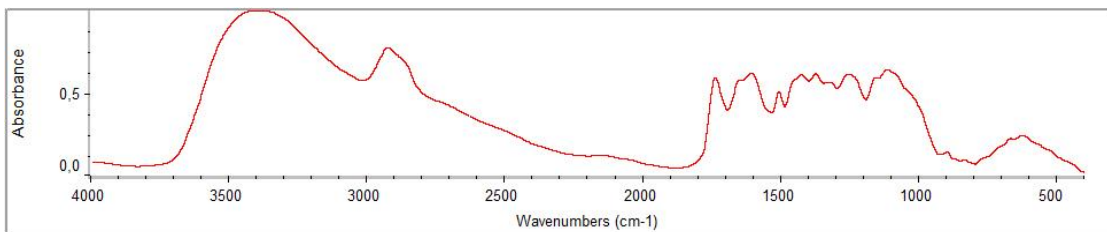
Αγιάσος- Μυτιλήνη Άνθη- *Sideritis sipylea*



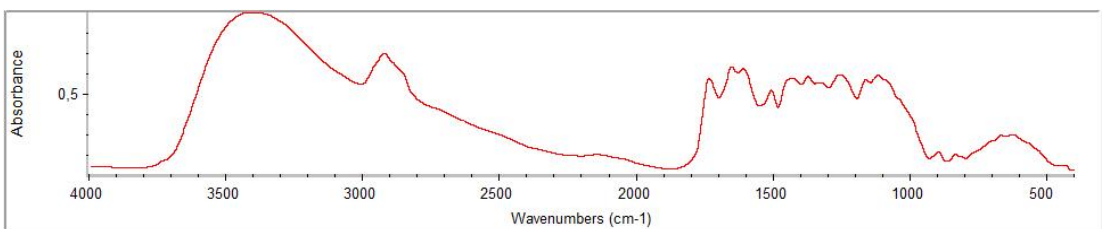
Αγιάσος- Μυτιλήνη Φύλλα- *Sideritis sipylea*



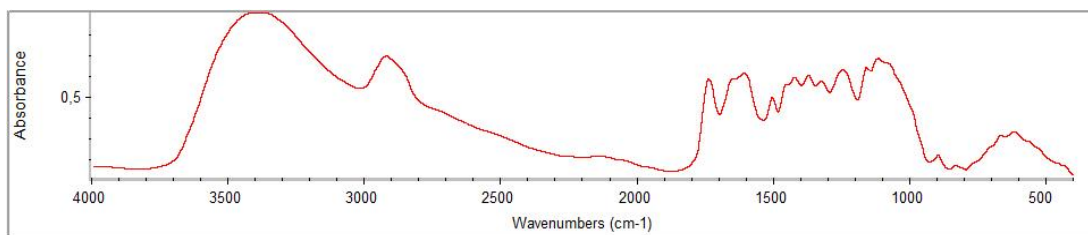
Αγιάσος- Μυτιλήνη Στελέχη- *Sideritis sipylea*



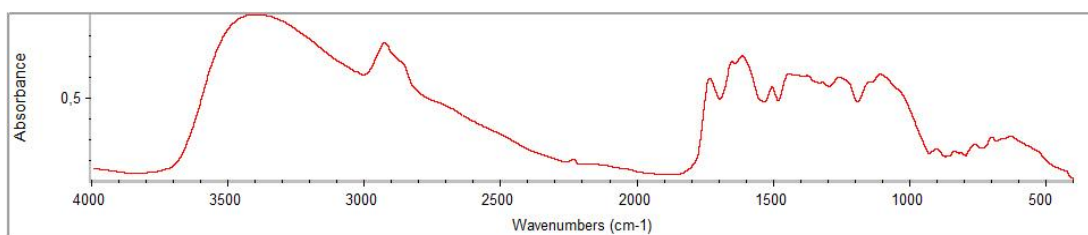
Άγραφα-Θραψίμι- Καρδίτσα Άνθη- *Sideritis scardica* Griseb



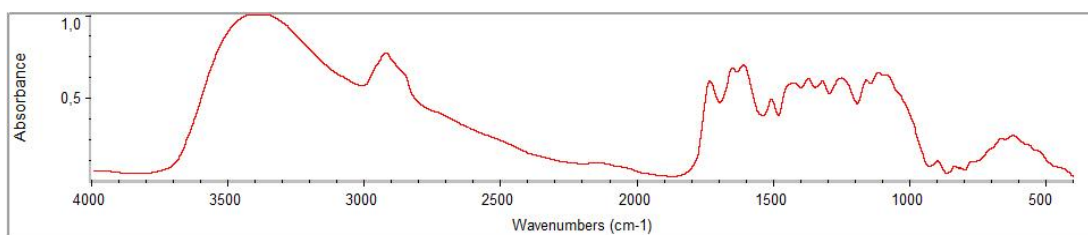
Άγραφα-Θραψίμι- Καρδίτσα Φύλλα- *Sideritis scardica* Griseb



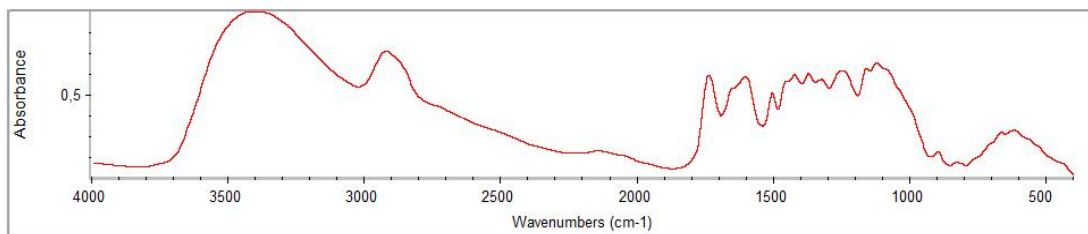
Άγραφα-Θραψίμι- Καρδίτσα Στελέχη- *Sideritis scardica* Griseb



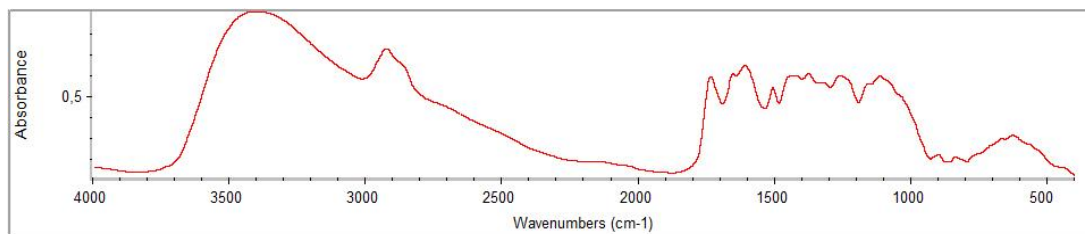
Αλωνίσταινα- Αρκαδία Άνθη - *Sideritis clandestina subsp. peloponnesiaca*



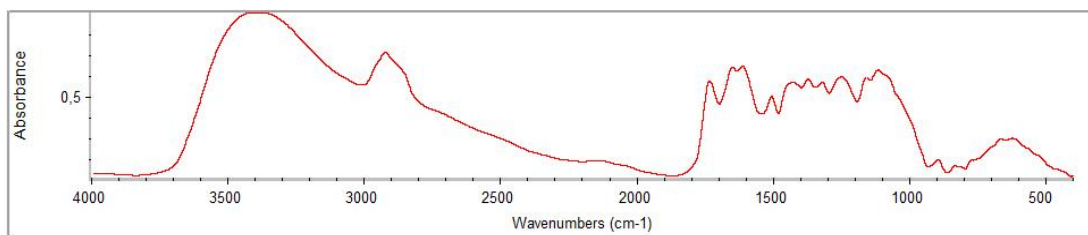
Αλωνίσταινα - Αρκαδία Φύλλα - *Sideritis clandestina subsp. peloponnesiaca*



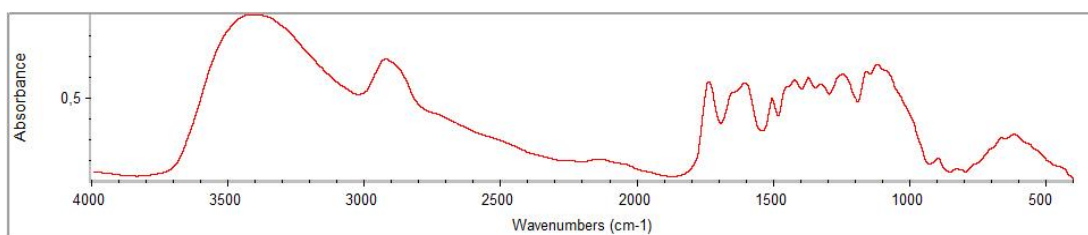
Αλωνίσταινα- Αρκαδία Στελέχη- *Sideritis clandestina subsp. peloponnesiaca*



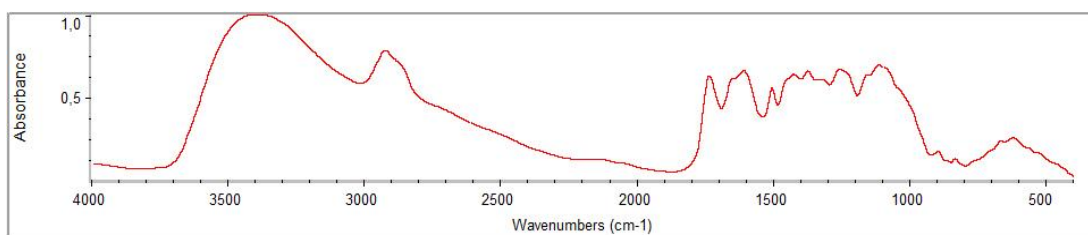
Ανατολικό Μαίναλο- Βυτίνα- Αρκαδία Άνθη- *Sideritis clandestina*



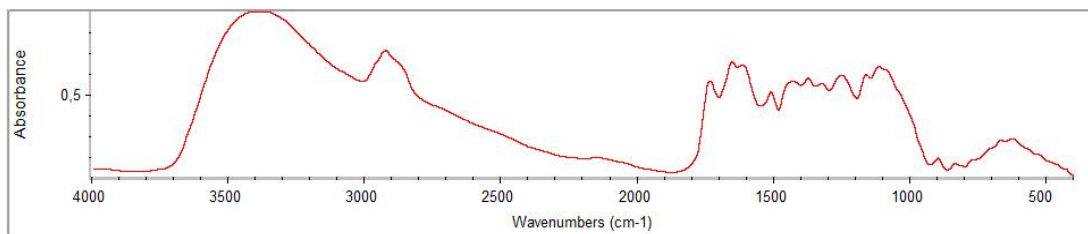
Ανατολικό Μαίναλο- Βυτίνα- Αρκαδία φύλλα- *Sideritis clandestina*



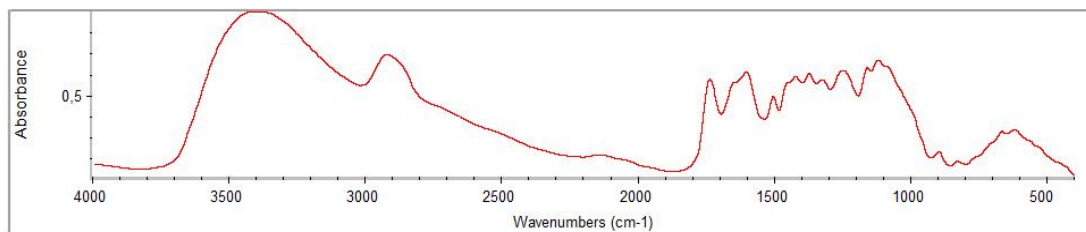
Ανατολικό Μαίναλο- Βυτίνα- Αρκαδία Στελέχη- *Sideritis clandestina*



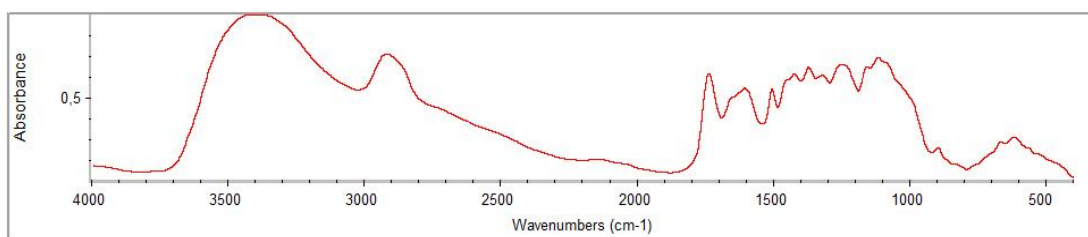
Ανάβρα-Όρθις-Μαγνησία Άνθη- *Sideritis scardida Griseb.*



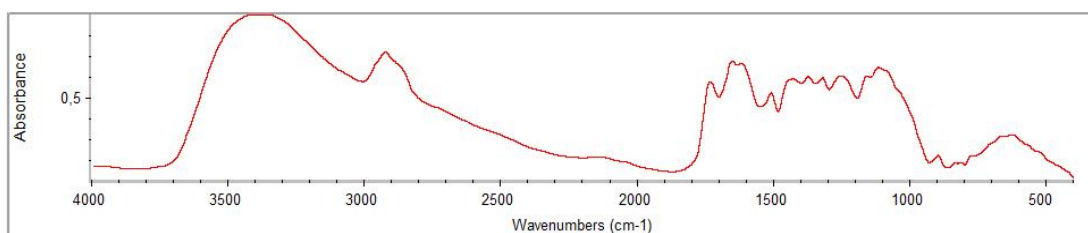
Ανάβρα-Όρθις-Μαγνησία Φύλλα- *Sideritis scardida Griseb.*



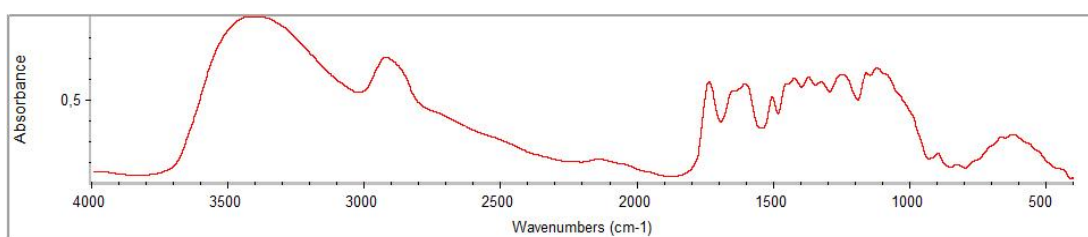
Ανάβρα-Όρθις-Μαγνησία Στελέχη- *Sideritis scardida Griseb.*



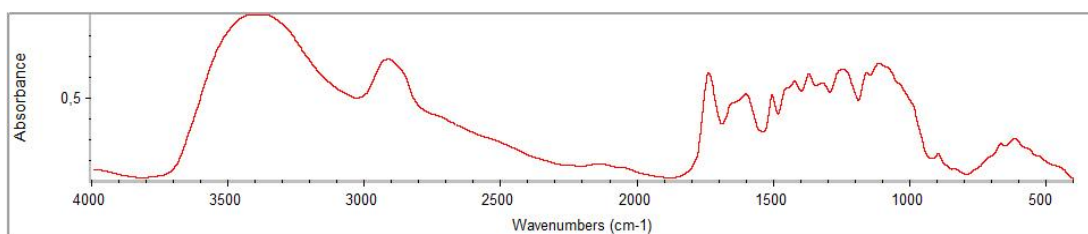
Αρμανίστα-Πρέβεζα Άνθη- *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr *raeseri*



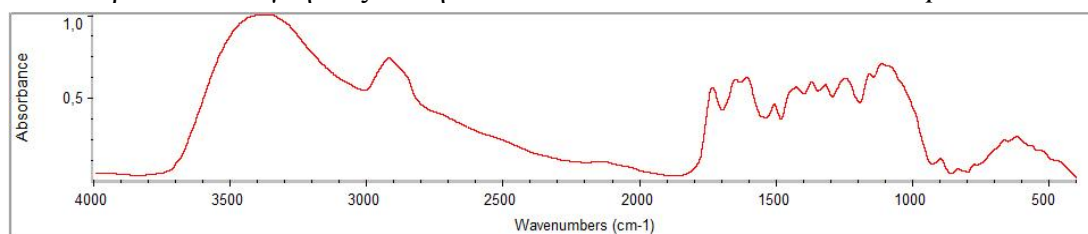
Αρμανίστα-Πρέβεζα Φύλλα- *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr *raeseri*



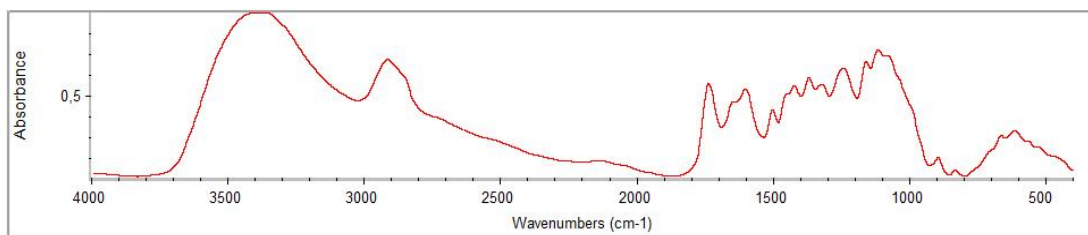
Αρμανίστα-Πρέβεζα Στελέχη- *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr *raeseri*



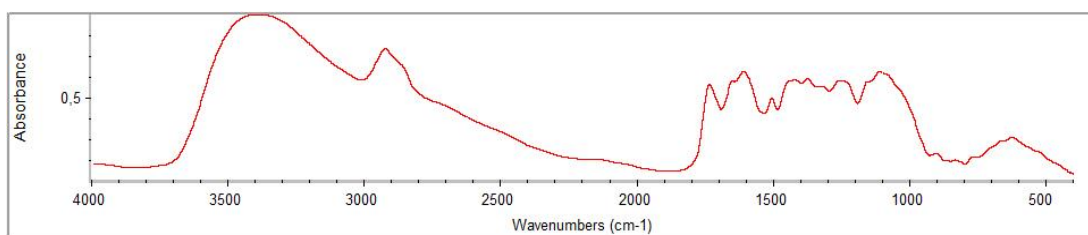
Βρύναϊνα Μαγνησίας Άνθη- *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr *subsp. raeseri*



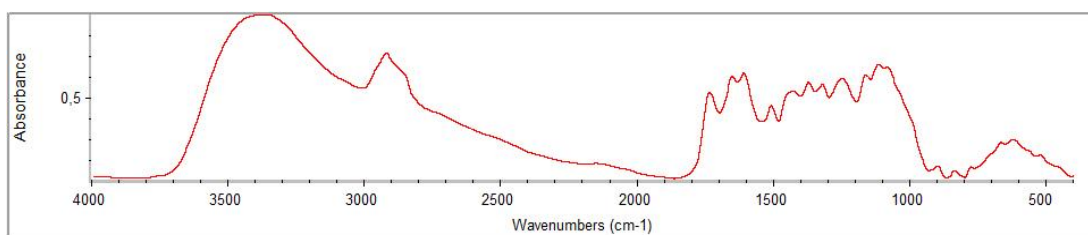
Βρύναϊνα Μαγνησίας Φύλλα- *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr *subsp. raeseri*



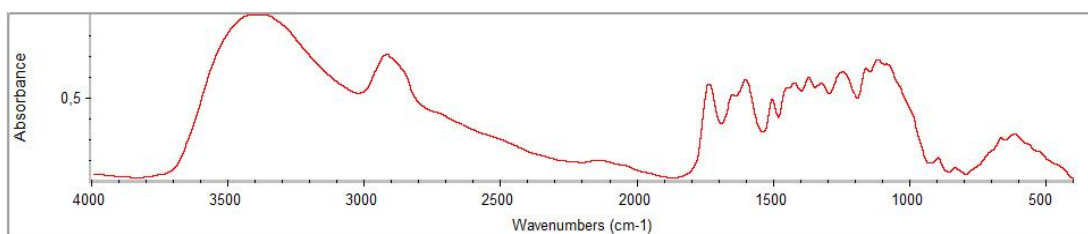
Βρύναια Μαγνησίας στελέχη- *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr subsp. *raeseri*



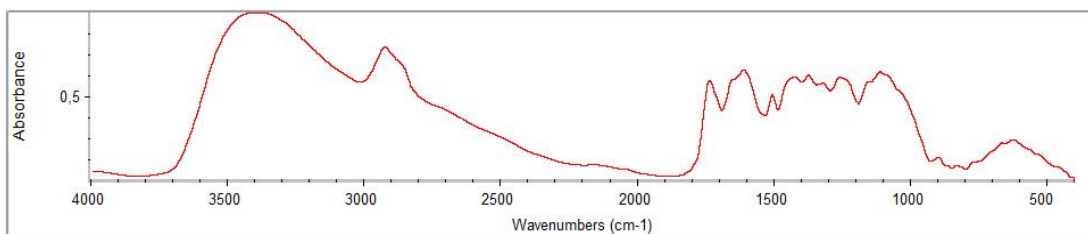
Δίρφις- Έυβοια Άνθη- *Sideritis euboica* Heldr.



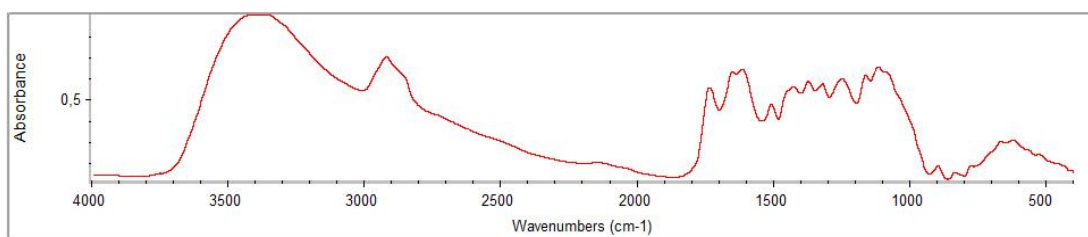
Δίρφις- Έυβοια Φύλλα- *Sideritis euboica* Heldr.



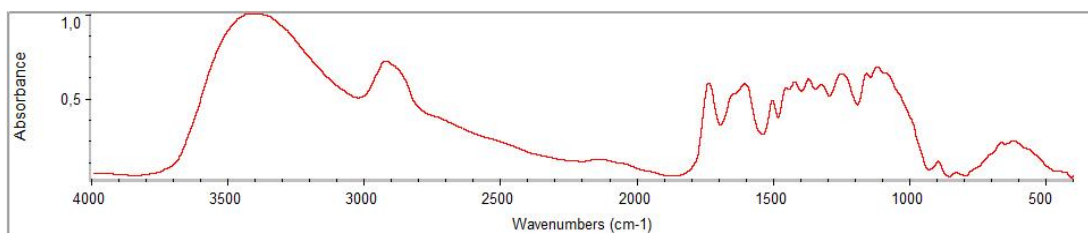
Δίρφις- Έυβοια Στελέχη- *Sideritis euboica* Heldr.



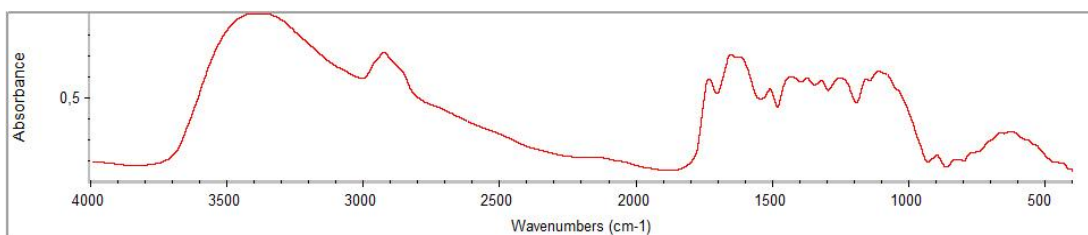
Έυβοιας(άγριο) Άνθη- *Sideritis euboica*



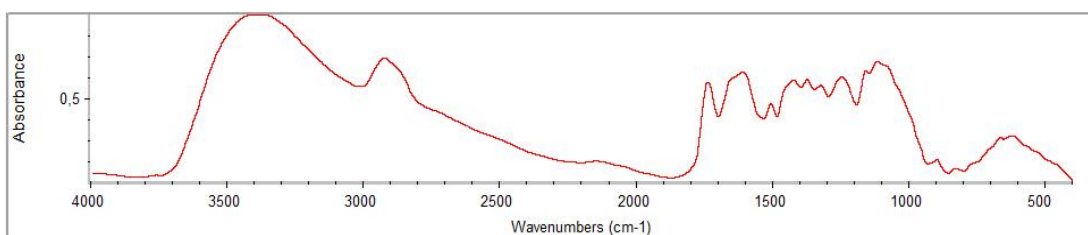
Ευβοιας(άγριο) Φύλλα - *Sideritis euboica*



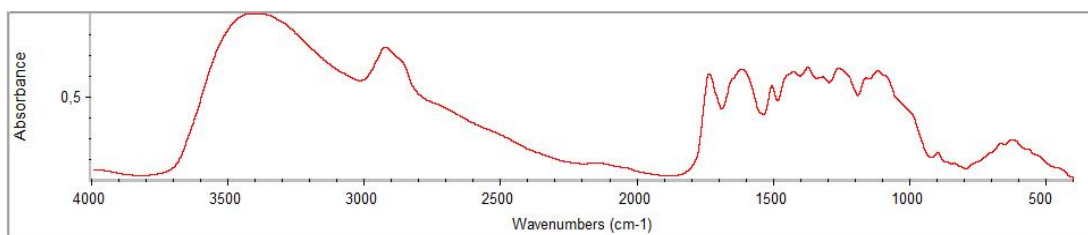
Φαλακρού (άγριο) Άνθη - *Sideritis scardica*



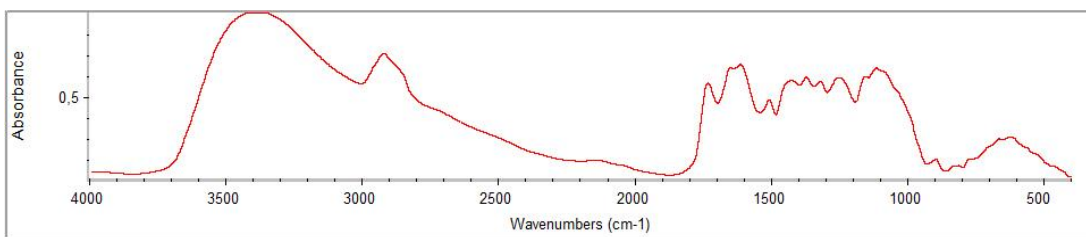
Φαλακρού (άγριο) Φύλλα - *Sideritis scardica*



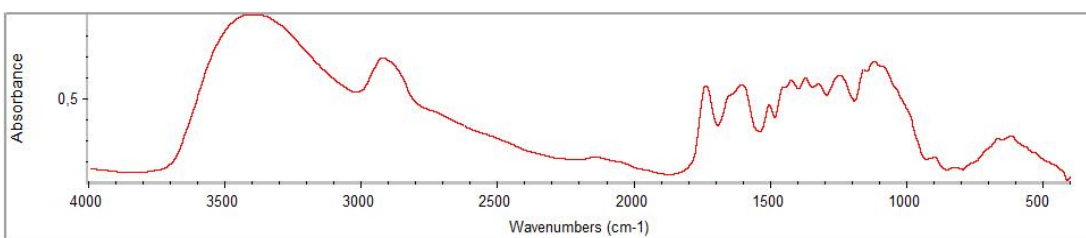
Φαλακρού (άγριο) Στελέχη - *Sideritis scardica*



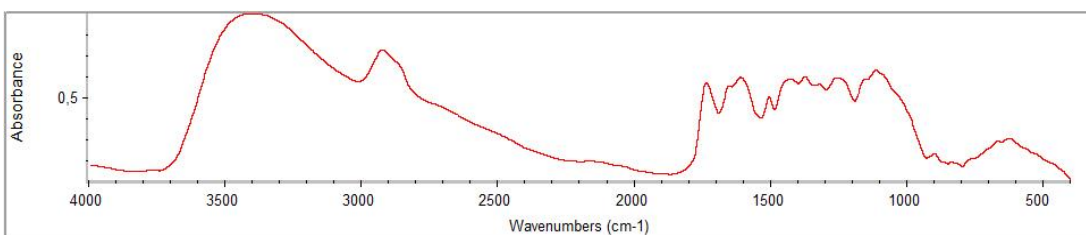
Φλώρινα- Φιλώτας Άνθη-*Sideritis scardica* Griseb



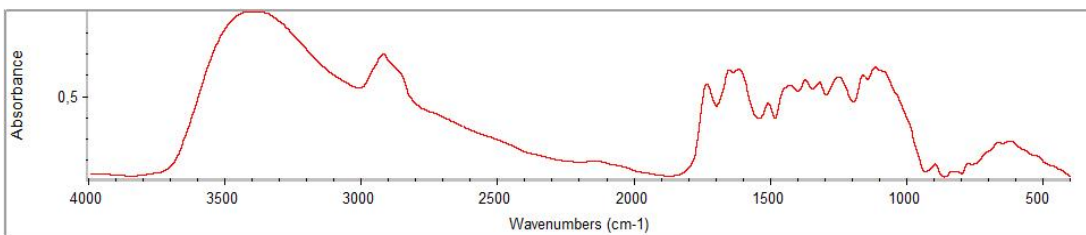
Φλώρινα- Φιλώτας Φύλλα -*Sideritis scardica* Griseb



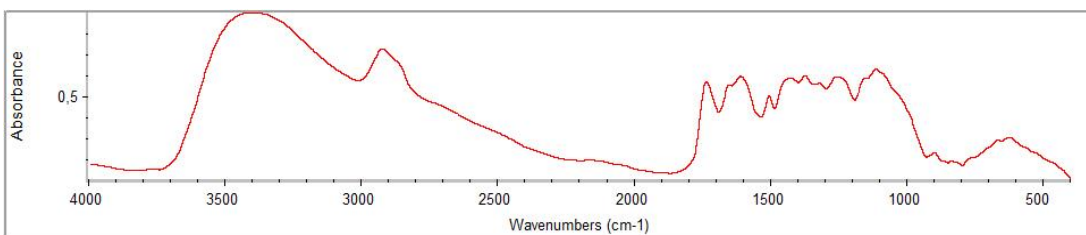
Φλώρινα- Φιλώτας Στελέχη -*Sideritis scardica* Griseb



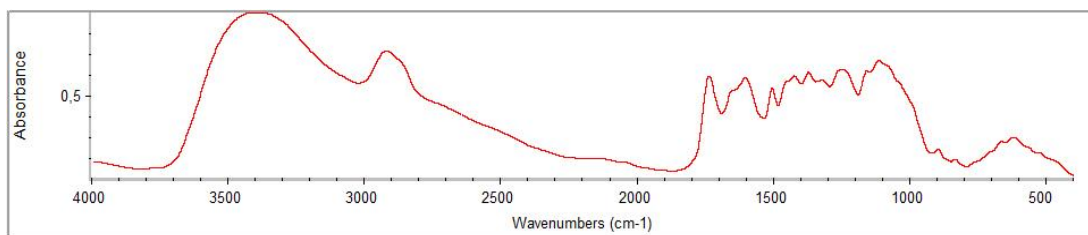
Ιεράπετρα-Κρήτη Άνθη - *Sideritis syriaca* L.subsp. *syriaca*



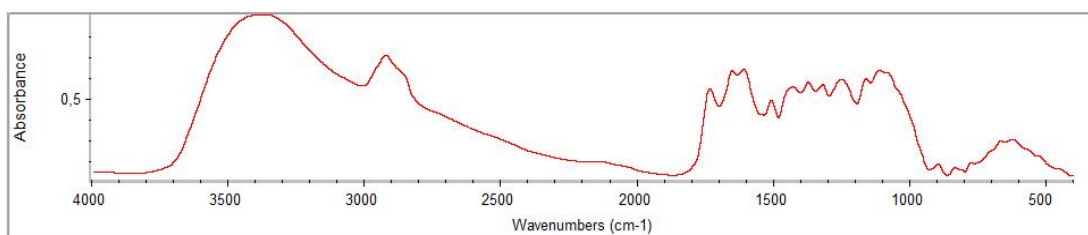
Ιεράπετρα-Κρήτη Φύλλα - *Sideritis syriaca* L.subsp. *syriaca*



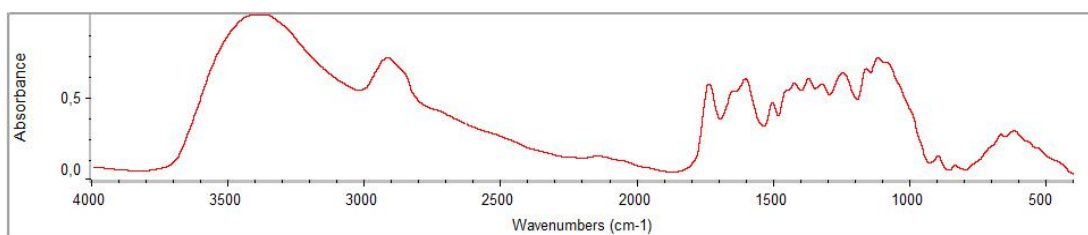
Ιεράπετρα-Κρήτη Στελέχη - *Sideritis syriaca* L.subsp. *syriaca*



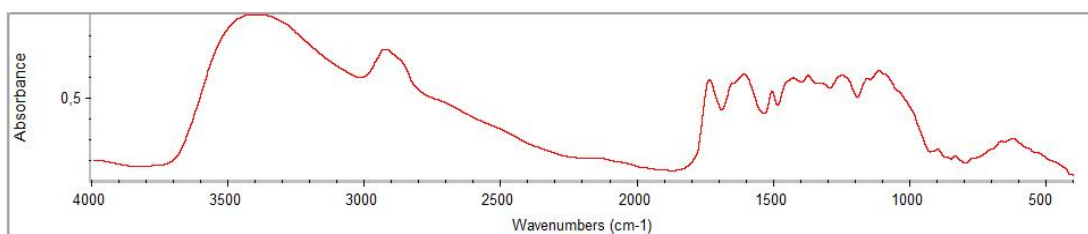
Καρπενήσι Άνθη -*Sideritis raeseri* Boiss & Heldr subsp. *raeseri*



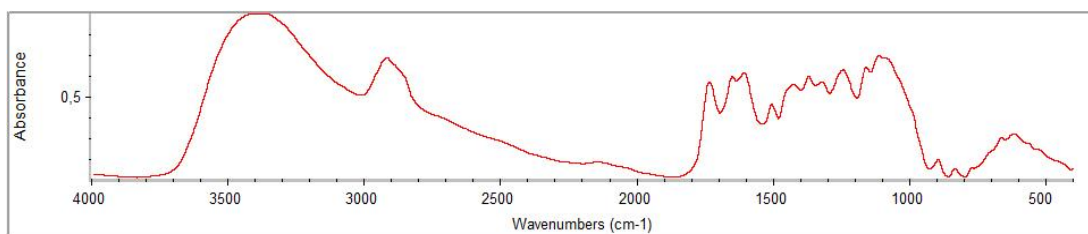
Καρπενήσι Φύλλα -*Sideritis raeseri* Boiss & Heldr subsp. *raeseri*



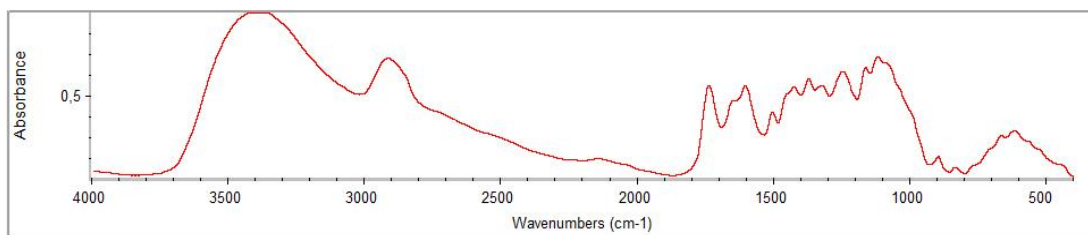
Καρπενήσι Στελέχη -*Sideritis raeseri* Boiss & Heldr subsp. *raeseri*



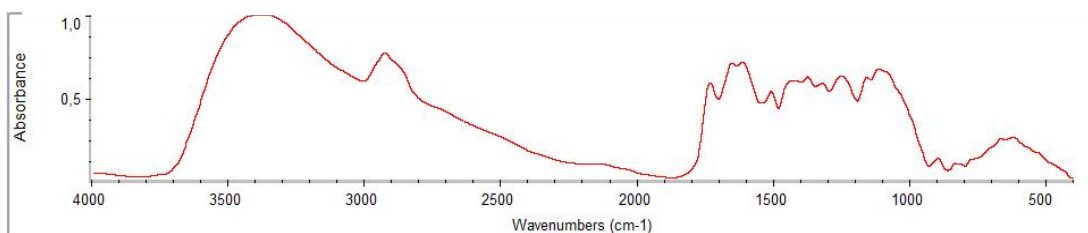
Κρήτη Άνθη - *Sideritis syriaca* L. subsp. *syriaca*



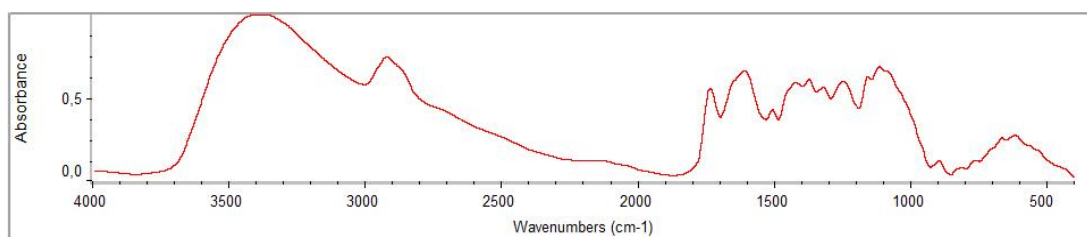
Κρήτη Φύλλα - *Sideritis syriaca* L. subsp. *syriaca*



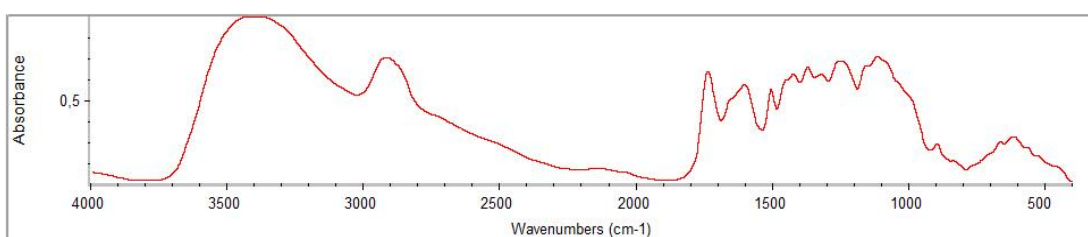
Κρήτη Στελέχη - *Sideritis syriaca L.subsp. syriaca*



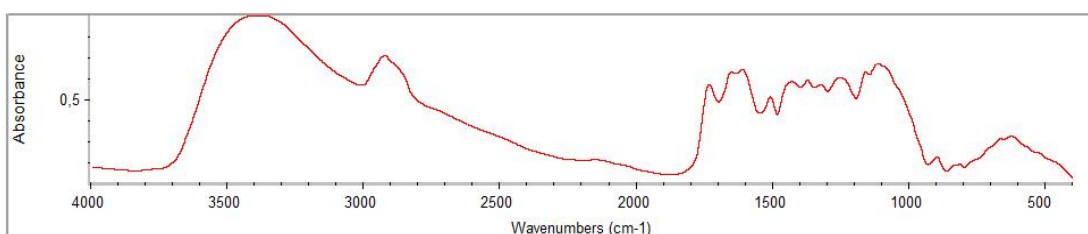
Λάμπεια Όρη- Ηλεία Φύλλα- *Sideritis clandestina subsp. peloponnesiaca*



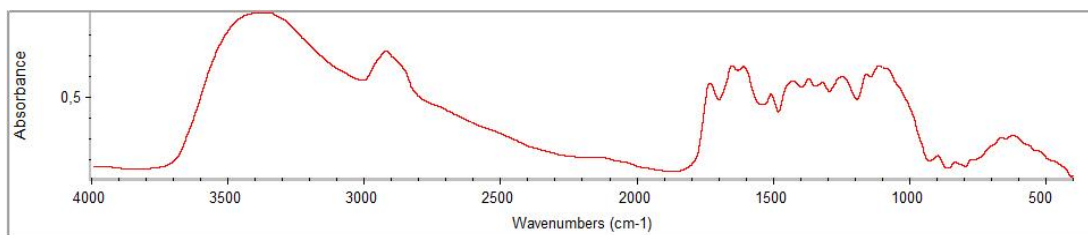
Λάμπεια Όρη.- Ηλεία Στελέχη- *Sideritis clandestina subsp. peloponnesiaca*



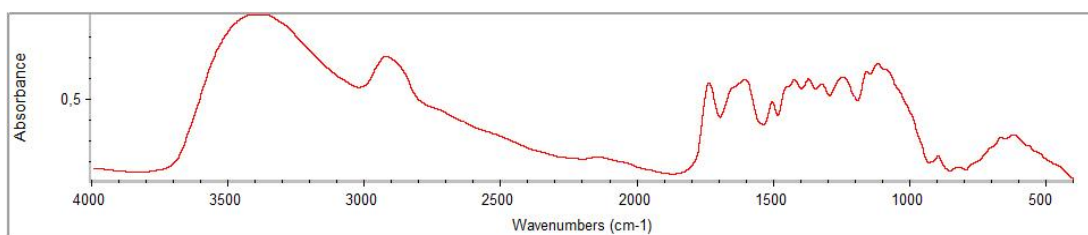
Όλυμπος Άνθη - *Sideritis scardica Griseb.*



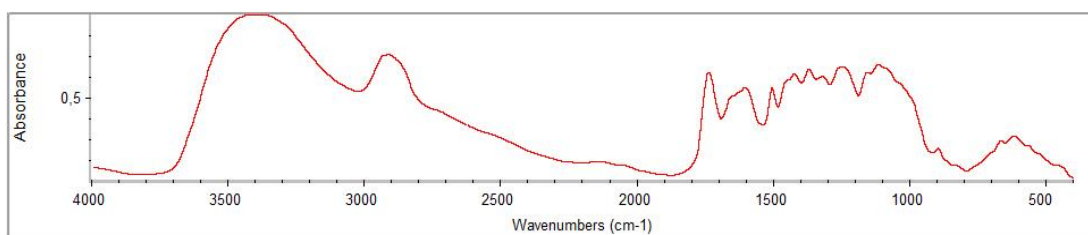
Όλυμπος Φύλλα - *Sideritis scardica Griseb.*



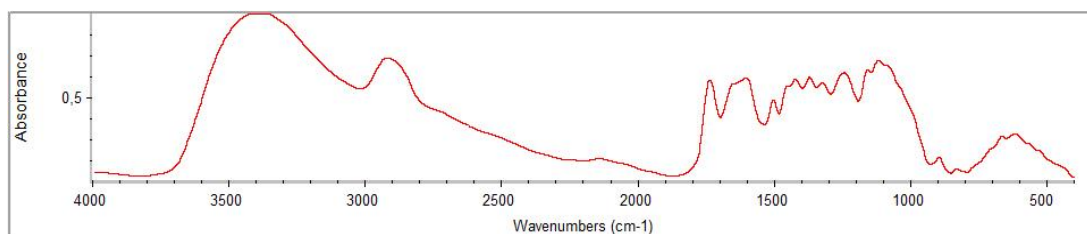
Όλυμπος Στελέχη - *Sideritis scardica* Griseb.



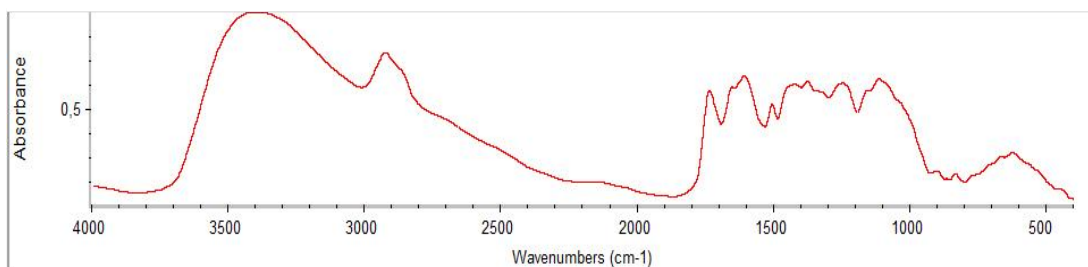
Παγγαίο Άνθη - *Sideritis scardica* Griseb.



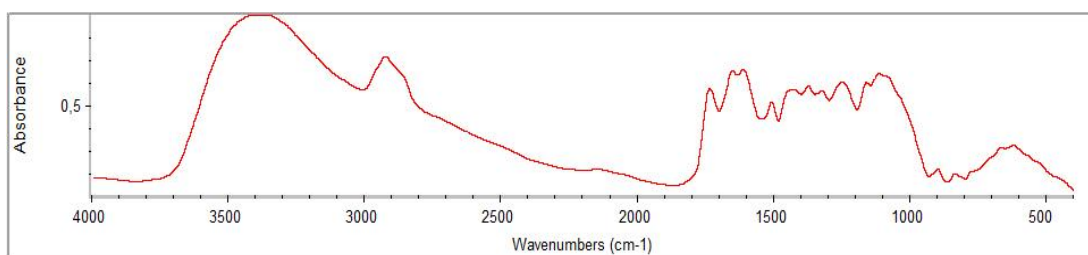
Παγγαίο Φύλλα - *Sideritis scardica* Griseb.



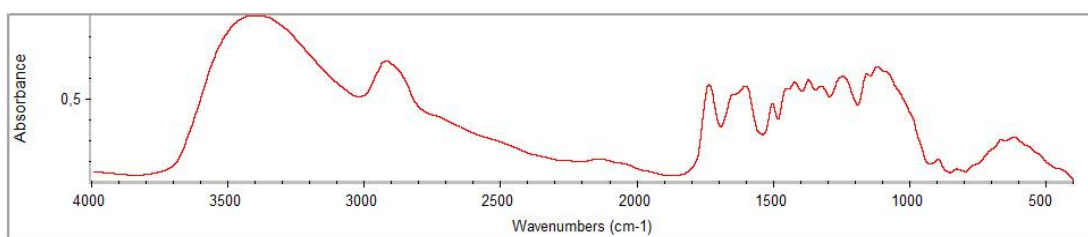
Παγγαίο Στελέχη - *Sideritis scardica* Griseb.



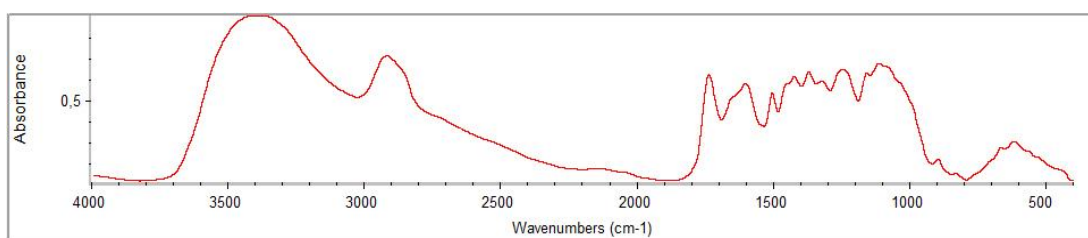
Πάρνωνας αγριο Άνθη-*Sideritis clandestina* Bory & Chaub Hayek susbp.



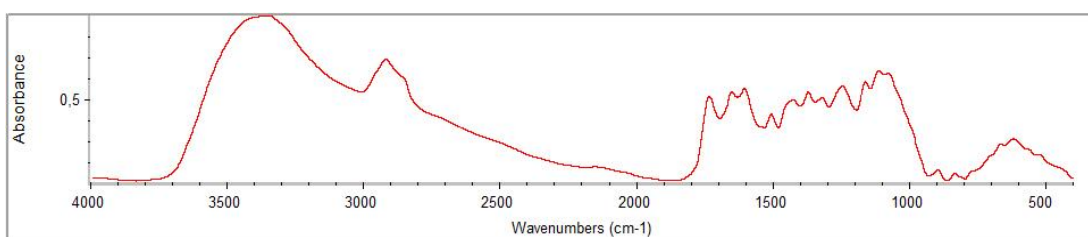
Πάρνωνας αγριο Φύλλα -*Sideritis clandestina* Bory & Chaub Hayek susbp.



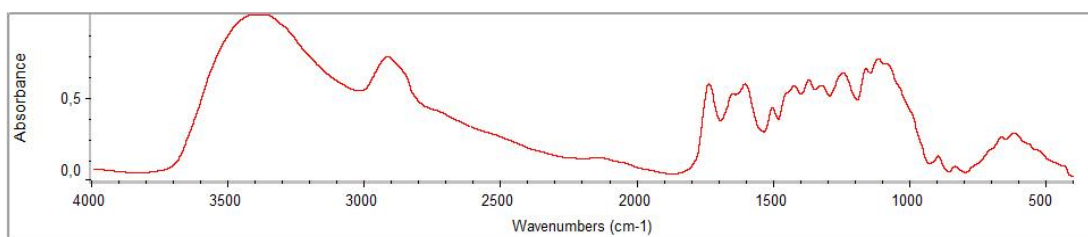
Πάρνωνας αγριο Στελέχη -*Sideritis clandestina* Bory & Chaub Hayek susbp.



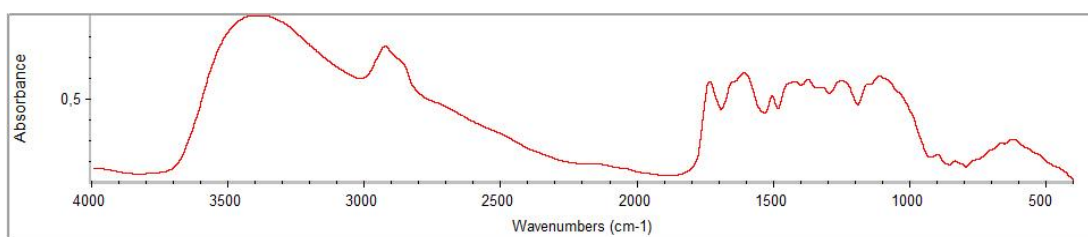
Σαμοθράκη Άνθη -*Sideritis raeseri* Boiss & Heldr subsp. *raeseri*



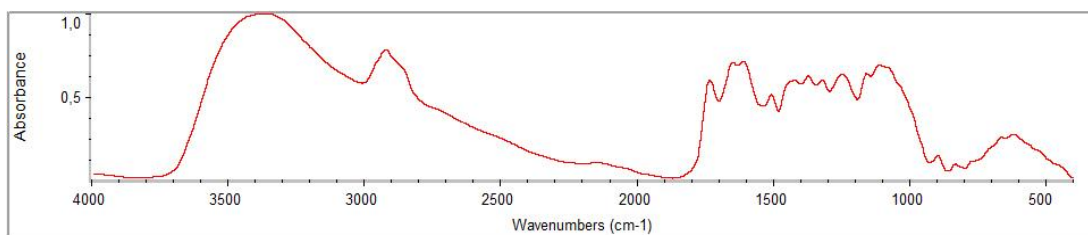
Σαμοθράκη Φύλλα -*Sideritis raeseri* Boiss & Heldr subsp. *raeseri*



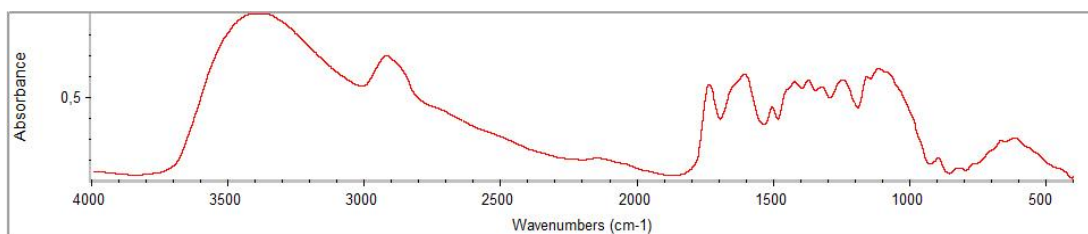
Σαμοθράκη Στελέχη - *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr subsp. *raeseri*



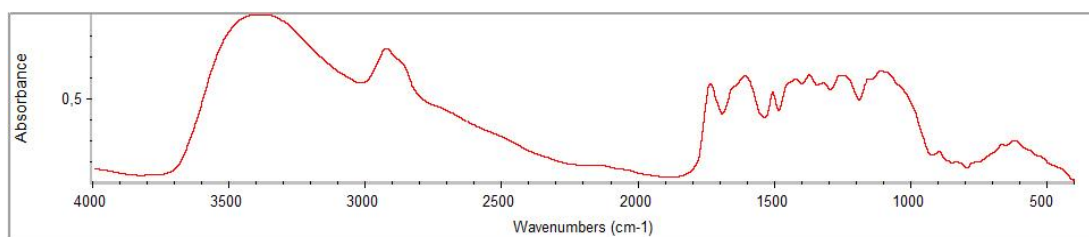
Ταίγετος- Μάνη Άνθη- *Sideritis clandestina* Bory & Chaub Hayek subsp



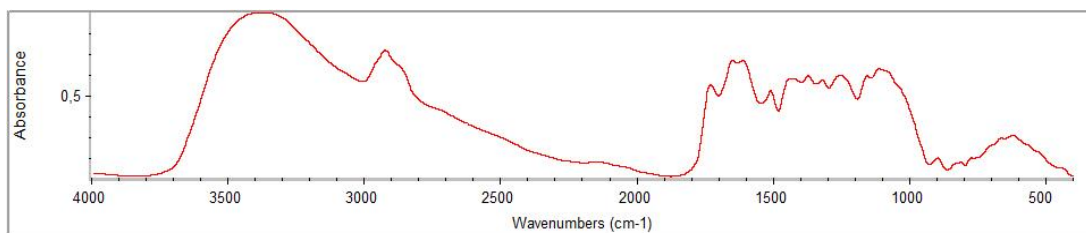
Ταίγετος- Μάνη Φύλλα - *Sideritis clandestina* Bory & Chaub Hayek subsp



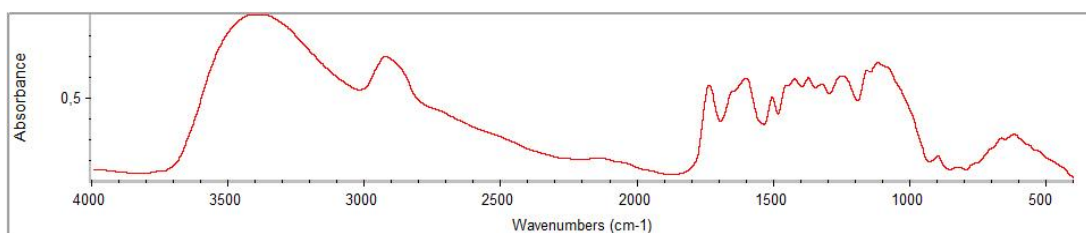
Ταίγετος- Μάνη Στελέχη - *Sideritis clandestina* Bory & Chaub Hayek subsp



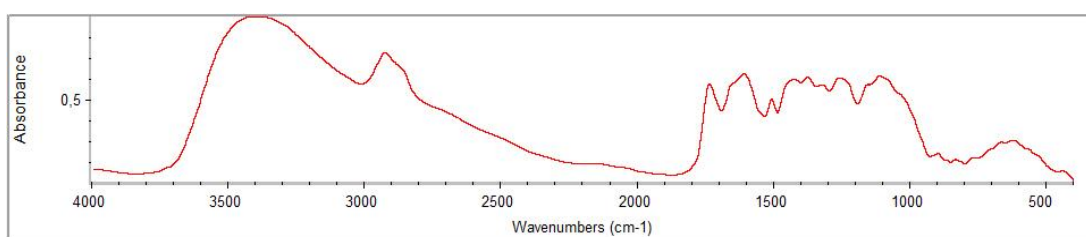
Θεσπρώτια-Αυλότοπος-Σούλι Άνθη - *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr *raeseri*



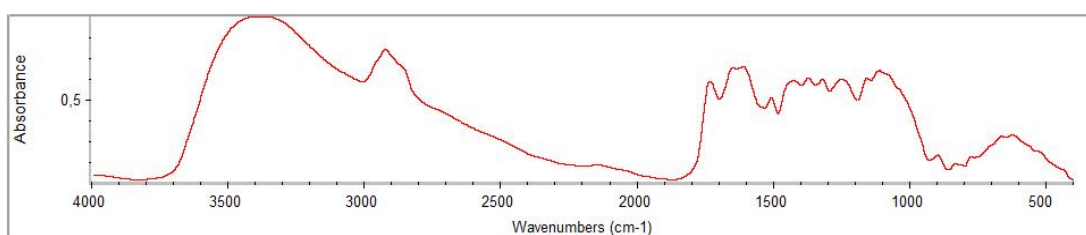
Θεσπρώτια-Αυλότοπος-Σούλι Φύλλα - *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr *raeseri*



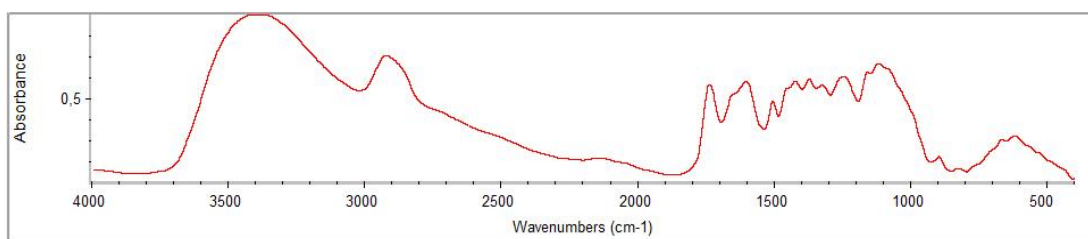
Θεσπρώτια-Αυλότοπος-Σούλι Στελέχη - *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr



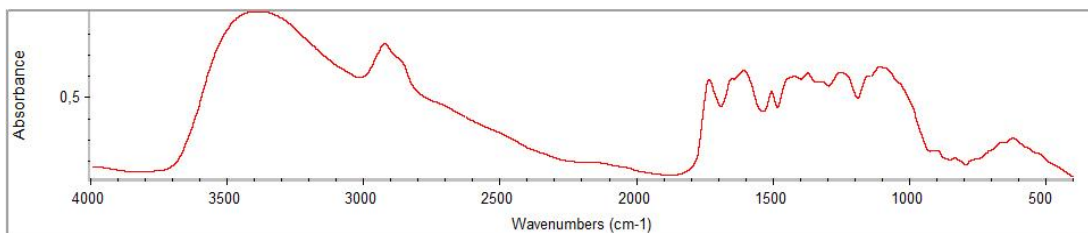
Τύμφη-Ιωάννινα Άνθη - *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr *raeseri*



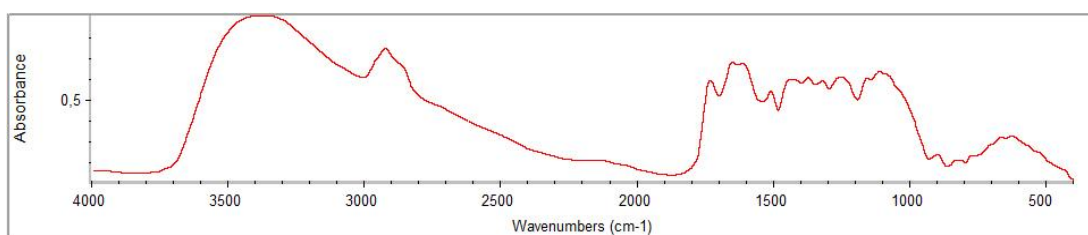
Τύμφη-Ιωάννινα Φύλλα - *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr *raeseri*



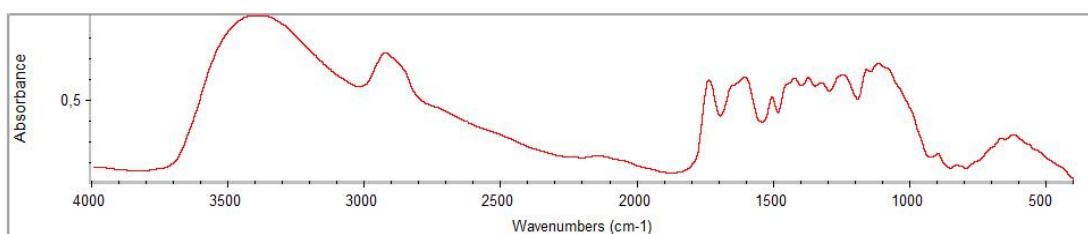
Τύμφη-Ιωάννινα Στελέχη - *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr *raeseri*



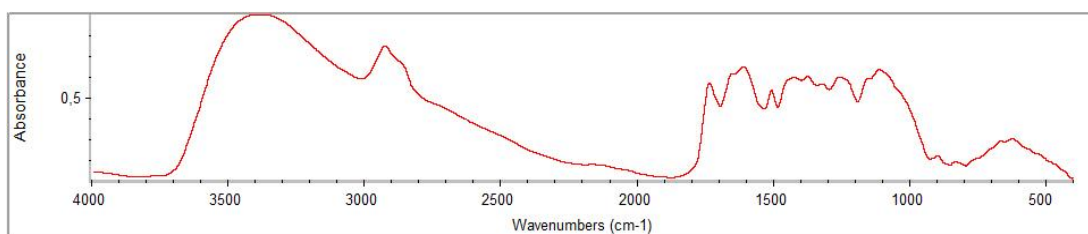
Τσεπέλοβο –Ιωάννινα Άνθη - *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr *raeseri*



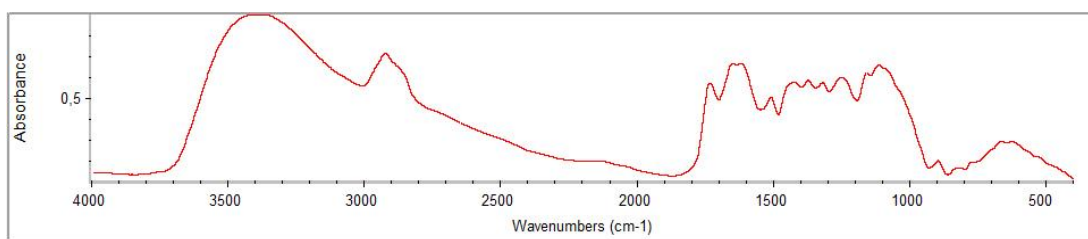
Τσεπέλοβο –Ιωάννινα Φύλλα - *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr *raeseri*



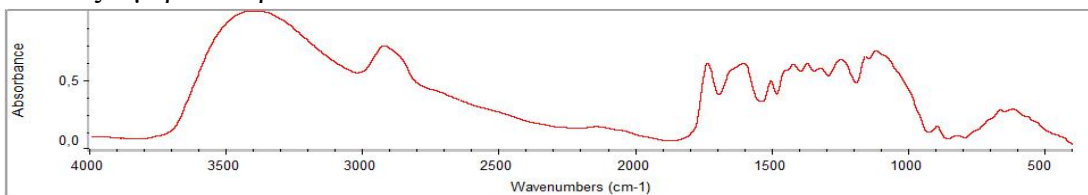
Τσεπέλοβο –Ιωάννινα Στελέχη - *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr *raeseri*



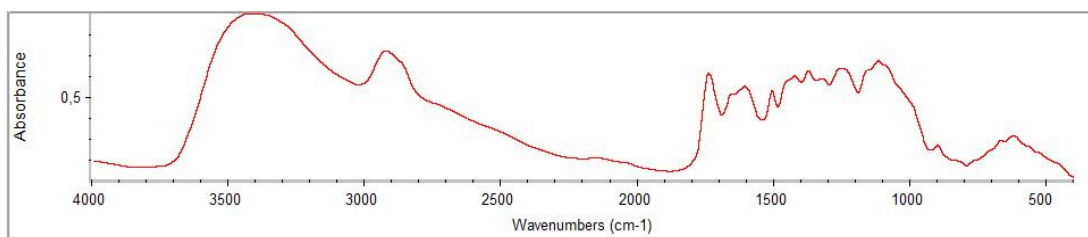
Τζουμέρκα-Συράκο-Ιωάννινα Άνθη - *Sideritis raeseri* Boiss & Heldr



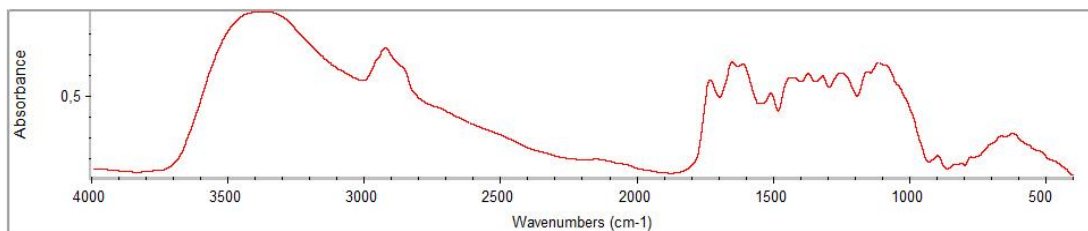
Τζουμέρκα-Συράκο-Ιωάννινα Φύλλα - *Sideritis raeseri* Boiss &Heldr



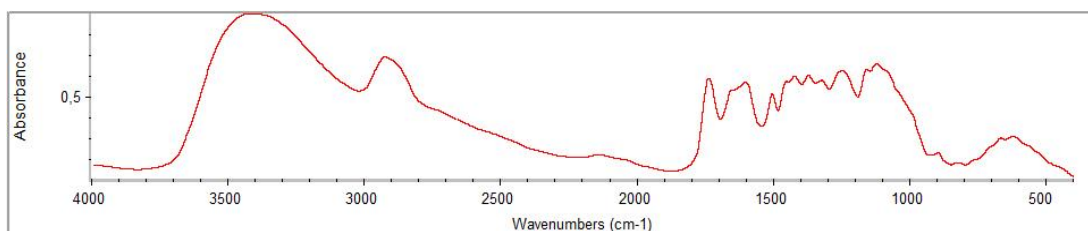
Τζουμέρκα-Συράκο-Ιωάννινα Στελέχη - *Sideritis raeseri* Boiss &Heldr



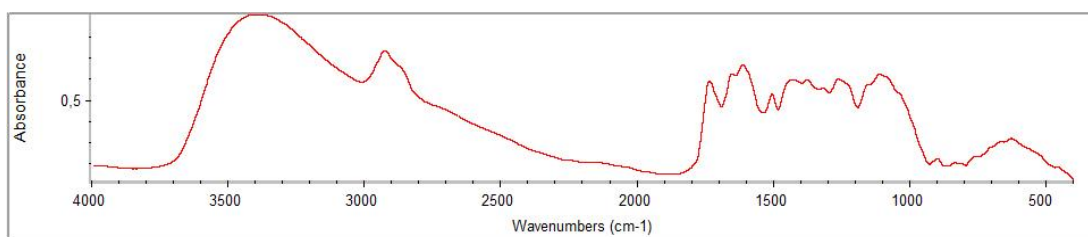
Χέλμος Μαυρουδάτα Στύγκος Άνθη *Sideritis clandestina* subsp.



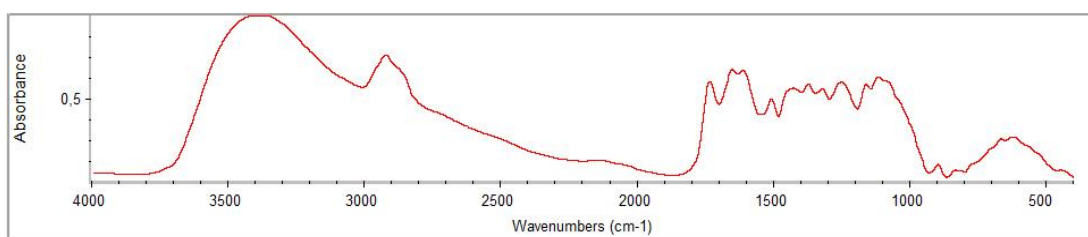
Χέλμος Μαυρουδάτα Στύγκος Φύλλα *Sideritis clandestina* subsp.



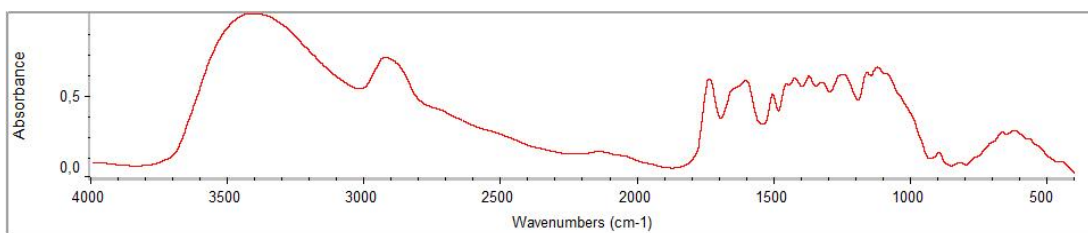
Χέλμος Μαυρουδάτα Στύγκος Στελέχη *Sideritis clandestina* subsp.



Χέλμος -Ντουρτουβάνα Άνθη - *Sideritis clandestina subsp. peloponnesiaca*



Χέλμος -Ντουρτουβάνα Φύλλα - *Sideritis clandestina subsp. peloponnesiaca*



Χέλμος -Ντουρτουβάνα Στελέχη - *Sideritis clandestina subsp. peloponnesiaca*