



**Università
degli Studi
di Palermo**

AREA RICERCA E TRASFERIMENTO TECNOLOGICO
SETTORE DOTTORATI E CONTRATTI PER LA RICERCA
U. O. DOTTORATI DI RICERCA

Sistemi Agroalimentari e Forestali Mediterranei
Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Forestali
Settore Scientifico Disciplinare BIOS-01/B

ANALISI DEI METABOLITI SECONDARI DELLA FLORA SICILIANA CON PARTICOLARE RIFERIMENTO AI TAXA ENDEMICI O RARI

IL DOTTORE
FRANCESCO SGADARI

IL COORDINATORE
PROF. MASSIMO IOVINO

IL TUTOR
PROF. ROSARIO SCHICCHI

IL COTUTOR
PROF. MAURIZIO BRUNO

CICLO XXXVIII
ANNO CONSEGUIMENTO TITOLO 2025

INDICE

1.	INTRODUZIONE.....	8
1.1.	Biodiversità della Sicilia: caratteristiche geologiche, geomorfologiche, fitogeografiche e climatiche	9
1.2.	Flora della Sicilia e le sue origini.....	12
1.3.	Piante Medicinali: Etnofarmacologia e Farmacognosia	15
1.4.	Metabolismo e metaboliti secondari.....	17
1.4.1.	Origine biosintetica dei metaboliti secondari	19
1.4.2.	Terpenoidi.....	20
1.4.2.1.	Emiterpeni	22
1.4.2.2.	Monoterpeni	22
1.4.2.3.	Sesquiterpeni	22
1.4.2.4.	Diterpeni	23
1.4.2.5.	Triterpeni	23
1.4.2.6.	Tetraterpeni.....	23
1.4.3.	Composti Fenolici	23
1.4.3.1.	Flavonoidi.....	25
1.4.3.2.	Cumarine, stilbeni, stilipirone e arilpirone	28
1.4.3.3.	Lignine e Lignani	30
1.4.4.	Alcaloidi	30
1.5.	Oli essenziali (EOs)	34
1.5.1.	EOs come agenti antibatterici.....	35
1.5.2.	EOs: Attività antifungina.....	36
1.5.3.	EOs: proprietà antiossidanti, anticancerogene e antivirali	37
1.6.	Estratti vegetali	38
1.6.1.	Tecniche di estrazione	38
1.6.2.	Tecniche di isolamento e purificazione delle molecole bioattive	41
1.6.3.	Gascromatografia (GC)	42
1.6.4.	Cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC).....	42
1.6.5.	Chiarificazione strutturale delle molecole bioattive.....	42
1.6.6.	Spettroscopia UV-Vis.....	43
1.6.7.	Spettroscopia Infrarossa (IR).....	43
1.6.8.	Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)	43
1.6.9.	Spettrometria di Massa (MS).....	44
1.7.	Metabolomica.....	44
1.8.	Chemi tassonomia	46
2.	SCOPO DEL LAVORO	47
3.	RISULTATI E DISCUSSIONE	48

3.1.	Analisi dei metaboliti secondari.....	49
3.1.1.	APIACEAE	49
3.1.1.1.	<i>Cachrys</i> L.	49
	<i>Cachrys pungens</i> Jan ex Guss.	50
3.1.1.2.	<i>Thapsia</i> L.....	56
3.1.2.	ARECACEAE.....	62
3.1.2.1.	<i>Chamaerops</i> L.	62
	<i>Chamaerops humilis</i> L.	62
3.1.3.	ASTERACEAE	79
3.1.3.1.	<i>Artemisia</i> L.	79
	<i>Artemisia campestris</i> subsp. <i>variabilis</i> (Ten.) Greuter.....	80
3.1.3.2.	<i>Calendula</i> L.....	93
	<i>Calendula suffruticosa</i> subsp. <i>fulgida</i> (Raf.) Guadagno	96
3.1.3.3.	<i>Centaurea</i> L.....	99
	<i>Centaurea erycina</i> Raimondo & Bancheva.....	100
	<i>Centaurea tauromenitana</i> Guss.....	106
3.1.3.4.	<i>Echinops</i> L.....	120
	<i>Echinops spinosissimus</i> Turra subsp. <i>spinosissimus</i>	122
3.1.3.5.	<i>Jacobaea</i> Mill.....	127
	<i>Jacobaea delphiniifolia</i> (Vahl) Pelser & Veldkamp	128
3.1.3.6.	<i>Pulicaria</i> Gaertn.	132
	<i>Pulicaria odora</i> (L.) Rchb.....	133
3.1.4.	CAPPARACEAE	137
3.1.4.1.	<i>Capparis</i> L.....	137
	<i>Capparis spinosa</i> L.	141
	<i>Capparis orientalis</i> Veill.....	142
3.1.5.	FABACEAE	147
3.1.5.1.	<i>Astragalus</i> L.	147
	<i>Astragalus nebrodensis</i> (Guss.) Strobl.....	149
3.1.5.2.	<i>Cytisus</i> Desf.....	159
	<i>Cytisus scoparius</i> (L.) Link	160
	<i>Cytisus villosus</i> Pourr	161
	<i>Cytisus aeolicus</i> Guss.	161
3.1.6.	PAEONIACEAE	166
3.1.6.1.	<i>Paeonia</i> L.	166
	<i>Paeonia mascula</i> subsp. <i>russoi</i> (Biv.) Cullen & Heywood.....	171
3.1.7.	RUTACEAE.....	177
3.1.7.1.	<i>Citrus</i> L.....	177
	<i>Citrus reticulata</i> Blanco	179
3.2.	Analisi Metabolomica	190
3.2.1.	ASTERACEAE	191
3.2.1.1.	<i>Calendula</i> L.	191
	<i>Calendula suffruticosa</i> subsp. <i>fulgida</i> (Raf.) Guadagno	191
3.2.2.	BORAGINACEAE.....	193
3.2.2.1.	<i>Onosma</i> L.	193
	<i>Onosma echiioides</i> L. subsp. <i>canescens</i> (C.Presl) Peruzzi & N.G.Passal.	196
3.2.3.	ERICACEAE.....	199
3.2.3.1.	<i>Erica</i> L.....	199
	<i>Erica sicula</i> Guss. subsp. <i>sicula</i>	202
3.2.4.	FABACEAE	205
3.2.4.1.	<i>Astragalus</i> L.	205
	<i>Astragalus nebrodensis</i> (Guss.) Strobl.....	205
3.2.4.2.	<i>Genista</i> L.	208
	<i>Genista cupanii</i> Guss.....	210
	<i>Genista demarcoi</i> Brullo, Scelsi & Siracusa	214

	<i>Genista madoniensis</i> Raimondo	217
3.2.5.	LAMIACEAE.....	221
3.2.5.1.	<i>Sideritis</i> L.	221
	<i>Sideritis sicula</i> Ucria	224
4.	CONCLUSIONI.....	228
5.	SEZIONE SPERIMENTALE.....	229
5.1.	Materiale vegetale.....	229
5.2.	Procedure generali per i composti volatili	233
5.2.1.	Estrazione	233
5.2.2.	Analisi GC-FID oli essenziali	234
5.3.	Procedure specifiche per singola specie	235
5.3.1.	<i>Chamaerops humilis</i>	235
5.3.2.	<i>Artemisia campestris</i> subsp. <i>variabilis</i>	236
5.3.3.	Analisi statistica <i>Centaurea tauromenitana</i> , <i>Astragalus nebrodensis</i> , <i>Paeonia mascula</i> subsp. <i>russoi</i>	239
5.3.4.	<i>Paeonia mascula</i> subsp. <i>russoi</i>	240
5.3.5.	<i>Citrus reticulata</i>	240
5.4.	Procedure generali per i composti non volatili	243
5.4.1.	<i>Capparis spinosa</i> e <i>Capparis orientalis</i>	243
5.5.	Procedure generali per le analisi Metabolomiche.....	245
6.	BIBLIOGRAFIA	247
7.	PUBBLICAZIONI.....	323

Abstract

Questo progetto di ricerca ha avuto l'obiettivo di approfondire la conoscenza sulle piante della flora siciliana, con particolare riferimento ai taxa autoctoni ed endemici o rari e i loro metaboliti secondari. Lo studio ha riguardato soprattutto l'analisi dei componenti volatili e non volatili di specie appartenenti a importanti famiglie botaniche, con un'attenzione specifica alle Apiaceae, Asteraceae, Fabaceae, note per la vastità di specie in esse presenti e il loro difficile inquadramento tassonomico, nonché per la loro diversità chimica e il contenuto di composti bioattivi di rilevante interesse farmacologico e fitoterapico.

Un focus particolare è stato riservato all'analisi degli oli essenziali di taxa non precedentemente indagati, che hanno mostrato interessanti applicazioni sia nel campo chemiotassonomico, fornendo supporto alla revisione delle famiglie e dei generi, discriminando tra specie morfologicamente simili, nonché in quello biologico, attraverso l'isolamento e la caratterizzazione dei metaboliti con potenziale applicativo per le attività biologiche che sono state riscontrate. Il presente lavoro fornisce un importante contributo scientifico che arricchisce la conoscenza sulla biodiversità chimica delle piante siciliane, evidenziando come l'integrazione di studi tassonomici, chimici e biologici, sia di fondamentale importanza per la valorizzazione e la tutela di questo straordinario patrimonio floristico.

1. INTRODUZIONE

La Sicilia, la più grande isola del Mediterraneo, con un'estensione di quasi 26.000 km², ospita una flora straordinariamente ricca, espressione non solo di una accentuata diversità ambientale, ma anche di una storia naturale che ha visto alternarsi processi geologici e cambiamenti climatici che hanno favorito contatti e poi disgiunzioni con i territori vicini e determinato correnti floristiche multidirezionali.

Il patrimonio naturalistico dell'isola, nonostante le crescenti minacce di origine antropica, quali incendi, urbanizzazione e pascolo intensivo, conserva ancor oggi oltre 3250 taxa (Giardina et al., 2008; Cambria & Di Gregorio, 2024) con la presenza di un significativo contingente di specie endemiche (circa 380), taxa presenti esclusivamente nel territorio isolano. Le ragioni per una simile varietà floristica sono legate principalmente alle vicissitudini paleogeografiche delle differenti unità geologiche dell'isola, infatti, se le montagne della parte settentrionale (Madonie e Nebrodi), ospitano diverse entità "nordiche" come i faggi e gli abeti, nel nord-est dell'isola, l'area Peloritana, ha una notevole affinità con la Calabria ed in particolare con l'Aspromonte, mentre la flora della Sicilia meridionale, in particolare la zona iblea, condivide numerosi taxa fortemente xerofili con il prospiciente Nord Africa, presentando le uniche stazioni europee di specie a prevalente distribuzione Saharo-Sindica.

Oltre alla grande eterogeneità ambientale, con differenti substrati geologici e condizioni climatiche diversificate dal livello del mare sino ad oltre 3000 metri di altitudine, anche la stessa natura insulare della Sicilia ha favorito notevolmente i processi di isolamento e differenziazione di alcuni taxa rispetto agli affini presenti sul continente, ciò ha portato alla formazione di nuove specie e sottospecie, le stesse che oggi costituiscono il suo contingente endemico.

Negli ultimi venti anni, nonostante il generale degrado degli habitat e le crescenti pressioni che gravano sugli ecosistemi, il progresso degli studi chemiotassonomici e di analisi molecolare, ha consentito di rivalutare l'inquadramento tassonomico di molti taxa, con la conseguente revisione delle famiglie e dei generi e l'identificazione di nuove specie, dimostrando come ancora oggi il patrimonio floristico della Sicilia possa riservare delle sorprese inattese.

1.1. Biodiversità della Sicilia: caratteristiche geologiche, geomorfologiche, fitogeografiche e climatiche

La posizione geografica della Sicilia, la sua complessa storia geologica e l'elevata diversità topografica, rendono l'isola uno dei territori più eterogenei del Mediterraneo dal punto di vista geomorfologico, edafico, climatico e floristico (Guarino & Pasta, 2017) (Figura 1).



Figura 1 - Carta geologica della Sicilia 1:250.000 pubblicata da ISPRA, UniCT e INGV (Guarino & Pasta 2017).

Dal punto di vista fitogeografico, la Sicilia appartiene al Regno Olartico, alla regione Mediterranea e alla provincia Italo-tirrenica, che comprende il dominio Siciliano, a sua volta suddiviso nei settori Eusiculo e Pelagico (comprendente Malta e le Isole Pelagie). Ogni settore, inoltre, comprende più distretti (Brullo et al., 1995) (Figura 2).

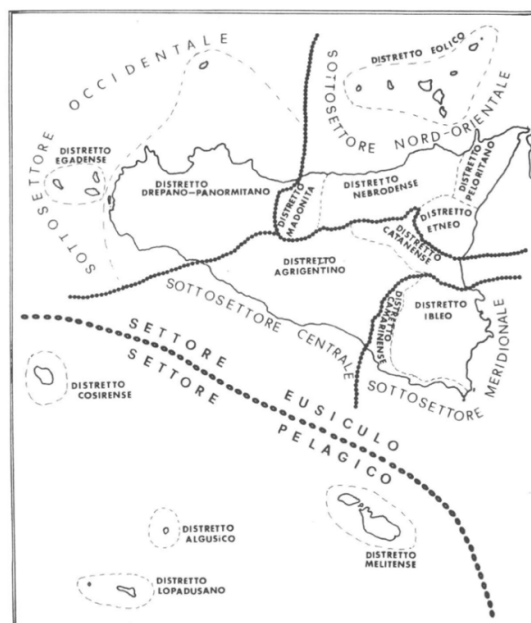


Figura 2 - I territori floristici della Sicilia (Brullo et al., 1995).

La Sicilia presenta notevoli differenze sia nel regime climatico che in quello precipitativo, in relazione alla posizione geografica, all'altitudine, l'esposizione e la distanza dal mare. Il tipico andamento mediterraneo si riscontra nelle fasce costiere e nelle pianure litorali, dove la temperatura media annua si aggira intorno ai 18-19°C. La costa meridionale presenta temperature leggermente più elevate rispetto alla parte settentrionale, mentre le pianure interne hanno inverni più freddi, con gelate non rare, ed estati molto calde a volte con punte superiori ai 45-46°C. All'aumentare dell'altitudine le temperature tendono a diminuire, fino a raggiungere una media di 5-7 °C intorno ai 2000 metri. Anche l'escursione termica annuale è maggiore in montagna e nelle zone interne, mentre è meno marcata lungo le coste (Figura 3).

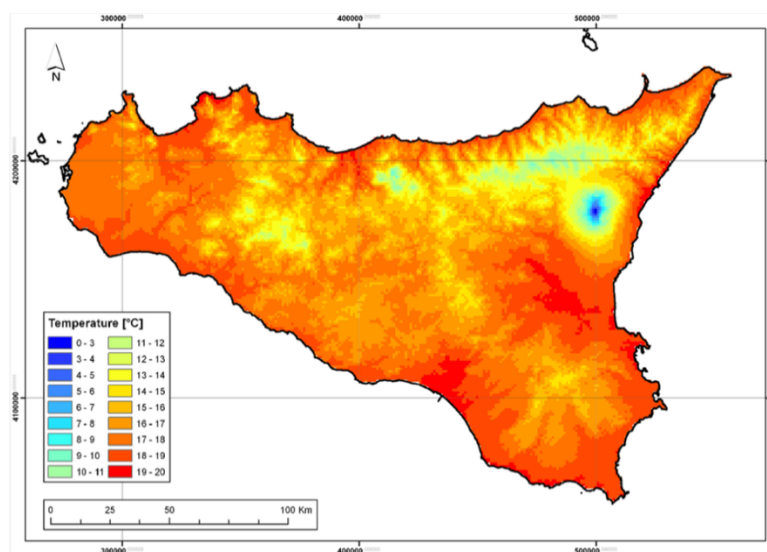


Figura 3 - Temperatura media annua interpolata mediante kriging dei residui con metodo di regressione lineare (RK-LR) z-q (Piazza et al., 2015).

La Sicilia, inoltre, è caratterizzata da una scarsa umidità relativa dell'aria e da un regime pluviometrico molto variabile. Le aree con maggiori precipitazioni, spesso superiori a 1300 mm, si localizzano sui monti nord-orientali (Peloritani e Nebrodi) e sul versante orientale dell'Etna. Altrove le precipitazioni sono generalmente inferiori ai 1000 mm anche in montagna, ad eccezione della parte alta delle Madonie e dei Sicani. Lungo la costa la quantità media annua è inferiore a 600-700 mm, decrescente da est verso ovest e con forti differenze tra la parte settentrionale e quella meridionale, dove le precipitazioni annue scendono a meno di 400-500 mm, sino ad un minimo di circa 350 mm presso Gela. Valori ancora più bassi si trovano nelle isole Pelagie, dove i valori medi si aggirano intorno ai 300 mm (Cambria & Di Gregorio, 2024).

Secondo la classificazione bioclimatica di Rivas-Martínez (Brullo et al., 1996), la Sicilia comprende le seguenti unità bioclimatiche: un macrobioclina (Mediterraneo) e due bioclimi

(Mediterraneo pluvistagionale oceanico e Mediterraneo xerico oceanico), a loro volta divisibili in diverse altre unità rappresentate in figura 4 (Bazan et al., 2015).

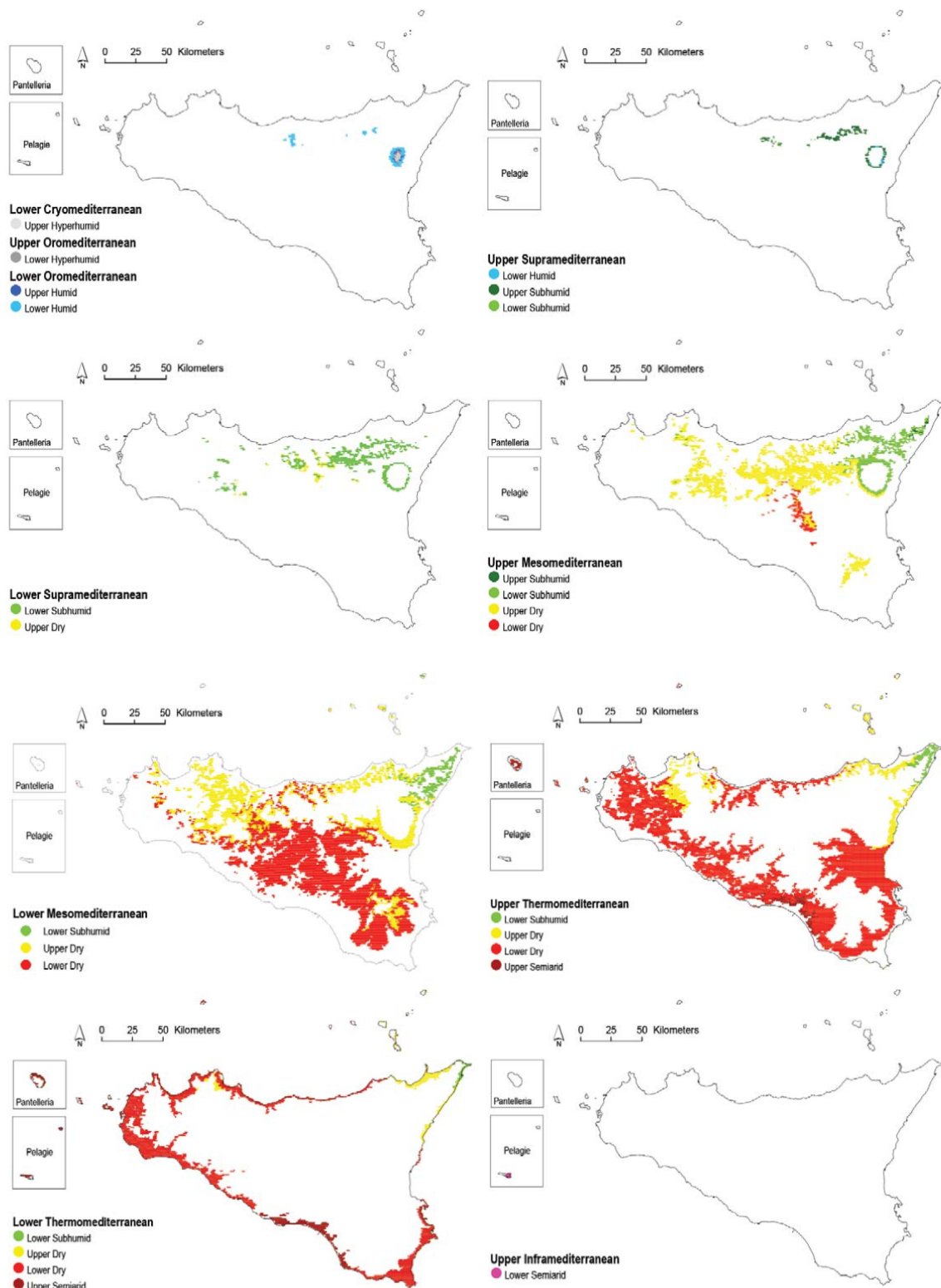


Figura 4 - Unità bioclimatiche della Sicilia (Bazan et al., 2015).

1.2. Flora della Sicilia e le sue origini

La flora e la vegetazione attuali della Sicilia, sono il risultato di una complessa serie di processi geologici, climatici e biologici che si sono susseguiti nel corso del tempo fin dalla nascita geologica dell'isola. La flora che esisteva nel Terziario, di cui si ha notizia soprattutto grazie alla presenza di pollini fossili nelle torbiere o alle impronte delle foglie nel travertino, è tipica di climi subtropicali caldi e umidi. Al livello del mare dominavano le foreste di specie laurifilliche, alberi o arbusti sempreverdi appartenenti a varie famiglie come Lauraceae, Oleaceae, Rhamnaceae, Magnoliaceae. Di queste entità, oggi in Sicilia si rinvencono solo pochissimi esempi, tra cui *Laurus nobilis* L., *Rhamnus lojaconoi* Raimondo, *Ilex aquifolium* L., *Daphne laureola* L., *Viburnum tinus* L., che per lo più si sono potuti conservare solo in particolari condizioni di umidità, in alcune gole e valloni a bassa quota (Cambria & Di Gregorio, 2024). Insieme alle laurifille era presente anche una ricca flora pteridofitica comprendente specie ancora oggi presenti in Sicilia come *Woodwardia radicans* (L.) Sm. Anche alcuni paleoendemismi tuttora rinvenibili sulle rupi, hanno probabilmente origine nel Terziario come *Ptilostemon greuteri* Raimondo & Domina, *Bupleurum elatum* Guss., *Iberis semperflorens* L. e *Hieracium lucidum* Guss., tutte caratterizzate dalla lignificazione dei fusti e da cui probabilmente si sono originate le specie terofite attuali (Cambria & Di Gregorio, 2024). A quote superiori si insediava invece una foresta caducifolia, affine alle formazioni attualmente presenti nella regione caucasica, comprendente specie appartenenti a generi come *Castanea* Mill, *Zelkova* Spach, *Carpinus* L., *Quercus* L., *Acer* L. e *Taxus* L. (Cambria & Di Gregorio, 2024). L'esempio più interessante che si è sorprendentemente conservato è certamente *Zelkova sicula* Di Pasquale, Garfi & Quézel, localizzata in due impluvi sui monti Iblei. Infine, a quote superiori erano probabilmente presenti formazioni dominate da conifere, quali *Abies* Mill, *Cedrus* Trew e *Pinus* L., di cui si rinviene ancora qualche esempio nell'area Mediterranea, come sull'Etna e in particolare sulle Madonie dove, ancora oggi, è presente una popolazione relittuale di *Abies nebrodensis* (Lojac.) Mattei di soli 30 individui. La vegetazione subtropicale ebbe un improvviso tracollo in seguito alla chiusura dello stretto di Gibilterra circa sei milioni di anni fa, che provocò un graduale essiccamento del Mediterraneo e un conseguente cambio del regime climatico, portando a condizioni di marcata aridità (Cambria & Di Gregorio, 2024). In questo periodo, noto come Crisi del Messiniano (Krijgsman et al., 2024), nel Mediterraneo ormai ridotto a un pantano salmastro si diffusero specie alofile, dei generi *Limonium* Mill, *Salsola* L., *Suaeda* Forssk. ex J.F.Gmelin e *Limoniastrum* Heist. ex Fabr. e xerofile provenienti dal Nord Africa e dal Medio Oriente, spesso caratterizzate da un habitus a pulvino afferenti ai generi *Astragalus* L. e *Centaurea* L., che si conservano oggi solo in

condizioni di marcata aridità edafica, in particolare in ambienti ventosi sulle creste. La riapertura dello stretto di Gibilterra e il riempimento del Mediterraneo, circa cinque milioni di anni fa, non comportò la restaurazione della flora subtropicale del Terziario; infatti, in seguito alla chiusura dello Stretto di Panama si modificarono le correnti a livello globale, determinando la formazione degli anticicloni estivi, responsabili dell'instaurarsi di un clima mediterraneo caratterizzato da una marcata stagionalità delle precipitazioni (Cambria & Di Gregorio, 2024). Si affermarono quindi specie sclerofille, ben adattate a superare periodi critici di aridità, come *Quercus ilex* L., *Q. suber* L., *Myrtus communis* L., *Pistacia lentiscus* L. e le altre tipiche specie della macchia ancora oggi ben rappresentate (Cambria & Di Gregorio, 2024). In seguito, le glaciazioni del Quaternario, benché non abbiano stravolto in modo radicale la vegetazione della Sicilia, comportarono delle fluttuazioni nella diffusione altimetrica delle sclerofille, a favore di specie settentrionali e orientali che in Sicilia trovarono stazioni di rifugio, come *Fagus sylvatica* L. Infine, nelle ultime migliaia di anni, l'impatto delle attività umane ha modificato l'assetto della vegetazione, sia per lo sfruttamento agricolo del territorio, l'allevamento, l'urbanizzazione, ma anche l'introduzione di specie esotiche invasive che caratterizzano il paesaggio vegetale attuale delle aree antropizzate, come *Oxalis pes-caprae* L., *Opuntia ficus-indica* (L.) Mill e *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle (Cambria & Di Gregorio, 2024).

Secondo l'ultima Checklist della flora vascolare della Sicilia, nell'isola sono presenti 3252 taxa specifici e intraspecifici, nativi, avventizi e naturalizzati, inclusi endemismi unici e specie rare di rilevanza biogeografica, i quali sono suddivisi in 880 generi e 134 famiglie (Domina et., al 2010). Le famiglie più rappresentate sono riportate nella figura 5.

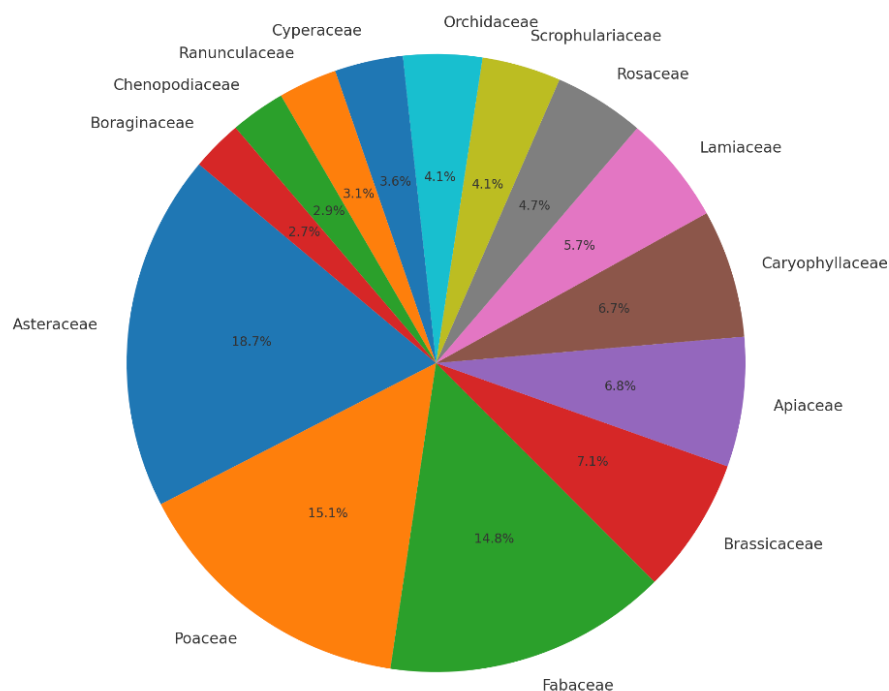


Figura 5 - Famiglie botaniche in Sicilia con oltre 50 taxa: Asteraceae (371), Poaceae (300), Fabaceae (295), Brassicaceae (141), Apiaceae (135), Caryophyllaceae (133), Lamiaceae (113), Rosaceae (94), Scrophulariaceae (82), Orchidaceae (82), Cyperaceae (71), Ranunculaceae (61), Chenopodiaceae (57), Boraginaceae (53) (Domina et., al 2010).

Lo spettro biologico (Figura 6) mostra la prevalenza di Terofite (36,87%), seguite dalle Emicriptofite (27,34%), Geofite (12,85%), Camefite (8,52%), Fanerofite (8,15%), Nano-Fanerofite (3,47%), Idrofite (2,37%) ed Elofite (0,43%) (Raimondo & Spadaro, 2011).

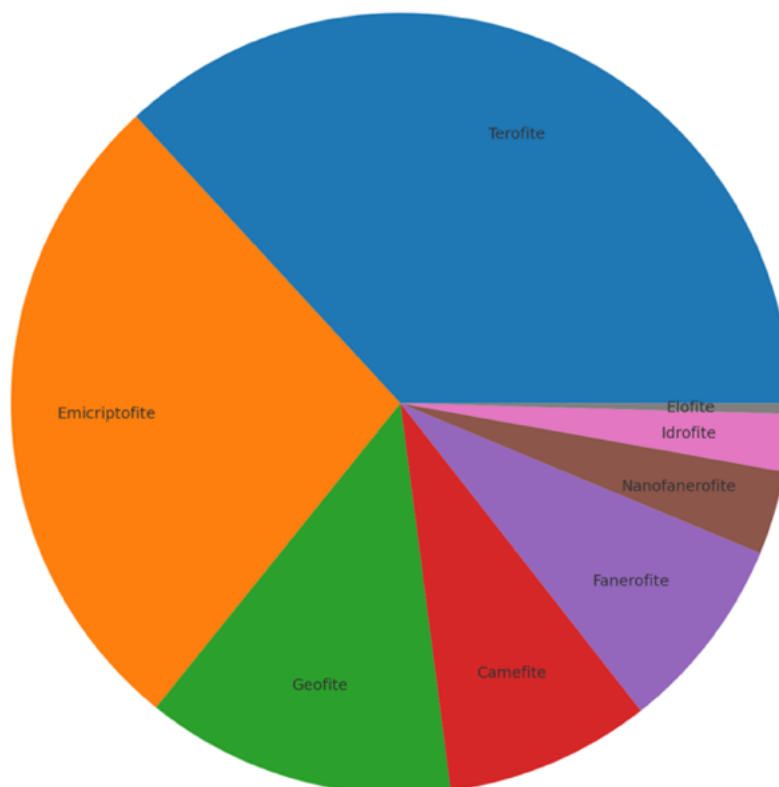


Figura 6 - Spettro biologico Sicilia.

Lo spettro biogeografico, invece, mostra la prevalenza dell'elemento mediterraneo (46,86%), seguito dall'Orientale (13,16%), dall'Occidentale (9,75%), dal Boreale (8,58%) e dal Meridionale (8,55%). Le cosmopolite sono rappresentate da 426 taxa (13,1%). L'endemismo (compreso interamente nell'elemento mediterraneo) è del 15,44%, di cui il 9,90% (circa 380 taxa secondo recenti stime) è esclusivo della Sicilia, il 3,69% è condiviso con il Sud Italia, mentre gli endemismi condivisi con poche altre zone del mediterraneo ammontano all'85%. (Raimondo & Spadaro, 2011).

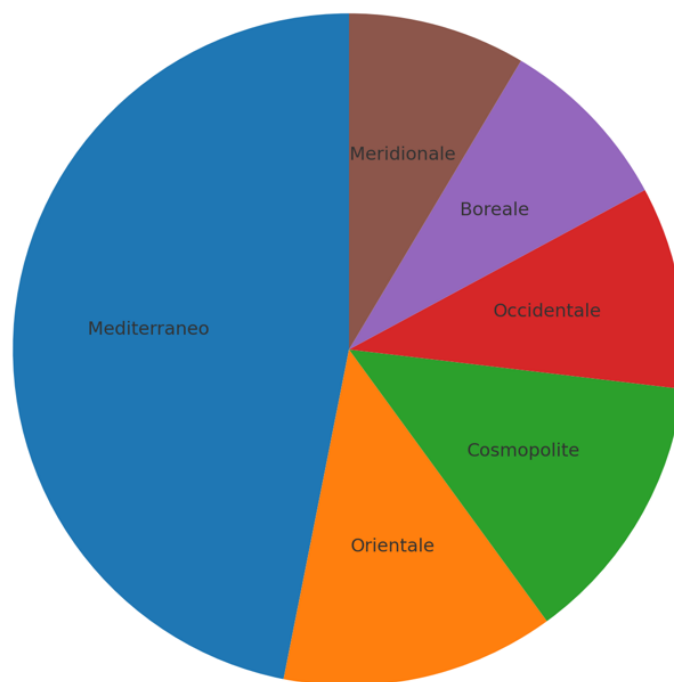


Figura 7 - Spettro biogeografico Sicilia.

Il livello gerarchico degli endemismi siciliani è generalmente a livello specifico o subspecifico, ma sono presenti anche due generi endemici, quali *Petagnaea* (Spreng.) Rauschert e *Siculosciadium* C. Brullo, Brullo, S.R. Downie & Giusso, entrambi appartenenti alla famiglia delle Apiaceae. La Sicilia, dunque, si pone come un vero e proprio punto d'incontro tra specie centro-europee, orientali, occidentali e nordafricane, un autentico crocevia delle flore di tre continenti (Cambria & Di Gregorio, 2024).

1.3. Piante Medicinali: Etnofarmacologia e Farmacognosia

La storia delle piante medicinali ha accompagnato l'uomo fin dall'antichità evolvendosi e progredendo parallelamente allo sviluppo delle conoscenze e dei saperi nelle discipline botaniche, farmacologiche, chimiche e mediche, passando da un approccio quasi esclusivamente empirico, alla moderna integrazione di chimica, biotecnologia e biologia molecolare. Le proprietà curative delle piante sono note all'umanità fin dai tempi più remoti, come dimostrano le evidenze tratte da studi etnografici e archeologici. Le piante hanno storicamente rappresentato una fonte cruciale di prodotti naturali impiegati come farmaci, con proprietà tossiche o curative spesso scoperte accidentalmente dall'uomo (Pan et al., 2014). Queste conoscenze, acquisite in modo empirico, venivano custodite nelle società primitive, da figure quali guaritori o sciamani, i quali, le tramandavano di generazione in generazione, costituendo un insieme di saperi che ha favorito lo sviluppo delle prime pratiche

mediche. Questo conferiva alla medicina tradizionale un carattere in parte esoterico, fenomeno che può essere osservato ancora oggi in diverse culture indigene (Ekor, 2014). Le prime testimonianze storiche sull'uso delle piante come farmaci risalgono al III millennio a.C., con i Sumeri e gli Accadi che documentarono l'impiego di piante medicinali. La medicina egizia risale circa al 2900 a.C., ma il documento più noto è il “Papiro di Ebers”, datato intorno al 1500 a.C., che riporta oltre settecento rimedi, in gran parte di origine vegetale (Borchardt, 2002).

Nel Mediterraneo orientale, l'uso del lattice del papavero da oppio, *Papaver somniferum* L., risale al 1400–1200 a.C. (Tétényi, 2010), così come l'utilizzo della radice di *Rauwolfia serpentina* (L.) Benth. ex Kurz è stato documentato in India intorno al 1000-800 a.C. (Varghese et al., 2023). I popoli antichi utilizzavano estratti vegetali medicinali come purganti, antitussivi, sedativi e trattamenti per una vasta gamma di malattie. Con la diffusione delle piante medicinali verso occidente, attraverso l'Arabia e l'Europa, infusioni e decotti giocarono un ruolo in eventi storici famosi. Durante la sua esecuzione nel 399 a.C., il filosofo Socrate bevve un estratto di cicuta, (*Conium maculatum* L.) contenente coniina, un alcaloide tossico (Dayan, 2024). Nel I secolo a.C., la regina Cleopatra utilizzava estratti di *Hyoscyamus niger* L., contenenti atropina, per dilatare le pupille e apparire più seducente (Athni & Athni, 2019).

Nell'epoca classica, Greci e Romani, diedero un contributo sostanziale allo sviluppo razionale dell'uso dei farmaci vegetali nel mondo occidentale antico. Autori come Ippocrate (460-370 a.C.) considerato il fondatore della medicina scientifica, Teofrasto (372–287 a.C.), Plinio il Vecchio, Dioscoride (I sec. d.C.) e Galeno (130–200 d.C.) apportarono contributi significativi alla descrizione delle piante medicinali impiegate a fini terapeutici (Pan et al., 2014; Calixto, 2019). Durante il Medioevo, la “materia medica” basata sull'utilizzo delle piante medicinali si consolidò ulteriormente, come testimonia l'opera “Il Canone della Medicina” scritta dal filosofo, scienziato e medico arabo Avicenna (980–1037 d.C.). Una svolta notevole, la si ebbe nel XV secolo con l'invenzione della stampa e con le esplorazioni europee tra il XVI e il XVII secolo, grazie alla pubblicazione di erbari che raccoglievano informazioni dettagliate e illustrate sulle piante. Nel XVIII secolo venne coniato per la prima volta il termine “farmacognosia”, derivato dal greco “*pharmakon*” (farmaco) e “*gnosis*” (conoscenza), il termine indicava la disciplina che si occupa dello studio delle droghe, originariamente limitata alle sostanze naturali (Sarker, 2012). Tale disciplina si concentrava principalmente sugli aspetti botanici, con particolare attenzione alla tassonomia e alla morfologia delle piante. L'identificazione botanica delle specie da cui ricavare le droghe vegetali era essenziale per garantire la qualità, la sicurezza e l'efficacia dei rimedi che, in

quell'epoca, rappresentavano la principale risorsa terapeutica disponibile. Un impulso allo sviluppo della farmacognosia si ebbe nel XVIII secolo con l'introduzione del sistema di nomenclatura binomiale per la classificazione degli organismi viventi di Linneo, descritto nella sua opera "*Species Plantarum*" (Calixto, 2019). Questo metodo, sebbene basato su una visione del mondo in cui le specie erano considerate immutabili, ne semplificò la catalogazione e classificazione, fornendo le basi per la sistematica scientifica che ancora oggi utilizziamo. Una svolta cruciale si ebbe agli inizi del XIX secolo con l'isolamento della morfina dall'oppio, così chiamata in onore di Morfeo, il dio dei sogni nella mitologia greca (Natale & Zampieri, 2017). Questa scoperta cambiò totalmente il panorama delle droghe che, fino a quel tempo, era esclusivamente vincolato all'utilizzo di quest'ultime in forma di polveri o estratti semplici. Seguirono altre importanti scoperte, come l'isolamento della stricnina o la caffeina nel 1819, la nicotina e la chinina, l'atropina, la cocaina e la digitalina, estratta dalle foglie di *Digitalis purpurea* L. nel 1868 (Cragg & Newman, 2013). In seguito, grazie allo sviluppo della chimica organica e all'evoluzione delle tecniche analitiche, il focus si è progressivamente spostato sull'isolamento e sulla caratterizzazione dei composti bioattivi presenti nelle piante medicinali (Newman & Cragg, 2016). Questa transizione ha segnato una svolta significativa, in quanto, la farmacognosia non si limitava più allo studio del materiale vegetale grezzo (frutti, foglie, radici, cortecce), ma si estendeva all'analisi chimica delle sue componenti attive, ossia ai composti chimicamente puri, estratti dal materiale vegetale, i quali, di fatto, costituiscono la base per lo sviluppo di farmaci moderni (Şahin & Kurtulbaş, 2024). Questo progresso scientifico accelerò ulteriormente nel XX secolo, quando i principali componenti delle "droghe" più importanti vennero isolati e le loro strutture chimiche chiarite. Lo stato attuale della farmacognosia, invece, si distingue per un approccio multidisciplinare, non più limitato alla sola analisi chimico-fisica delle molecole, ma alla comprensione dei meccanismi biosintetici che le originano e le loro interazioni con l'attività biologica osservata (Harvey et al., 2015). La caratterizzazione biochimica, chimica e molecolare dei processi mediante i quali le piante producono le sostanze metaboliche è essenziale per comprendere le basi stesse della biodiversità e della vita delle piante.

1.4. Metabolismo e metaboliti secondari

Per metabolismo (dal greco μεταβολή, ossia cambiamento) si intendono tutte le reazioni chimiche che si verificano all'interno della cellula e in cui sono coinvolti intermedi e prodotti chimici detti metaboliti. Lungo le vie metaboliche, altamente ramificate, le molecole subiscono modificazioni chimiche in reazioni catalizzate da enzimi, che portano alla formazione di elementi fondamentali per lo sviluppo, crescita e riproduzione del sistema

considerato. Tutti gli esseri viventi utilizzano un numero relativamente ristretto di sostanze per i loro processi vitali, tra cui carboidrati, lipidi, acidi nucleici, coenzimi, proteine e vitamine; la biosintesi e la degradazione di queste sostanze, essenziali per lo sviluppo e il funzionamento delle strutture biologiche, costituiscono il metabolismo primario (Tariq et al., 2023). Questo tipo di metabolismo è piuttosto uniforme tra tutte le forme di vita e i composti che ne derivano vengono detti “metaboliti primari” (Liao et al., 2023).

Le piante, tuttavia, attraverso le vie metaboliche che coinvolgono gli intermedi del metabolismo primario, sono in grado di sintetizzare una vasta gamma di altre sostanze note come “metaboliti secondari” (Guerriero et al., 2018).

Il metabolismo secondario delle piante rappresenta un complesso sistema di adattamento evolutivo che si è sviluppato da oltre 500 milioni di anni, in seguito alla colonizzazione delle terre emerse durante il Paleozoico. Le piante, essendo organismi sessili, hanno dovuto far fronte a nuove condizioni ambientali quali esposizione alla luce solare diretta, stress ossidativi, carenza di supporto meccanico, siccità, patogeni ed erbivori (Delwiche & Cooper, 2015). La risposta a tali pressioni selettive si è concretizzata attraverso l'evoluzione del cosiddetto metaboloma secondario o specializzato, un vero e proprio “arsenale biochimico” che consente l'adattamento a stress biotici e abiotici e un'interazione più efficace con gli altri organismi (Wink, 2003).

Tra i metaboliti secondari prodotti dalle piante, vi sono molecole come, terpenoidi, composti fenolici, alcaloidi e glucosinolati (composti glucosidici contenenti zolfo) (Housome et al., 2008). Molte specie posseggono uno specifico pattern di metaboliti secondari, determinando una notevole differenziazione tra i taxa (Wink, 2003). Questi composti vengono sintetizzati in particolari fasi dell'accrescimento della pianta da vari organi o tessuti e sebbene possano essere considerati come molecole “dispensabili” per la crescita e lo sviluppo delle piante, in realtà risultano “indispensabili” per la sopravvivenza delle stesse (Maffei, 1999), in quanto esplicano un ruolo essenziale in numerose funzioni fisiologiche e nelle interazioni ecologiche con l'ambiente esterno e con gli altri organismi (Mohr et al., 1995; Reshi et al., 2023), determinando la capacità delle piante di sopravvivere, riprodursi e adattarsi a un ambiente in continua evoluzione. In particolare, alcuni composti prendono parte ai meccanismi di difesa dagli animali erbivori e dai patogeni e come protezione dai raggi UV, altri sono utilizzati come attrattivi per gli impollinatori, nonché come allelopatici, influenzando la competizione con le altre specie. I metaboliti secondari, noti anche come “principi attivi o prodotti naturali”, sono estremamente interessanti per le loro innumerevoli proprietà e per questo vengono impiegati in ambito farmaceutico, alimentare e in campo industriale per la produzione di profumi, aromi, coloranti e pesticidi (Kopka et al., 2004). La

conoscenza approfondita delle vie metaboliche e dei fattori che influenzano la biogenesi dei principi attivi, è di fondamentale importanza, in quanto consente di chiarire i meccanismi che regolano la loro sintesi, il ruolo fisiologico di tali composti e le connessioni filogenetiche tra le diverse specie vegetali. Infatti, la presenza di principi attivi differenti o analoghi, in specie diverse, può fornire informazioni più precise sulle possibili origini evolutive condivise o sulle evoluzioni convergenti dei vari taxa (Maeda, 2019).

1.4.1. Origine biosintetica dei metaboliti secondari

La biosintesi dei metaboliti secondari nelle piante coinvolge vie complesse, che collegano metabolismo primario e secondario.

Nonostante l'enorme diversità strutturale, oltre 200.000 molecole stimate (Yonekura-Sakakibara & Saito, 2009), la biosintesi di tali composti si basa su un numero relativamente limitato di enzimi, la cui diversificazione è stata favorita da duplicazioni geniche e processi di neofunzionalizzazione, con frequenti esempi di evoluzione convergente (Pichersky & Lewinsohn, 2011).

La figura 8 mostra l'origine biosintetica dei metaboliti secondari e le loro interconnessioni con il metabolismo primario attraverso alcune vie principali, tra cui quella dell'acido mevalonico (MVA), del 2-C-metileritritolo 4-fosfato (MEP) e dell'acido shikimico per la produzione di terpenoidi, composti fenolici, alcaloidi.

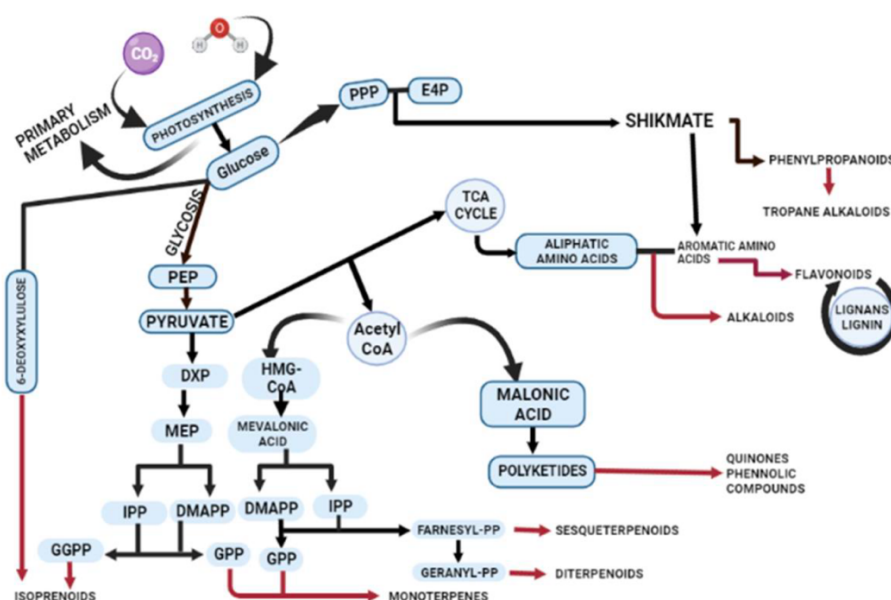


Figura 8 - Illustrazione schematica delle vie biosintetiche per la produzione di metaboliti secondari. Abbreviazioni: fosfoenolpiruvato (PEP), 1-deossi-D-xiloso 5-fosfato (DXP), isopentenil pirofosfato (IPP), dimetilallil pirofosfato (DMAPP), geranyl pirofosfato (GPP), 2-C-metil-L-eritritolo 4-fosfato (MEP), acetil coenzima A (Acetil-CoA), β-idrossi β-metilglutaril-CoA (HMG-CoA), geranylgeranyl difosfato (GGPP), via dei pentoso fosfati (PPP), eritrosio 4-fosfato (E4P) (Reshi et al., 2023).

1.4.2. Terpenoidi

I terpenoidi rappresentano la classe più ampia e diversificata di sostanze chimiche prodotte dalle piante. La loro principale funzione è quella di regolare le interazioni chimiche e proteggere la pianta dai fattori abiotici e biotici presenti nell'ambiente (Langenheim et al., 1994). Sono largamente sfruttati a livello industriale per la produzione di polimeri come adesivi, gomme, vernici, ma anche prodotti fitosanitari per l'agricoltura e per l'industria farmaceutica, nonché, recentemente, per lo sviluppo di prodotti a base di biocarburanti (Bohlmann & Keeling, 2008; Croteau et al., 2020). Le indagini strutturali sulle origini dei terpenoidi risalgono agli inizi del XX secolo, periodo nel quale Otto Wallach formulò la “regola dell'isoprene”, secondo la quale la maggior parte dei terpenoidi poteva essere costruita mediante l'unione ripetitiva di unità di isoprene, per tale ragione, i terpenoidi, furono chiamati isoprenoidi, termine che viene utilizzato ancora oggi (Baser et al., 2009). Tuttavia, negli anni Trenta, tale teoria fu rivalutata da Leopold Ruzicka, che formulò la “regola biogenetica dell'isoprene”, la quale non considerava più la natura dei precursori biologici, ma presupponeva soltanto che essi fossero di struttura “isoprenoide” (Baser et al., 2009). Oggi sappiamo con certezza che la maggior parte dei terpenoidi deriva dalla fusione ripetuta di unità ramificate a cinque atomi di carbonio basate sullo scheletro dell'isopentano (Croteau et al., 2020). Nonostante la grande diversità di forma e funzione, i terpenoidi presentano una origine biosintetica comune a partire da un precursore fondamentale, l'isopentenil difosfato (IPP), attraverso due vie principali riportate in figura 9 (Couillaud et al., 2022).

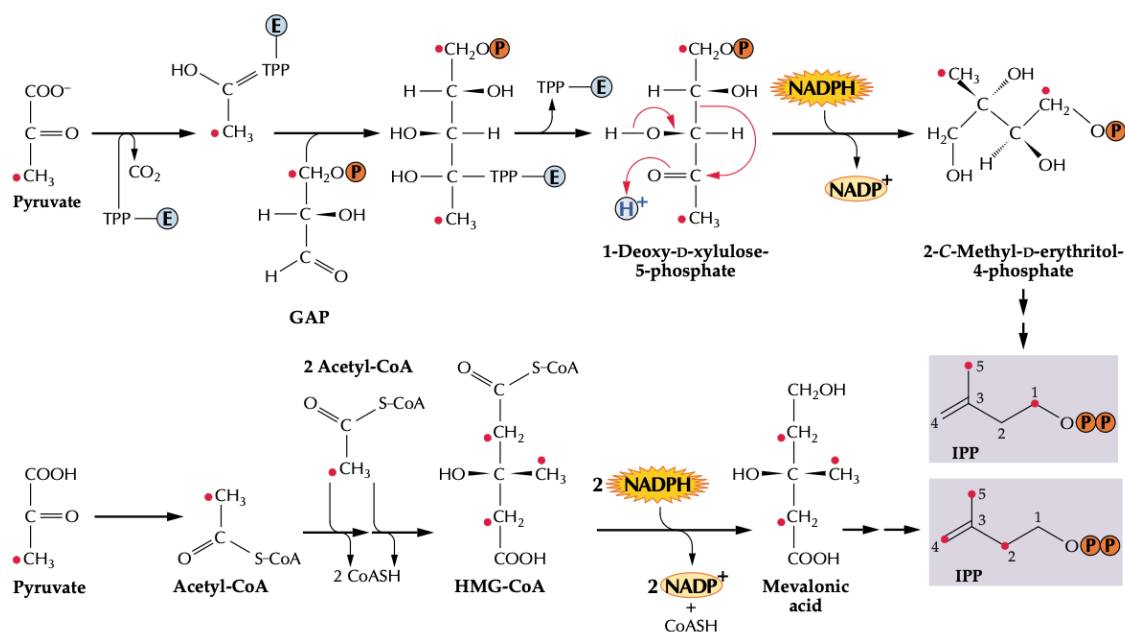


Figura 9 - Via biosintetiche per la formazione dell'IPP (Croteau et al., 2020).

La prima via per la biosintesi dell'IPP è quella della gliceraldeide 3-fosfato (GAP), nella quale il piruvato reagisce con il tiamina pirofosfato (TPP) per generare un frammento a due atomi di carbonio, l'idrossietil-TPP, che si condensa con la gliceraldeide 3-fosfato (GAP). Il TPP viene rilasciato per formare un intermedio a cinque atomi di carbonio, l'1-deossi-D-xilosio 5-fosfato, che viene successivamente riarrangiato e ridotto a 2-C-metil-D-eritritolo 4-fosfato, quindi ulteriormente trasformato fino a generare l'IPP (Croteau et al., 2020).

La seconda, invece, è quella dell'acetato/mevalonato, che coinvolge la condensazione in due stadi di tre molecole di acetyl-CoA, catalizzata dalla tiolasi e dalla idrossimetilglutaril-CoA sintasi. Il prodotto risultante, il 3-idrossi-3-metilglutaril-CoA (HMG-CoA), viene successivamente ridotto dalla HMG-CoA reduttasi in due reazioni accoppiate che portano alla formazione dell'acido mevalonico. Due fosforilazioni sequenziali ATP-dipendenti dell'acido mevalonico e una successiva decarbossilazione assistita da fosforilazione/eliminazione producono infine l'IPP (Croteau et al., 2020).

Le principali sottoclassi di terpenoidi sono biosintetizzate tramite una serie di reazioni a partire dall'isopentenil difosfato (IPP) e dal suo isomero allico dimetilallil difosfato (DMAPP) (Eisenreich et al., 1998; Tholl et al., 2015) e classificate in base al numero di unità di isoprenoiche che contengono (Wu et al., 2013) come riportato in figura 10.

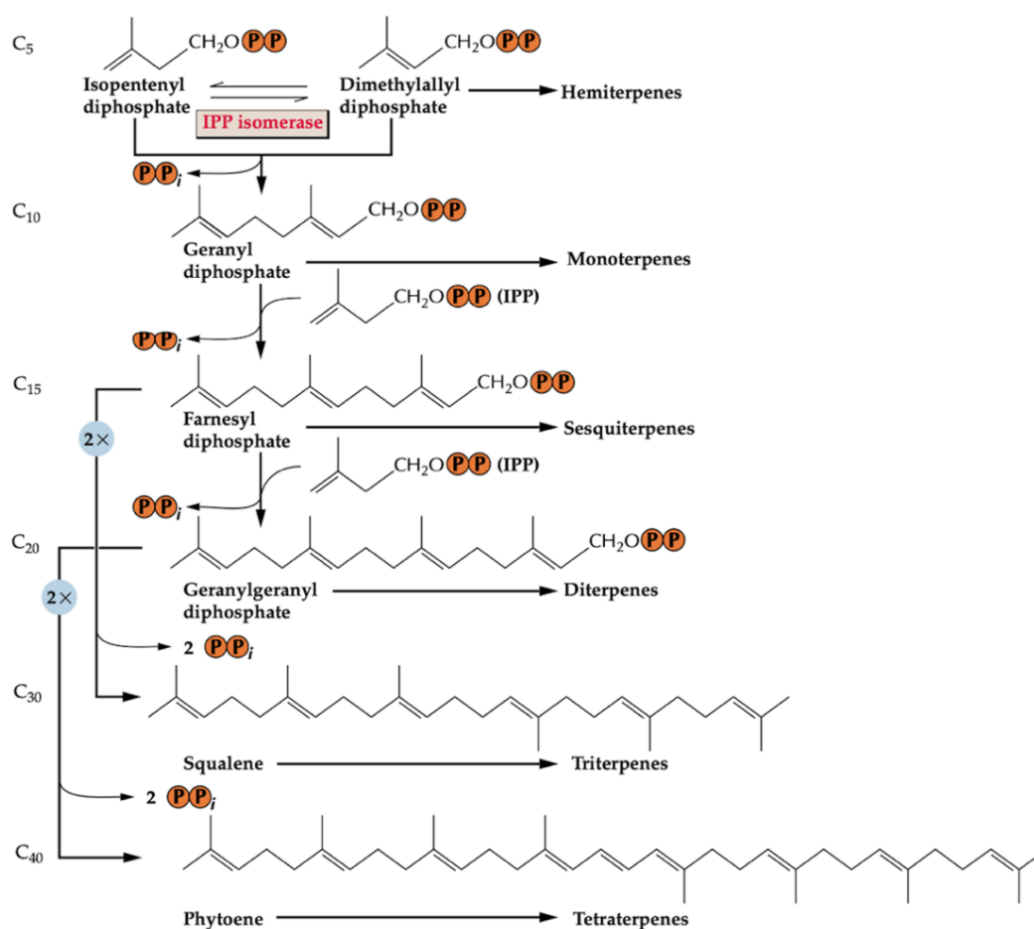


Figura 10 - Principali sottoclassi di terpenoidi e loro origine (Croteau et al., 2020).

1.4.2.1. Emitterpeni

Sono i terpeni più piccoli e semplici con singola unità isoprenica. L'emiterpene più noto è l'isoprene (fig. 11), un prodotto volatile sintetizzato dall'isoprene sintasi (IspS), presente nei plastidi fogliari di numerose specie vegetali e rilasciato dai tessuti fotosinteticamente attivi (Evidente et al., 2015).

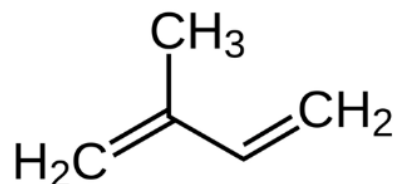


Figura 11 - Struttura dell'isoprene.

L'isoprene ha svolto un ruolo importante nell'industria per la sintesi di gomma, la produzione di aromi e potenziali biocarburanti (Beller et al., 2015; Morais et al., 2015).

1.4.2.2. Monoterpeni

Sono composti da due unità isopreniche, hanno struttura C10 e provengono dal Geranilpirofosfato (GPP) attraverso la monoterpene sintasi (mTPS) (Gershenzon et al., 1993; Chappell, 1995; Ruan et al., 2016). Sono tra i componenti principali delle essenze volatili dei fiori e degli oli essenziali di erbe e spezie, noti per il loro forte odore e le proprietà aromatiche e per questo largamente utilizzati nell'industria cosmetica, alimentare e farmaceutica (Koziol et al., 2014; Zielińska-Błajet & Feder-Kubis, 2020).

Tra i più importanti vi sono composti quali: mentolo, timolo, geraniolo, linalolo, eucaliptolo, borneolo, citronellolo, limonene e canfora.

1.4.2.3. Sesquiterpeni

Presentano struttura C15 e sono composti da tre unità isopreniche a partire dal Farnesil pirofosfato (FPP) attraverso la sesquiterpene sintasi (sTPS) (Chen et al., 2011).

I sesquiterpeni vengono spesso utilizzati dalla pianta come fitoalessine, ossia composti antibiotici prodotti in risposta a infezioni microbiche, o come antifeedant, sostanze che hanno un effetto deterrente per gli animali (Croteau et al., 2020).

Sesquiterpenoidi comuni sono: l'artemisina, lattone sesquiterpenico prodotto dalla *Artemisia annua* L., utilizzato per la cura della malaria (Chadwick et al., 2013); il cariofillene, con proprietà antinfiammatorie e analgesiche (Rogerio et al., 2009; Fidyt et al., 2013); il camazulene con proprietà antinfiammatorie (Safayhi et al., 1994).

1.4.2.4. Diterpeni

Sono composti da venti atomi di carbonio (quattro unità isopreniche) formate a partire dal geranilgeranil difosfato (GGPP). Includono ormoni come le gibberelline, acidi resinici delle conifere, fitoalessine e numerosi metaboliti di rilevante interesse farmacologico tra cui: il taxolo, un agente antitumorale presente nella corteccia di *Taxus brevifolia* Nutt. (Weaver et al., 2014); i ginkgolidi, estratti dal *Ginkgo biloba* L., dotati di spiccate attività antiossidanti e vasoprotettive (Strømgaard & Nakanishi, 2004).

1.4.2.5. Triterpeni

Sono composti da trenta atomi di carbonio (sei unità di isopreniche), con lo squalene come precursore biosintetico (Chappell, 1995). Questa vasta classe comprende composti che svolgono molteplici funzioni biologiche, tra cui i fitosteroli delle membrane cellulari, alcune fitoalessine, vari composti tossici e deterrenti per gli erbivori. Inoltre, i triterpeni, possiedono rilevanti proprietà farmacologiche come antiossidanti, antinfiammatori, antimicrobici e antitumorali (Agra et al., 2015). Un esempio è costituito dalla glicirrizina, estratta dalle radici di *Glycyrrhiza glabra* L., con proprietà espettoranti e gastroprotettive, utilizzata come dolcificante alimentare (Kaur et al., 2013).

1.4.2.6. Tetraterpeni

Sono composti da quaranta atomi di carbonio (otto unità isopreniche) con il fitoene come precursore biosintetico (Chappell, 1995). I tetraterpeni più diffusi sono i carotenoidi, che svolgono funzioni essenziali nella fotosintesi come pigmenti accessori e possiedono proprietà antiossidanti e antinfiammatorie (Shareck et al., 2017). Un esempio è il beta-carotene, che determina il colore giallo-aranciato di diversi ortaggi (Khoo et al., 2011).

1.4.3. Composti Fenolici

I composti fenolici costituiscono una vasta e diversificata classe di composti naturali, ampiamente distribuiti in molte specie vegetali, dove svolgono ruoli cruciali nella fisiologia della pianta e nelle interazioni ecologiche. Infatti, contribuiscono alla difesa contro patogeni e predatori, proteggono dai danni della radiazione ultravioletta e svolgono anche funzione vessillifera (Cheynier, 2012).

Inoltre, molti di questi composti servono come precursori per la sintesi di polimeri vegetali complessi come la lignina, fondamentale per il supporto strutturale delle piante e per il trasporto dell'acqua (Noel et al., 2005).

Sebbene la maggior parte dei fenoli vegetali derivino dal metabolismo fenilpropanoide, a sua volta originato dagli aminoacidi aromatici fenilalanina e tirosina, come riportato in figura 12, alcuni composti fenolici vengono generati attraverso vie alternative, come, ad esempio, i tannini derivati dagli intermedi del metabolismo dell'acido shikimico (Santos-Sánchez et al., 2019).

Tra i principali composti fenolici vi sono: Flavonoidi, cumarine, stilbeni, stilipironi, arilpironi, lignine e lignani.

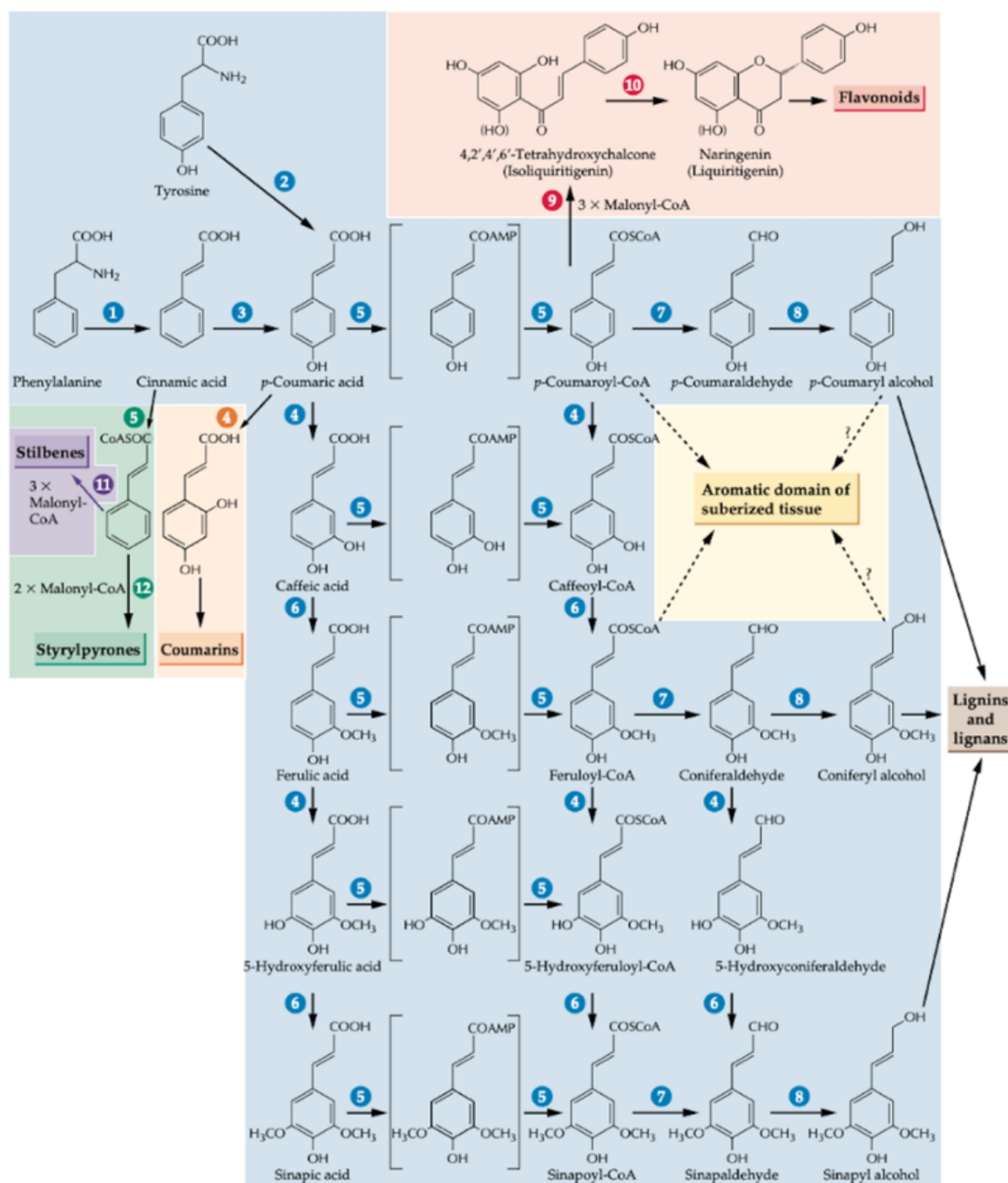


Figura 12 - Metabolismo dei fenilpropanoidi (Croteau et al., 2020).

1.4.3.1. Flavonoidi

I flavonoidi costituiscono una vastissima classe di prodotti naturali e svolgono un'ampia gamma di funzioni. Sono ampiamente distribuiti nelle piante superiori, dove si trovano come monomeri, dimeri e oligomeri o come glicosidi (Croteau et al., 2020).

I colori dei fiori e dei frutti, che spesso hanno funzione vessillifera dipendono in primo luogo da flavonoidi come le antocianine, in particolare, pelargonidine (color arancio, salmone, rosa e rosso), le cianidine (color magenta) e le delphinidine (viola, malva e blu) (Forkmann, 1991; Kayesh et al., 2013).

Flavonoidi correlati, quali flavonoli, flavoni e calconi contribuiscono anch'essi alla definizione del colore.

Flavonoidi specifici possono inoltre proteggere le piante dalle radiazioni UV-B, funzione attribuita al kaempferolo (Ferreyra et al., 2021). Altri agiscono come attrattivi alimentari per insetti, come l'isoquercetina nel gelso, fattore coinvolto nel riconoscimento della specie ospite da parte del baco da seta (Zhang et al., 2022). I flavonoidi apigenina e luteolina agiscono come molecole di segnalazione nelle interazioni leguminose–batteri rizobici, facilitando la fissazione dell'azoto (Abd-Alla et al., 2023).

Gli isoflavonoidi sono coinvolti nella difesa contro i patogeni fungendo da fitoalessine e inibendo la crescita e la riproduzione di batteri e funghi (Dixon 1999; Mapope & Dakora, 2012; Ramaroson et al., 2022).

I flavonoidi sono stati oggetto di ricerca per le innumerevoli proprietà biologiche, come vasoprotettori, gastroprotettori, antiflogistici, antitrombotici, antitumorali, antibatterici, antiepatotossici (Rajasekar et al., 2023). In particolare, vi è grande interesse per l'impiego degli isoflavonoidi per la prevenzione dei tumori (Dixon, 1999; Miadoková, 2009; Sánchez-Chino et al., 2015). Ad esempio, il consumo di daidzeina e genisteina, presenti nella soia, è ritenuto ridurre in modo significativo l'incidenza dei tumori della mammella e della prostata nell'uomo (De Lemos, 2001; Jian 2009; Adjakly et al., 2013; Manayi, 2021).

La via biosintetica dei flavonoidi presenta diversi importanti punti di ramificazione e comprende vari gruppi di metaboliti vegetali, tra cui calconi, flavanoni, isoflavonoidi, flavoni, flavonoli, leucoantocianidine, catechine e antocianine (Forkmann & Heller, 1999; Croteau et al., 2020; Liu et al., 2021) (Figura 13).

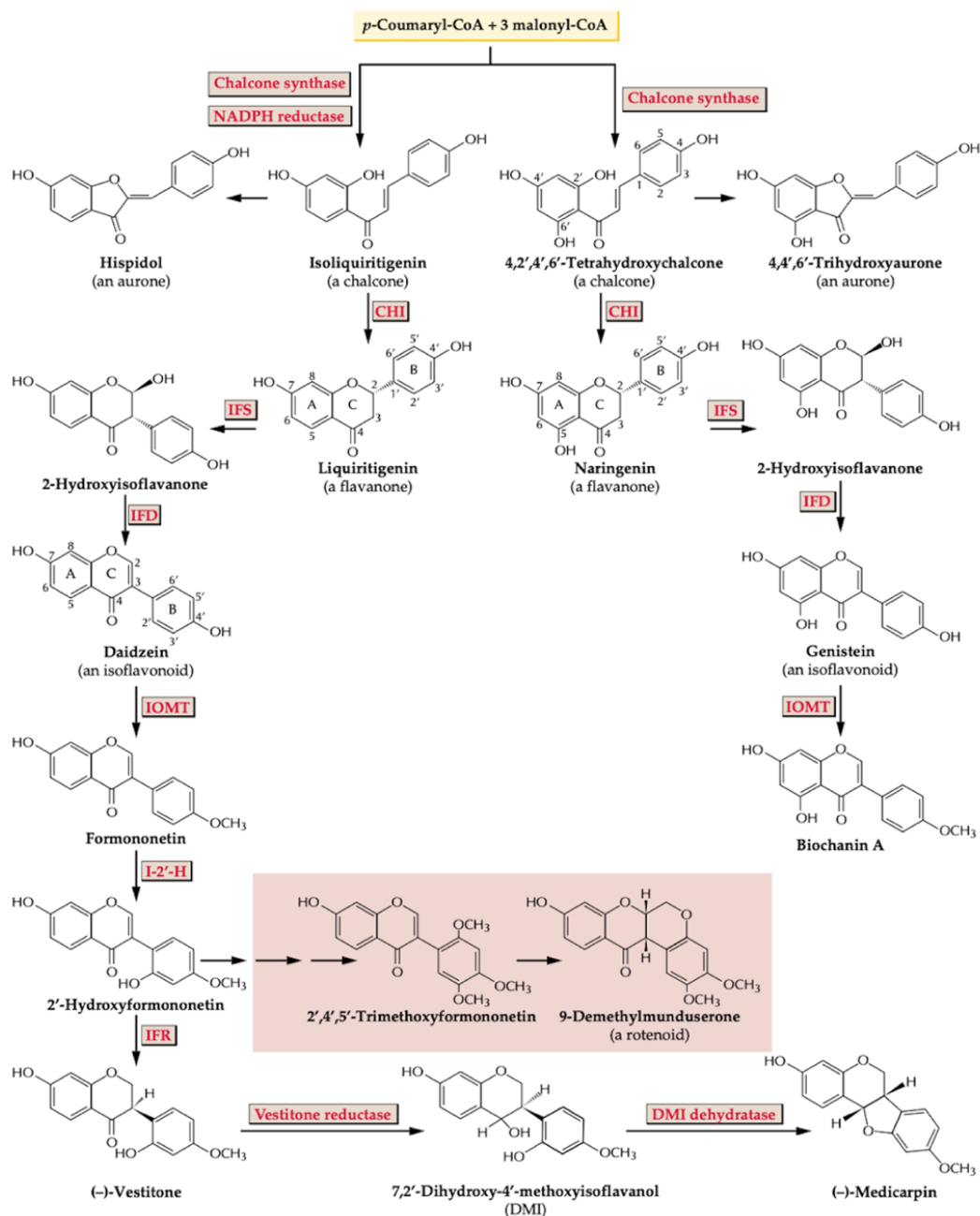


Figura 13 - Vie biosintetiche da cui si originano le sottoclassi di flavonoidi (Croteau et al., 2020).

Il primo passaggio della via flavonoidica è catalizzato dalla calcone sintasi (CHS). Tre molecole di malonil-CoA (derivato dall'acetato) e una di *p*-coumaril-CoA si condensano generando una tetraidrossicalcone. La CHS, una policheto-sintasi dimerica generalmente non richiede cofattori, ma in alcune specie, l'azione coordinata di CHS e di una reduttasi NADPH-dipendente genera una isoliquiritigenina. Entrambi i calconi possono poi essere convertiti in una sottoclasse di flavonoidi, gli auroni, o formare i flavanoni naringenina e liquiritigenina attraverso la calconeisomerasi (CHI). I flavanoni rappresentano probabilmente il principale punto di ramificazione del metabolismo flavonoidico. La loro isomerizzazione conduce agli isoflavonoidi fitoalessinici attraverso la isoflavone sintasi (IFS), con la formazione di 2-

idrossiisoflavanoni. La deidratazione di questi ultimi, catalizzata dalla 2-idrossiisoflavanone deidratasi (IFD), porta agli isoflavonoidi genisteina e daidzeina (Croteau et al., 2020). Gli isoflavonoidi possono essere ulteriormente metabolizzati, soprattutto nelle Fabaceae, per generare fitoalessine come la medicarpina nell'erba medica o sostanze derivate, i rotenoidi, in leguminose tropicali. I rotenoidi, isolati principalmente da *Derris elliptica* (Wall.) Benth. e specie affini, sono ampiamente usati come insetticidi e rodenticidi (Yoon, 2009; Rashed, 2020).

Una seconda via nel metabolismo flavonoidico riguarda la deidratazione della naringenina, catalizzata dalla flavone sintasi (FNS), per formare flavoni quali l'apigenina come evidenziato in figura 14.

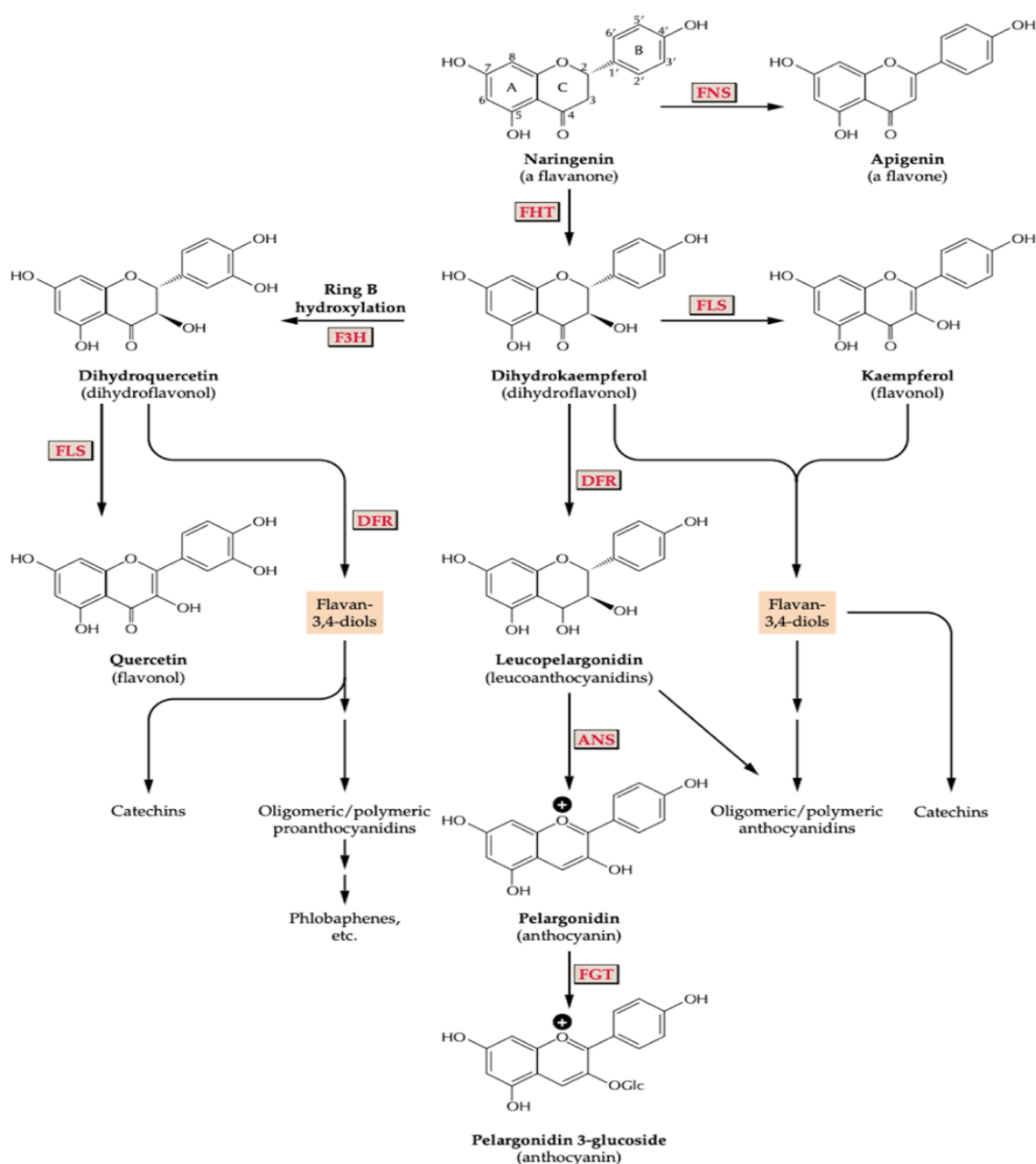


Figura 14 - Principali reazioni enzimatiche nei flavonoidi (Croteau et al., 2020).

Una terza via (figura 14) consiste nell'idrossilazione stereospecifica della naringenina per generare diidroflavonoli, quali diidrocampferolo o diidroquercetina. L'enzima coinvolto, la flavanone 3-idrossilasi, può anche portare direttamente a diidroquercetina, convertibile in quercetina attraverso la flavonolo sintasi (FLS). In alternativa, la diidroquercetina può essere ridotta da una diidroflavonolo reduttasi (DFR) per dare i corrispondenti flavan-3,4-dioli (Croteau et al., 2020).

Infine, sempre attraverso la (DFR) (fig. 14), si possono generare altri gruppi di flavonoidi strutturalmente diversi come, ad esempio, le leucoantocianidine nei petali dei fiori, che possono essere convertite in antocianine colorate (es. pelargonidina) tramite l'azione di una deidratasi, la antocianidina sintasi (ANS) (Pervaiz et al., 2017).

1.4.3.2. Cumarine, stilbeni, stilipirone e arilpirone

Le cumarine, appartenenti ai benzopirani, sono ampiamente distribuite nel regno vegetale e presenti in più di 30 famiglie botaniche (Sharifi-Rad et al., 2021).

La cumarina, isolata per la prima volta dal seme di *Dipteryx odorata* (Aubl.) Forsyth f., conosciuta come "fava di Tonka", per il suo profilo aromatico e la solubilità in alcol, è stata storicamente impiegata in formulazioni cosmetiche e alimentari, ad esempio, per conferire aroma a bevande alcoliche come il rum (Oliveira-Alves et al., 2024), nonché in formulazioni farmaceutiche per le proprietà antinfiammatorie, fotosensibilizzanti e antimicrobiche (Annunziata et al., 2020). Tuttavia, l'uso della cumarina è stato limitato a causa delle sue proprietà epatotossiche e del potenziale cancerogeno, nonché delle sue interazioni con diversi farmaci per le proprietà anticoagulanti (Gadamsetti et al., 2024).

Nelle piante, le cumarine, hanno prevalentemente funzione di difesa, con effetti antimicrobici, antifeedant e di inibizione della germinazione dei semi (Viladomat & Bastida, 2015). Le vie biosintetiche che portano alle cumarine sono al momento solo parzialmente determinate.

Famiglie di cumarine vegetali includono le piranocumarine e le furanocumarine. All'interno di quest'ultime, sono presenti composti come lo psoralene, oggi impiegato con successo nel trattamento di varie patologie cutanee come eczema e psoriasi (Ren et al., 2020); così come il metoxsalene, composto fotosensibilizzante, presente nel tessuto fogliare di *Heracleum mantegazzianum* Sommier & Levier, che può provocare fitofotodermatite al contatto cutaneo (Grosu et al., 2024; Klimkina et al., 2024).

Stilbeni, stilipirone e arilpirone costituiscono un'altra classe di composti originati dalle vie del cinnamoyl-CoA e del malonyl-CoA (derivato dall'acetato) (Keating et al., 1997; Matern et al., 1999; Schröder, 1999) come mostrato in figura 15.

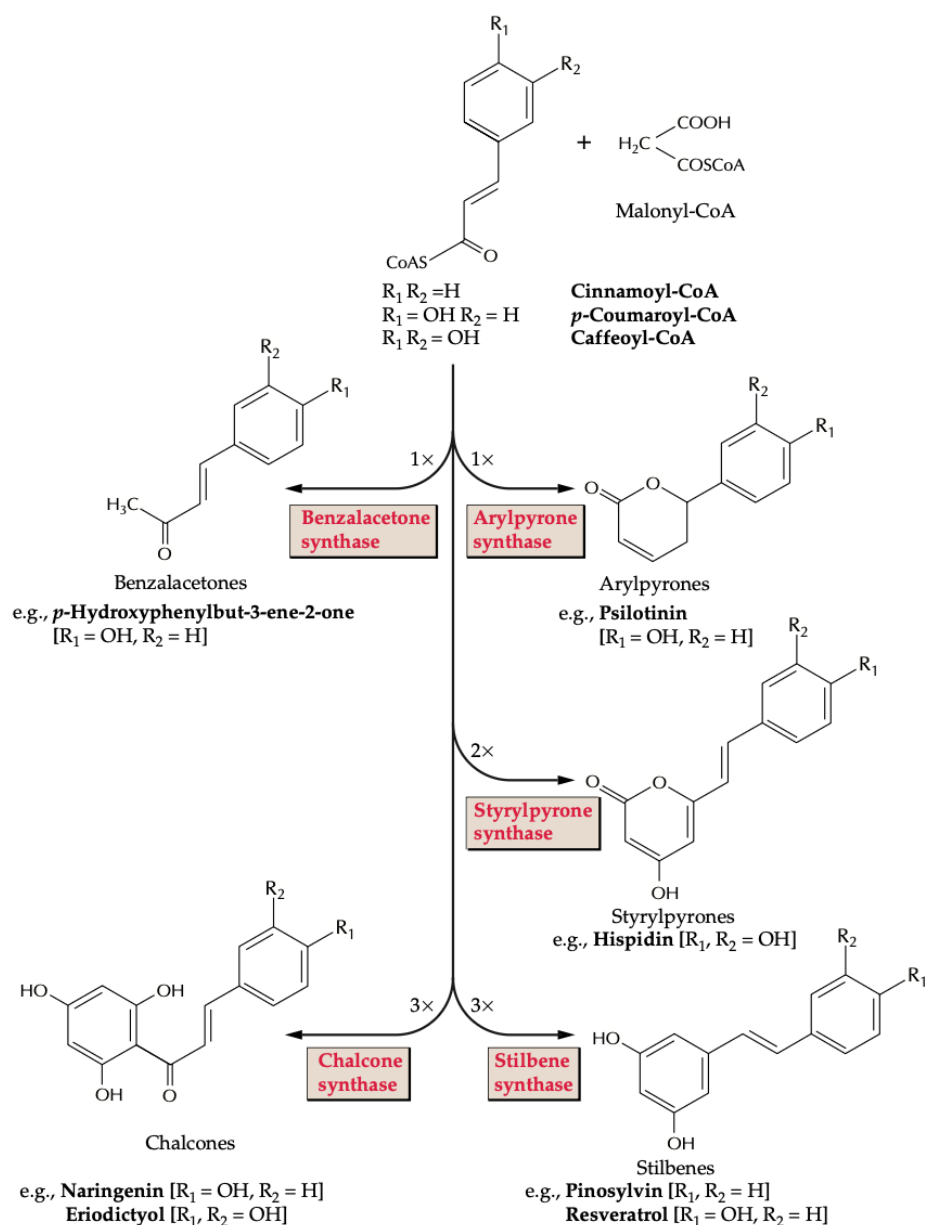


Figura 15 - Cinnamoyl-CoA, p-coumaroyl-CoA e caffeoyl-CoA, precursori per la biosintesi di arilpironi, stilipironi e stilbeni (Croteau et al., 2020).

Gli stilbeni sono presenti in briofite, pteridofite, gimnosperme e angiosperme e svolgono ruoli importanti nella difesa delle piante, in particolare nella protezione del legno. Hanno rilievo anche in farmacologia per le proprietà antibatteriche e antitumorali. In particolare, è stato dimostrato che il resveratrolo, presente nel vino rosso, contribuisce a sopprimere la formazione di tumori (Kraft et al., 2009). Gli stilbeni hanno anche marcati effetti antimicotici, poiché inibiscono la germinazione delle spore e la crescita delle ife e intervengono anche nella dormienza e nell'inibizione della crescita delle piante (Samanta et al., 2011; Tran et al., 2023). Inoltre, alcuni stilbenoidi, oltre a essere tossici per insetti e altri organismi, possiedono proprietà antifeedant e nematocide (Torres et al., 2003; Hajam et al., 2024).

1.4.3.3. Lignine e Lignani

Le lignine, dopo la cellulosa, sono i prodotti naturali organici più abbondanti nei tessuti di tutte le piante vascolari essendo componenti strutturali delle pareti cellulari (Chen et al., 2014). La deposizione di lignine porta alla formazione dello xilema secondario legnoso negli alberi e al rinforzo dei tessuti vascolari nelle piante erbacee e nelle graminacee (Lewis et al., 1999). Gran parte del flusso metabolico attraverso la via biosintetica dei fenilpropanoidi è diretta alla produzione delle lignine, le quali, nelle gimnosperme, derivano principalmente dal coniferil alcol e in minor misura dall'alcol p-cumarilico, mentre nelle angiosperme, da una proporzione pari di coniferil e sinapil alcol (Weng, 2010). La formazione dei lignani, invece, utilizza prevalentemente alcol coniferilico. Molti di questi composti, possiedono anche proprietà antitumorali e antiossidanti, ad esempio, la podofillotossina, è utilizzata per il trattamento delle verruche genitali, mentre il suo derivato semisintetico, il teniposide, è ampiamente impiegato in oncologia (Kamal et al., 2015; Shah et al., 2021; Strus et al., 2025).

1.4.4. Alcaloidi

Le piante contenenti alcaloidi, grazie alle loro svariate attività farmacologiche, hanno influenzato profondamente la storia dell'uomo sin dall'antichità.

Oltre ad avere avuto un impatto fondamentale sulla medicina moderna, gli alcaloidi hanno influenzato anche la geopolitica mondiale. Esempi noti includono le “Guerre dell'oppio” tra Cina e Gran Bretagna (1839–1859) (McDonagh & Wickes, 2020) e gli sforzi tuttora in corso in vari paesi per eradicare la produzione illecita sia di eroina, un composto semisintetico ottenuto per acetilazione della morfina, sia di cocaina, un alcaloide naturale ottenuto dall'*Erythroxylum coca* Lam. Uno degli alcaloidi più noti è la codeina, con attività antitussiva e analgesica (El-Sakka, 2010), derivata dal papavero da oppio, *Papaver somniferum* L..

Alcune piante, come la pervinca, *Catharanthus roseus* (L.) G.Don, contengono più di cento diversi alcaloidi indolici monoterpenici (Croteau et al., 2020), alcuni dei quali, vinblastina e vincristina, usati in oncologia clinica per inibire la polimerizzazione della tubulina e prevenire la formazione del fuso mitotico, portando all'arresto in metafase e all'apoptosi (Hussain et al., 2016).

Gli alcaloidi vegetali sono serviti anche come modelli per farmaci di sintesi moderni come, l'atropina per il tropicamide, usato per dilatare la pupilla durante gli esami oculistici (Amer & Amer, 2025) e la chinina, antimalarico naturale, per la sintesi della cloroquina (Mukusheva et al., 2023).

Il ruolo degli alcaloidi nelle piante è stato a lungo un quesito aperto, ma oggi sta emergendo un quadro che sostiene una funzione ecologica e chimica per questi composti.

Sono considerati parte integrante del sistema di difesa chimica di molte specie evolutosi sotto la pressione selettiva della predazione; tale ruolo, è supportato dalle loro attività antibiotiche e dall'ampia gamma di effetti fisiologici sugli animali (Croteau et al., 2020). Infatti, diversi alcaloidi risultano tossici per gli insetti; ad esempio, la nicotina, presente nel tabacco, *Nicotiana tabacum* L., è stato uno dei primi insetticidi utilizzati dall'uomo e rimane tuttora tra i più efficaci (Sande, 2023). Due gruppi di alcaloidi ben studiati per quanto riguarda la loro funzione eco-chimica sono gli alcaloidi chinolizidinici e gli alcaloidi pirrolizidinici. Questi ultimi, frequentemente presenti nei taxa della tribù Senecioneae (Asteraceae) e nelle Boraginaceae, rendono tossiche per i mammiferi la maggior parte delle specie appartenenti a queste famiglie, causando spesso avvelenamenti del bestiame (Molyneux et al., 2011). Anche gli alcaloidi chinolizidinici, che si riscontrano principalmente nel genere *Lupinus*, risultano tossici per gli animali al pascolo (Molyneux & Panter, 2009).

Molti alcaloidi presentano strutture chimiche complesse e contengono più centri asimmetrici, fattori che hanno reso difficile lo studio della loro biosintesi fino a tempi relativamente recenti. Ad esempio, sebbene la nicotina, che presenta un centro asimmetrico, sia stata scoperta nel 1828, la sua struttura fu chiarita soltanto nel 1904; allo stesso modo, la struttura della morfina, che presenta cinque centri asimmetrici, venne definitivamente elucidata solo nel 1952, quasi 150 anni dopo il suo isolamento (Croteau et al., 2020).

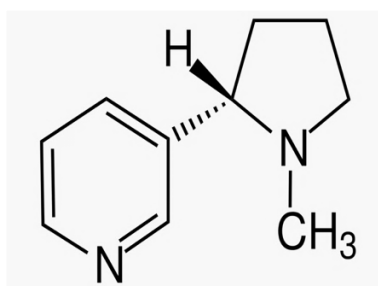


Figura 16 - Struttura chimica Nicotina.

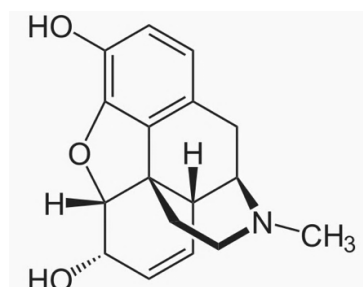


Figura 17 - Struttura chimica Morfina.

Le piante biosintetizzano gli alcaloidi attraverso numerosi enzimi unici a partire da precursori semplici, che nella maggior parte dei casi sono amminoacidi (ad esempio triptofano, tirosina, fenilalanina, lisina e arginina) generalmente in combinazione con un'unità di tipo steroideo, secoiridoide (ad es. secologanina) o terpenoide (Facchini, 2001). Una o due trasformazioni possono convertire questi amminoacidi da metaboliti primari a substrati per il metabolismo alcaloide, altamente specie-specifico (Hartmann & Ober,

2000). Sebbene non sia ancora completamente noto come vengano prodotti dalla pianta la maggior parte degli alcaloidi conosciuti, diversi sistemi possono servire come esempi dei tipi di unità costitutive e di trasformazioni enzimatiche evolute nella biosintesi alcaloide. L'ajmalicina, un alcaloide indolico monoterpenco derivato dal triptofano, è stato il primo alcaloide la cui biosintesi è stata chiarita a livello enzimatico (figura 18).

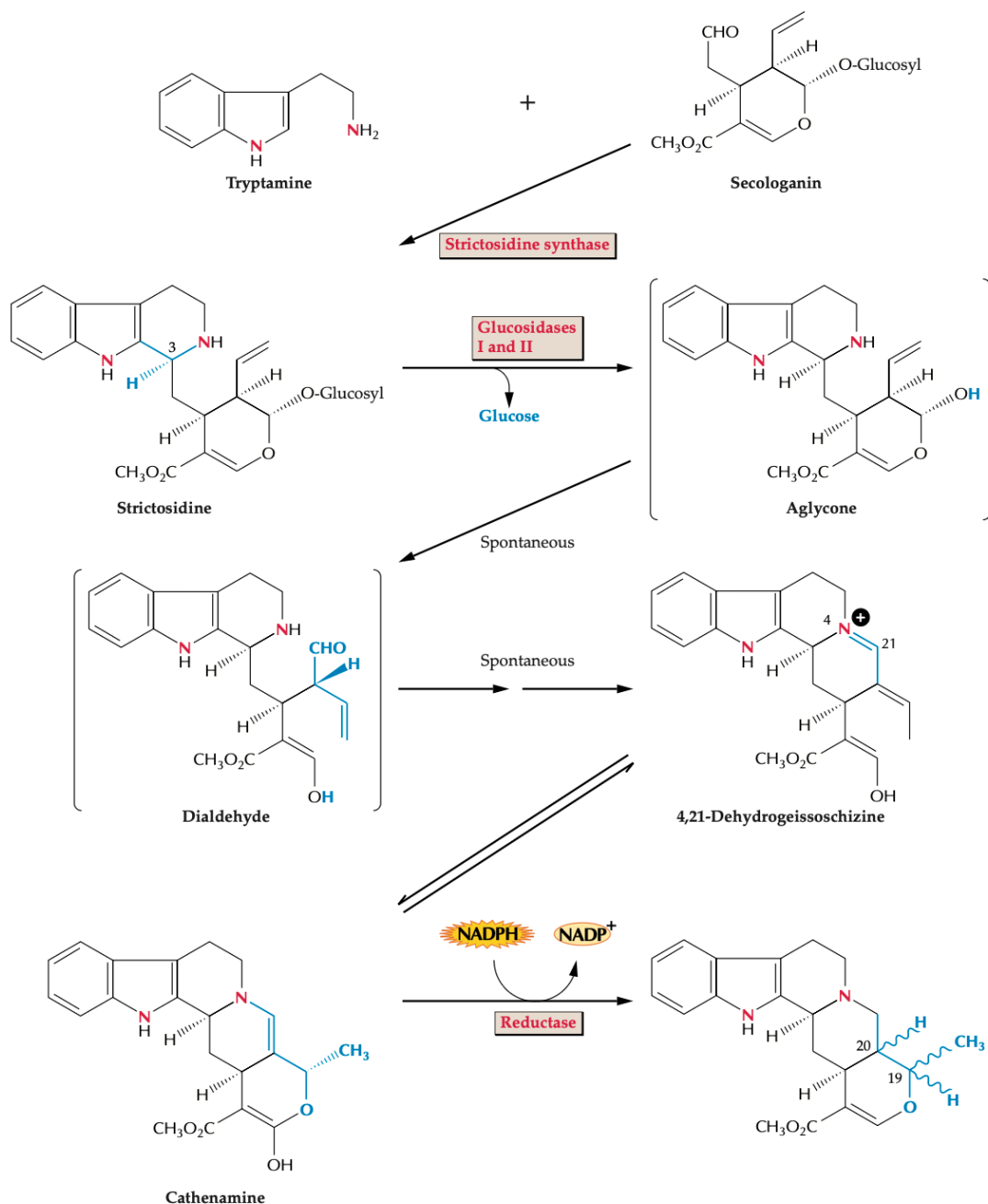


Figura 18 - Biosintesi dell'alcaloide indolico monoterpenco ajmalicina e di composti correlati in *Catharanthus roseus*. (Croteau et al., 2020).

Nelle piante, la biosintesi dell'ajmalicina e di altri alcaloidi indolici monoterpatici inizia con la decarbossilazione del triptofano, ad opera della triptofano decarbossilasi, per formare triptamina. Quest'ultima, per azione della strictosidina sintasi, viene stereospecificamente

condensata con la secologanina (derivata in più stadi enzimatici dal geraniolo), formando la 3 α -strictosidina la quale, può subire permutazioni enzimatiche in maniera specie-specifica, dando origine a una moltitudine di strutture diverse (Croteau et al., 2020) come mostrato in figura 19.

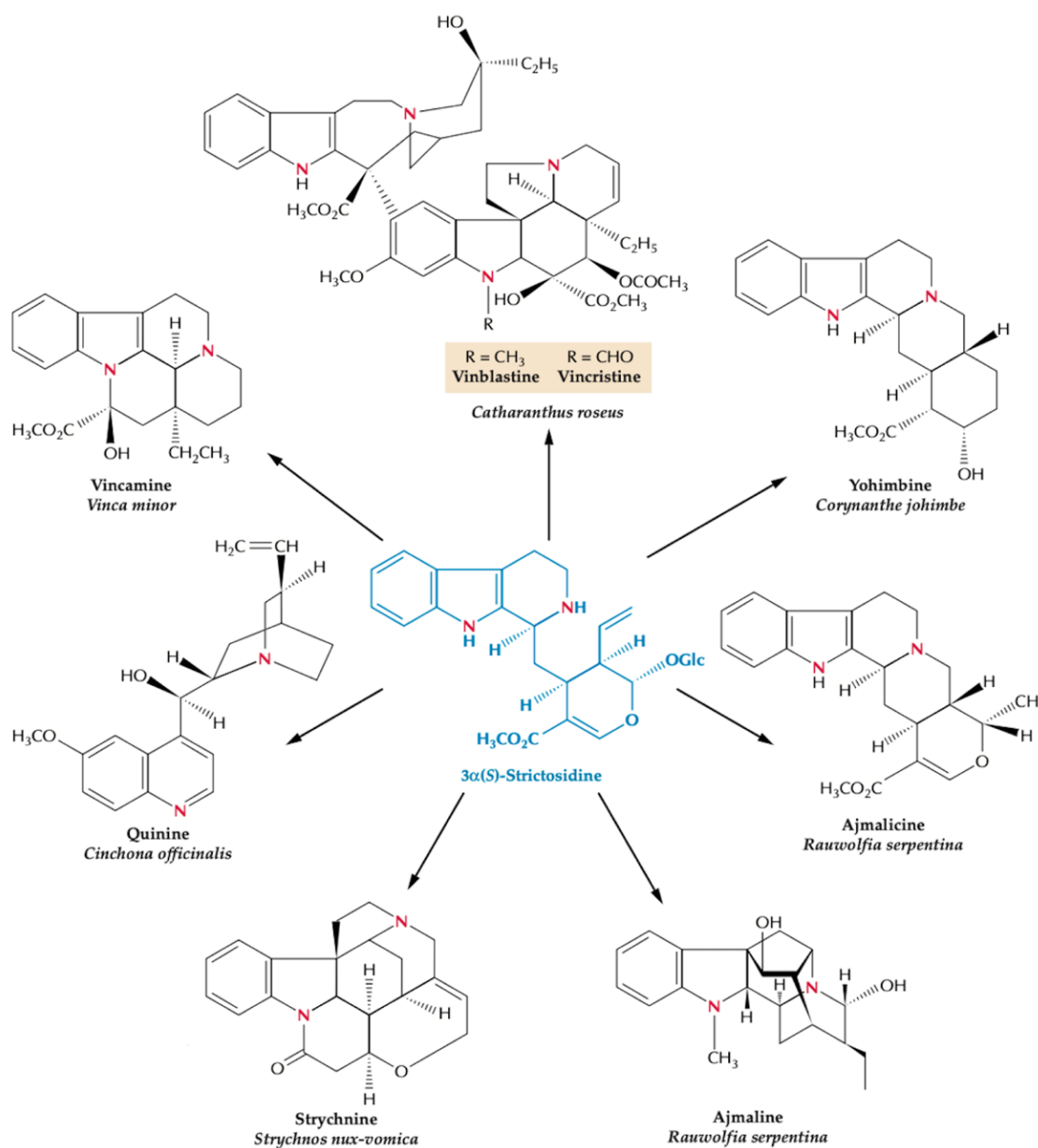


Figura 19 - La strictosidina come precursore di numerosi alcaloidi specie-specifici (Croteau et al., 2020).

Uno dei primi alcaloidi per il quale ciascun enzima biosintetico è stato identificato, isolato e caratterizzato, dal precursore metabolico primario fino al prodotto finale, è l'alcaloide antimicrobico berberina estratto dal *Berberis vulgaris* L.

Quest'ultima, analogamente ad altri alcaloidi benzilisochinolinici, si origina attraverso una serie di reazioni di metilazione e ossidazione a partire dalla (S)-reticulina come mostrato in figura 20.

L'elucidazione di altre vie biosintetiche degli alcaloidi è ancora in corso di avanzamento.

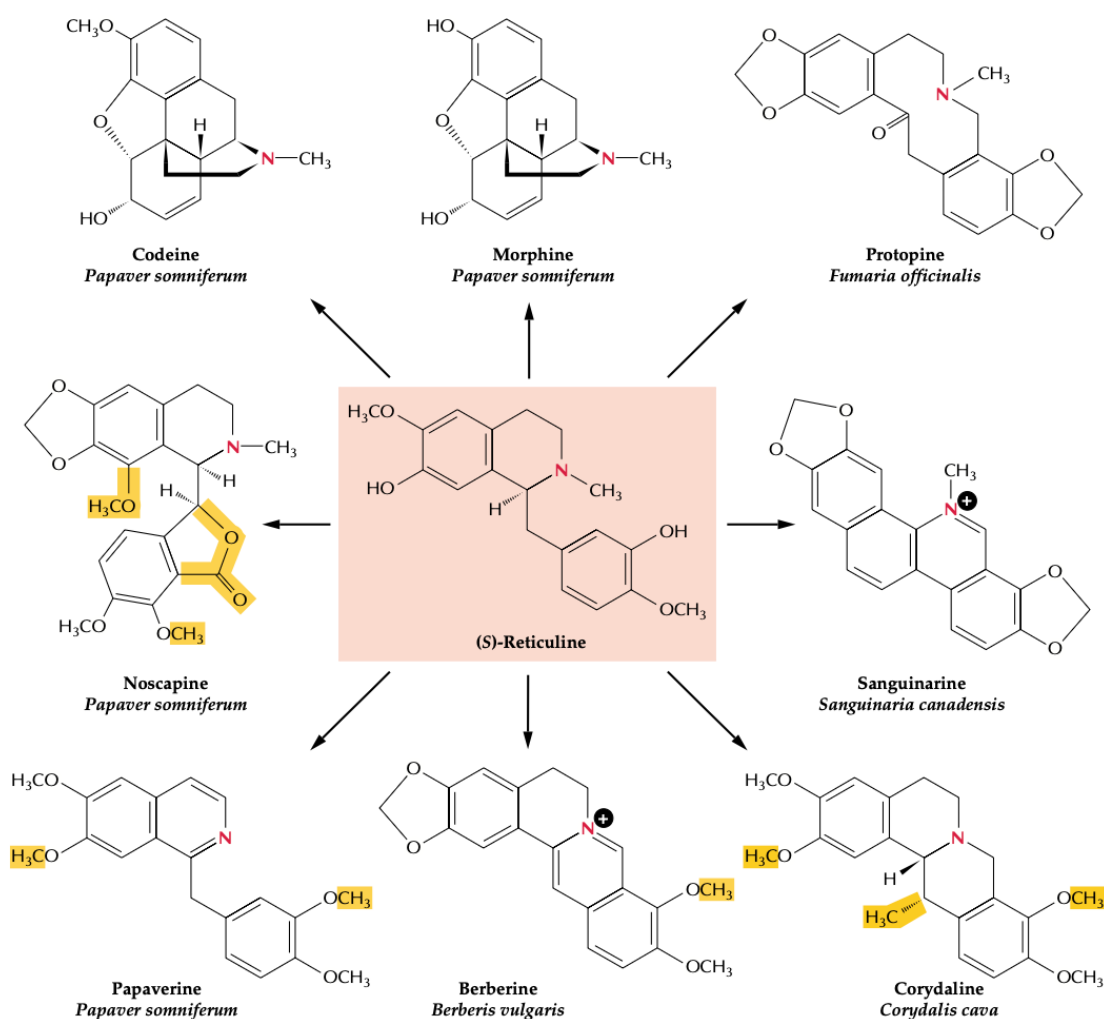


Figura 20 - (S)-reticulina precursore degli alcaloidi benzilisoquinolinici (Croteau et al., 2020).

1.5. Oli essenziali (EOs)

Gli oli essenziali (EOs), noti anche come essenze, sono miscele complesse di sostanze organiche prevalentemente volatili, lipofile e solubili in solventi organici per la loro natura idrofobica e la minore densità rispetto all'acqua. Ulteriori caratteristiche peculiari riguardano la rifrazione della luce, la fluorescenza quando esposti alla luce ultravioletta e spesso una colorazione caratteristica a seconda della loro origine (Capasso et al., 2003).

Gli EOs sono solitamente accumulati in tessuti specifici (Baser & Demirci, 2007) come peli secretori o tricomi, ad esempio in *Cannabis sativa* L. e nell'*Urtica dioica* L.; o in tasche lisigene o schizogene come nelle Rutaceae (*Citrus* spp.) e nelle Myrtaceae (*Eucalyptus* spp.) (Hazzoumi et al., 2019). Esistono anche essenze non preformate, che si originano dalla scissione di sostanze più complesse attraverso idrolisi durante processi come la distillazione

o la macerazione. Ad esempio, durante la macerazione in acqua delle foglie di *Prunus laurocerasus* L., alcuni enzimi idrolizzano il glucoside amigdalina, liberando glucosio, aldeide benzoica e acido cianidrico, il principio volatile dell'essenza (Capasso et al., 2003). Gli oli essenziali sono formati da una vasta gamma di costituenti chimici, soprattutto terpenoidi e fenilpropanoidi, ai quali si affiancano altri composti aromatici e alifatici. Monoterpeni, sesquiterpeni e i loro derivati ossigenati rappresentano il gruppo più numeroso di entità chimiche presenti negli oli essenziali (Carson et al., 2006). Le famiglie botaniche più ricche di tali composti sono le Asteraceae, Apiaceae, Rutaceae, Lauraceae, Liliaceae, Magnoliaceae, Pinaceae e Cupressaceae (Capasso et al., 2003; Rani & Sharma, 2022). Gli oli essenziali di origine vegetale sono impiegati nella medicina tradizionale sin dall'antichità e tutt'oggi vengono comunemente utilizzati come agenti aromatizzanti in prodotti alimentari, preparazioni farmaceutiche e cosmetiche (Burt, 2004; Hussain et al., 2008; Teixeira et al., 2013).

Le proprietà biologiche degli oli essenziali sono molto ben documentate e ad essi sono attribuite attività antimicrobiche, antivirali, antimutageniche, anticancerogene, antiossidanti, antinfiammatorie, immunomodulanti (Bakkali et al., 2008). Tra i vantaggi associati all'uso degli oli essenziali si annoverano: bassa tossicità, ridotta genotossicità (anche in caso di impiego prolungato), capacità di agire su molteplici bersagli cellulari e costo di produzione relativamente basso.

1.5.1. EOs come agenti antibatterici

Nonostante la scoperta di numerosi antibiotici, le malattie infettive, causate da batteri, rappresentano ancora oggi una delle principali cause di mortalità, soprattutto a causa dell'emergere di ceppi antibiotico-resistenti (Ahmad & Beg, 2001; Hall-Stoodley et al., 2004). Inoltre, la tossicità legata agli effetti collaterali degli antibiotici limita l'uso prolungato degli stessi. Di conseguenza, vi è la necessità di esplorare nuove molecole e approcci alternativi antibatterici (Galvao et al. 2012). Le molecole di origine vegetale sono note per le loro proprietà antimicrobiche, in particolare, gli OEs, hanno dimostrato di possedere un ampio spettro di attività inibitorie contro diversi patogeni batterici Gram-positivi e Gram-negativi (Edris, 2007; Lang & Buchbauer, 2012; Teixeira et al., 2013). L'efficacia antibatterica può variare a seconda dell'olio essenziale considerato e del microrganismo bersaglio.

Ad esempio, gli oli di sandalo (*Santalum album* L.), *Leptospermum scoparium* J.R.Forst. & G.Forst. e vetiver (*Cymbopogon zizanioides* (L.) Roberty), risultano efficaci contro i batteri Gram-positivi, ma privi di attività contro i Gram-negativi (Hammer & Carson, 2011).

In generale, gli oli essenziali di timo, origano, cannella, citronella, alloro, mirto, chiodo di garofano, sono tra i più attivi antimicrobici (Oussalah et al., 2006). Inoltre, è stato dimostrato che oli essenziali di origine vegetale hanno potenziale attività contro i biofilm batterici, notoriamente resistenti agli antibiotici convenzionali (Galvao et al., 2012). Il principale meccanismo d'azione degli oli essenziali consiste nella destabilizzazione delle membrane cellulari. Essendo lipofili, essi penetrano facilmente attraverso la parete cellulare interagendo con polisaccaridi, acidi grassi e fosfolipidi e rendendo le membrane batteriche più permeabili, con perdita di ioni e contenuti cellulari e conseguente morte della cellula (Edris, 2007; Saad et al., 2013). Altri meccanismi d'azione rilevanti comprendono la denaturazione delle proteine citoplasmatiche e l'inattivazione degli enzimi cellulari (Burt, 2004).

1.5.2. EOs: Attività antifungine

I funghi patogeni, essendo eucarioti, condividono numerose somiglianze con i loro ospiti, sia a livello cellulare che molecolare; ciò rende difficile colpirli in modo selettivo (Routh et al., 2011).

Alcuni funghi patogeni opportunisti (ad esempio *Candida* spp., *Aspergillus* spp.) sono noti per causare gravi infezioni, soprattutto nei pazienti immunocompromessi. L'insorgenza di ceppi resistenti ai farmaci, le infezioni da biofilm e gli effetti collaterali dei farmaci, rendono complessi la prevenzione e il trattamento delle infezioni fungine, le quali, spesso, sono associate a tassi molto elevati di morbidità e mortalità (Sardi et al., 2013). Diversi funghi patogeni per le piante e per l'uomo, inclusi i lieviti, si sono dimostrati sensibili agli oli essenziali (Corrêa & Ferreira, 2023). Ad esempio, le specie di *Cymbopogon* spp. mostrano attività promettenti contro lieviti patogeni (Irkin & Korukluoglu, 2009).

Tra i diversi oli essenziali, quelli di cannella, citronella, geranio e chiodo di garofano, si sono rivelati tra i più efficaci contro *C. albicans*, con concentrazioni attive comprese tra 0,01 e 0,15% (Devkotte et al., 2005; Hammer & Carson, 2011).

È stato dimostrato che la crescita e la produzione di aflatossine in muffe come *Aspergillus flavus* sono prevenute dagli oli essenziali vegetali (Kumar et al., 2010; Lang & Buchbauer, 2012). L'olio di citronella (*C. citratus*) è tra i più efficaci contro funghi filamentosi, con concentrazioni attive comprese tra 0,006 e 0,03%. Oli essenziali di *Citrus limon* L., *C. reticulata* L., *C. paradisi* L. e *C. sinensis* L., inibiscono *Aspergillus niger*, *A. flavus*, *Penicillium verrucosum* e *P. chrysogenum* a concentrazioni < 1% (Viuda-Martos et al., 2008).

1.5.3. EOs: proprietà antiossidanti, anticancerogene e antivirali

Lo stress ossidativo, dovuto alla generazione di radicali liberi e specie reattive dell'ossigeno (ROS), causa danni alle macromolecole cellulari con conseguente reazione infiammatoria.

Il danno ossidativo è stato associato a diversi problemi di salute, quali arteriosclerosi, cancro, Alzheimer, Parkinson, diabete e asma (Edris, 2007). Flavonoidi, terpenoidi e costituenti fenolici degli oli essenziali mostrano significativi effetti antiossidanti (Miguel, 2010; Cavar et al., 2012; Sanchez-Vioque et al., 2013). Ad esempio, due principali componenti degli oli essenziali di *Thymus* L. e *Origanum* L., il timolo e il carvacrolo, hanno mostrato di agire come potenti antiossidanti (Miguel, 2010). Analogamente, *Coriandrum sativum* L., *Allium sativum* L., *A. cepa* L., presentano una forte attività di *scavenging* dei radicali liberi (Romeilah et al., 2010). Inoltre, gli oli essenziali di diverse specie, possiedono un rilevante potenziale antinfiammatorio, mediato da meccanismi quali: inibizione della lipossigenasi, prevenzione della sintesi di leucotrieni, inibizione di citochine pro-infiammatorie, nonché repressione di geni pro-infiammatori (Miguel, 2010).

Una delle sfide più complesse nella chemioterapia è rappresentata dal trattamento della proliferazione cellulare maligna che conduce allo sviluppo del cancro.

Il cancro è una malattia complessa e dinamica, caratterizzata da una notevole eterogeneità cellulare, la quale si manifesta attraverso una vasta gamma di cellule con diverse caratteristiche morfologiche e fenotipiche, tra cui vari pattern di espressione genica, morfologia cellulare, metabolismo, capacità di proliferazione e metastasi.

È stato riportato che vari tipi di neoplasie, tra cui carcinoma del colon, carcinoma gastrico, tumori epatici umani, tumori polmonari, carcinoma mammario e leucemie, risultano ridotti in seguito a trattamenti con oli essenziali vegetali (Bayala et al., 2014; Lesgards et al., 2014; Gautam et al., 2014). Tali molecole sono quindi considerate dotate di potenziale attività anticancerogena, utile sia in strategie preventive che terapeutiche (Edris, 2007; Kaefer & Milner, 2008).

Terpenoidi e polifenoli presenti negli oli vegetali sono stati associati alla capacità di inibire la proliferazione delle cellule tumorali attraverso necrosi o induzione di apoptosi (Dudai et al., 2005; Bakkali et al., 2008). Gli oli essenziali, avendo proprietà antiossidanti, interferiscono con le funzioni mitocondriali delle cellule, di conseguenza, possono ridurre eventi metabolici tipici dello sviluppo tumorale maligno, come l'aumento del metabolismo cellulare, la sovrapproduzione mitocondriale e lo stress ossidativo cronico (Czarnecka et al., 2006). Per alcuni oli essenziali (OEs) e i loro componenti, sono state osservate significative attività antimutageniche (Jeena et al., 2014; Varona et al., 2013), così come rilevanti proprietà antivirali (Ma & Yao, 2020).

1.6. Estratti vegetali

La qualità, la quantità e la composizione chimica dei principi attivi estratti non sono sempre elevate e costanti, ma dipendono da alcune variabili. Ad esempio, il tipo di materiale vegetale utilizzato e il metodo di estrazione, determinano la resa e la composizione di un olio essenziale, definendone così le proprietà biologiche caratteristiche (Alvarez-Castellanos & Pascual-Villalobos, 2003; Hussain et al., 2008). Principi attivi estratti da differenti parti della pianta (frutti, fiori, foglie, steli e radici) presentano proprietà biologiche e medicinali differenti. Analogamente, solventi con polarità diversa, estraggono differenti gruppi di composti (Cowan, 1999). Spesso risulta difficile distinguere e analizzare l'effetto di tali fattori, poiché essi possono influenzarsi reciprocamente (Terblanche & Kornelius, 2000). Altri parametri da tenere in considerazione riguardano le caratteristiche pedoclimatiche della stazione di crescita e gli eventuali fattori di stress cui è sottoposta la pianta; così come la fase fenologica in cui si trova (Angioni et al., 2006). Proprio in relazione a quest'ultima variabile, le piante dovrebbero essere raccolte solo in determinati periodi dello sviluppo vegetativo, in corrispondenza dei quali la concentrazione dei principi attivi di interesse è massima (Tlhapi et al., 2024); tale momento viene definito “tempo balsamico” (Marcelino et al., 2023; Naviglio et al., 2023). Anche le modalità di conservazione post-raccolta possono influenzare la chimica dei principi attivi.

In particolare, mentre per oli essenziali, è possibile utilizzare materiale vegetale appena raccolto; per ottenere estratti vegetali, risulta necessario conservare il materiale vegetale tramite congelamento rapido in azoto liquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) o a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, bloccando i processi enzimatici e prevenendo la degradazione dei metaboliti (Salem et al., 2020; Tine et al., 2017). In alternativa, per evitare reazioni indesiderate, come ossidazioni e idrolisi o degradazione enzimatica causata da attacchi di muffe e batteri, si può essiccare il materiale vegetale al fine di eliminare l'umidità (Belwal et al., 2022). Al termine della fase di essiccazione, il materiale vegetale viene macinato e ridotto in una polvere fine e uniforme, processo essenziale per garantire uniformità dei principi attivi (Giao et al., 2009; Alsaud & Farid, 2020).

1.6.1. Tecniche di estrazione

Mentre gli oli essenziali si ottengono principalmente tramite distillazione a vapore o spremitura a freddo, gli estratti vegetale possono essere ottenuti attraverso vari processi.

- **Idrodistillazione:** è il metodo di estrazione più antico e semplice per estrarre gli oli essenziali. La procedura consiste nell'immergere il materiale vegetale direttamente in

acqua all'interno di un recipiente (alambicco) e portare la miscela a ebollizione. Il vapore acqueo, carico di essenze, passa successivamente attraverso un condensatore, formato generalmente da una serpentina di tubi raffreddati da una sorgente esterna, ritrasformando i vapori in liquidi. Gli oli essenziali, essendo meno densi, galleggiano sull'acqua e vengono dunque separati.

- **Distillazione in corrente di vapore:** differisce dall'idrodistillazione poiché il materiale vegetale non è immerso in acqua, bensì viene investito da una corrente di vapore acqueo generato esternamente. Il calore rompe le strutture cellulari liberando i composti volatili (Babu & Kaul, 2005), che vengono poi condensati in acqua.
- **Idrodifusione:** In questa tecnica il vapore acqueo viene inviato dall'alto verso il basso investendo il materiale vegetale e operando a bassa pressione o sottovuoto, riducendo così la temperatura al di sotto dei 100 °C (Vian et al., 2008). Versioni innovative, come la Microwave Hydrodiffusion and Gravity (MHG) e la Microwave Steam Diffusion (MSDf), hanno dimostrato rese simili, ma in tempi molto più rapidi (Bousbia et al., 2009).
- **Spremitura a freddo:** impiegata principalmente per le specie del genere *Citrus* L., il cui flavedo (epicarpo) viene pressato meccanicamente per liberare gli oli essenziali.
- **Enfleurage:** utilizzato soprattutto per i fiori, i cui petali vengono posti su un grasso solido che assorbe l'olio essenziale. Successivamente, il grasso viene trattato con alcol per estrarre l'olio.
- **Macerazione:** tecnica estrattiva indicata per molecole termolabili poiché viene effettuata a temperatura ambiente mescolando il materiale vegetale polverizzato con un solvente e lasciando la miscela a riposo per un tempo variabile. In genere, il solvente maggiormente utilizzato è l'alcol, poiché è in grado di estrarre la maggior parte dei principi attivi, sia che essi siano idrofili, sia lipofili. Esso penetra lentamente nei tessuti vegetali, scioglie i composti solubili e li estrae per diffusione passiva. Per una maggiore efficienza estrattiva è possibile utilizzare un agitatore e mescolatore periodico e ripetere il processo con nuovo solvente fresco. Infine, l'estratto viene separato dalle particelle vegetali tramite filtrazione. La macerazione non garantisce sempre un'estrazione completa dei composti desiderati e una certa quantità di soluto può rimanere non recuperata (Abubakar & Haque, 2020).
- **Estrazione con solvente:** il materiale vegetale viene trattato con un solvente organico, come acetone, etere di petrolio, esano, metanolo, etanolo in flusso continuo o in ricircolo. La scelta del solvente può essere mirata in base alla polarità dei composti da estrarre, in quanto un solvente con polarità simile a quella del soluto consente una

migliore solubilizzazione. Le caratteristiche essenziali che dovrebbe avere un solvente sono: elevata selettività, per garantire un'estrazione mirata del composto desiderato ed evitare contaminazioni; alta capacità estrattiva, inerzia chimica, per prevenire reazioni indesiderate, sicurezza per l'uomo e l'ambiente e volatilità completa per una rimozione senza residui. Dopo l'estrazione e la filtrazione, l'evaporazione del solvente lascia una "concrete" contenente cere, fragranze e oli essenziali, che successivamente viene ulteriormente raffinata, generalmente con alcol. Questo metodo è più efficiente della macerazione, anche se le temperature di esercizio sono più alte.

- **Estrazione con fluidi supercritici:** Lo stato supercritico di un fluido dipende principalmente da due fattori: la pressione critica (P_c) e la temperatura critica (T_c). I fluidi che raggiungono tali parametri presentano bassa viscosità, elevata diffusività. Per questa tecnica viene utilizzata soprattutto la CO_2 , che presenta numerosi vantaggi: punto critico facilmente raggiungibile ($P_c = 72,9 \text{ atm}$; $T_c = 31,2 \text{ °C}$), inerzia chimica, assenza di tossicità, non infiammabile, disponibilità a basso costo e facilità di rimozione, polarità simile a quella del pentano, che la rende adatta per l'estrazione di composti lipofili (Shamspur et al., 2012). Il principio generale del processo di estrazione con fluidi supercritici prevede l'uso e il riciclo del fluido in passaggi ripetuti di compressione/decompressione. Lo stato supercritico della CO_2 viene raggiunto mediante forte compressione e riscaldamento del fluido, che attraversa il materiale vegetale caricandosi di composti volatili ed estratti vegetali. Successivamente, il fluido passa attraverso fasi di decompressione, in cui la miscela CO_2 -estratti è convogliata in due separatori, dove il gas viene progressivamente decompresso fino a separare gli estratti dalla CO_2 . Quest'ultima, una volta rilasciata dal secondo separatore, è riciclata in un serbatoio di stoccaggio. Inoltre, poiché la CO_2 ritorna facilmente allo stato gassoso a pressione e temperatura atmosferica, non rimane alcun residuo di solvente nel prodotto finale (Fornari et al., 2012).
- **Estrazione con liquidi in condizioni subcritiche:** L'impiego di acqua in stato subcritico rappresenta oggi una valida alternativa per l'estrazione di oli essenziali (Özel et al., 2006). Lo stato subcritico di un liquido si definisce quando la pressione supera la pressione critica (P_c) e la temperatura è inferiore alla temperatura critica (T_c), o viceversa. I fluidi impiegati per questa tecnica sono generalmente acqua e CO_2 . Lo stato subcritico offre diversi vantaggi, quali bassa viscosità, minore densità e maggiore diffusività rispetto ai gas e ai liquidi ordinari. Questa tecnica consente un processo rapido di isolamento degli oli essenziali, condotto a basse temperature operative. Inoltre, è una metodologia economica, semplice ed ecocompatibile (Özel et al., 2006).

Il tempo di estrazione richiesto è di soli 15 minuti, rispetto alle 3 ore necessarie con i metodi convenzionali.

- **Microwave-Assisted Extraction (MAE):** La MAE si propone come alternativa alle tecniche convenzionali per l'estrazione, sfruttando radiazioni elettromagnetiche con frequenze comprese tra 300 MHz e 300 GHz e lunghezze d'onda tra 1 cm e 1 m. Queste onde comprendono sia un campo elettrico che un campo magnetico, tra loro perpendicolari. Questa tecnica ha una maggiore sensibilità verso le molecole target (Williams et al., 2004) e consente di ridurre sia il tempo sia il volume di solvente utilizzato (Costa et al., 2013). Inoltre, secondo (Li et al., 2012), i metodi convenzionali con solventi estraggono minori quantità di fenoli e conferiscono minore attività antiossidante rispetto alla MAE.
- **Estrazione assistita da ultrasuoni (UAE)**

L'UAE è stata ampiamente utilizzata nelle tecnologie di trasformazione alimentare per l'estrazione di composti bioattivi da matrici vegetali (Williams et al., 2004). Viene considerata come metodo sostenibile, grazie alla riduzione del consumo di solventi ed energia; inoltre, opera a basse temperature, preservando l'integrità dei composti bioattivi e mantenendo elevata la qualità dell'estratto. In questa tecnica, un campione tritato viene mescolato con il solvente appropriato e posto in un bagno a ultrasuoni o trattato con sonda ultrasonica, con frequenze superiori a 20 kHz, le quali sono in grado di rompere le pareti cellulari vegetali, facilitando la penetrazione del solvente all'interno delle cellule e aumentando così la resa estrattiva (Garcia-Salas et al., 2010).

1.6.2. Tecniche di isolamento e purificazione delle molecole bioattive

Alcuni fattori rendono difficile individuare protocolli definitivi per isolare e caratterizzare specifiche molecole bioattive. Ciò è dovuto alla presenza di differenti tessuti vegetali, ciascuno in grado di produrre composti diversi, oltre alla varietà delle strutture chimiche e delle proprietà chimico-fisiche dei fitochimici (SaraJliJa et al., 2012). Le tecniche cromatografiche sono state ampiamente esplorate come strumenti analitici imprescindibili per la rilevazione precoce e l'identificazione di composti bioattivi, rappresentando una forza trainante nell'evoluzione e nella scoperta di farmaci a partire da estratti vegetali grezzi. Molte molecole bioattive sono state isolate e purificate mediante cromatografia su carta, cromatografia su strato sottile (TLC) e cromatografia su colonna. Queste tecniche restano tuttora largamente utilizzate grazie alla loro semplicità, economicità e disponibilità in diverse fasi stazionarie (Zhang et al., 2005). Poiché i materiali vegetali contengono elevate quantità di composti complessi, ottenere una buona separazione è spesso difficile; per questo

motivo, l'impiego di fasi mobili a polarità crescente rappresenta una strategia utile per ottenere separazioni più efficaci.

1.6.3. Gascromatografia (GC)

La GC viene impiegata per i composti volatili e termicamente stabili, realizzando una separazione attraverso una serie di interazioni tra una fase mobile gassosa e una fase stazionaria presente all'interno di una colonna capillare. Dopo l'introduzione della miscela, le componenti vengono trasportate dal flusso gassoso e separate in funzione delle loro interazioni con la fase stazionaria. Un rivelatore registra i segnali prodotti all'uscita dai diversi componenti separati, e i tracciati risultanti costituiscono i dati analitici. La gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS) è una tecnica analitica largamente impiegata per la caratterizzazione degli oli essenziali. Un cromatogramma GC-MS rappresenta "l'impronta digitale" di un olio essenziale.

1.6.4. Cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC)

La HPLC è la moderna evoluzione della cromatografia liquida su colonna, viene utilizzata soprattutto per le sostanze non volatili e termolabili, realizzando una separazione attraverso una serie di interazioni tra una fase mobile liquida e una fase stazionaria. Oggi, la HPLC, accoppiata alla spettrometria di massa (HPLC-MS), rappresenta la tecnica cromatografica più diffusa per l'analisi rapida di prodotti naturali ed estratti vegetali.

1.6.5. Chiarificazione strutturale delle molecole bioattive

La determinazione della struttura di specifiche molecole si basa sull'impiego di una vasta gamma di tecniche spettroscopiche, tra cui spettroscopia ultravioletta (UV-Vis), spettroscopia infrarossa (IR), risonanza magnetica nucleare (NMR) e spettrometria di massa (MS). Il principio fondamentale della spettroscopia consiste nel far passare una radiazione elettromagnetica attraverso una molecola organica, che assorbe solo parte della radiazione incidente. Misurando l'assorbimento, si ottiene uno spettro caratteristico, specifico per determinati legami chimici della molecola, che consente di identificarne la struttura.

Vengono utilizzati principalmente spettri ottenuti in tre o quattro regioni (UV, Visibile, IR, radiofrequenza ed elettroni) per la chiarificazione strutturale (Popova et al., 2009).

1.6.6. Spettroscopia UV-Vis

La spettroscopia ultravioletta/visibile è una tecnica spettroscopica di assorbimento molecolare che può essere impiegata sia per analisi qualitative che per identificare specifiche classi di composti in campioni puri o in miscele biologiche (Kemp, 1991). Tuttavia, tale metodica presenta ridotta selettività e fornisce prevalentemente informazioni sul contenuto totale di polifenoli. In particolare, viene spesso usata a fini quantitativi, poiché i composti aromatici costituiscono potenti cromofori nella regione UV (ultravioletta).

1.6.7. Spettroscopia Infrarossa (IR)

La spettroscopia IR è spesso definita spettroscopia vibrazionale, poiché si basa sui cambiamenti vibrazionali che avvengono nelle molecole esposte alla radiazione infrarossa. Diversi legami presentano frequenze vibrazionali caratteristiche, che possono essere rilevate e identificate in base alle bande di assorbimento nello spettro IR. La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) rappresenta uno strumento ad alta risoluzione per l'identificazione dei costituenti chimici e per l'elucidazione delle strutture molecolari, consentendo un'analisi rapida e non distruttiva, utile per la "fingerprint analysis" di estratti o polveri vegetali (Berna, 2017).

1.6.8. Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)

La spettroscopia NMR rappresenta una delle tecniche più potenti e affidabili per la determinazione strutturale dei composti bioattivi. Essa si basa sull'interazione tra il campo magnetico esterno e i nuclei atomici con momento magnetico. Quando tali nuclei vengono irradiati con onde radio a specifiche frequenze, essi assorbono energia e forniscono segnali caratteristici, che vengono successivamente elaborati in spettri. L'NMR consente di ottenere informazioni dettagliate sulla struttura molecolare, incluse la disposizione degli atomi, la natura dei legami, la conformazione e le interazioni intramolecolari. Inoltre, l'impiego di tecniche multidimensionali (2D-NMR come COSY, HSQC, HMBC, NOESY) permette di chiarire strutture complesse anche per molecole di elevato peso molecolare (Kupče & Claridge, 2017). L'NMR ha il vantaggio di non essere distruttivo e può essere applicato direttamente a miscele complesse o estratti grezzi, anche se la sensibilità può risultare inferiore rispetto ad altre metodiche spettroscopiche.

1.6.9. Spettrometria di Massa (MS)

La spettrometria di massa (MS) è ampiamente utilizzata per l'identificazione e la caratterizzazione dei composti bioattivi vegetali, grazie alla sua elevata sensibilità e specificità. La tecnica si basa sulla ionizzazione delle molecole, la separazione degli ioni generati in base al loro rapporto massa/carica (m/z) e la rilevazione tramite un analizzatore di massa.

Le principali fonti di ionizzazione includono Electrospray Ionization (ESI) e Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) (Kumar, 2017; Silva et al., 2019). Gli analizzatori di massa comunemente impiegati comprendono quadrupolo, trappola ionica, tempo di volo (TOF) e sistemi ibridi come Q-TOF. La MS è spesso accoppiata con tecniche cromatografiche, come la gascromatografia (GC-MS) o la cromatografia liquida (LC-MS), per migliorare la separazione e l'identificazione dei metaboliti presenti in matrici vegetali complesse. Questo approccio consente non solo di determinare il peso molecolare, ma anche di ottenere informazioni strutturali tramite frammentazione controllata (MS/MS). Grazie a queste caratteristiche, la spettrometria di massa è uno strumento fondamentale per la profilazione metabolomica, la scoperta di nuovi composti bioattivi e la conferma strutturale di molecole isolate da piante medicinali (Altemimi et al., 2017).

1.7. Metabolomica

La metabolomica, mira a fornire un'analisi completa e accurata del metaboloma, definito come l'insieme di metaboliti prodotti o presenti in un sistema biologico (Klassen et al., 2017).

Questa disciplina è complementare ad altre scienze quali genomica, trascrittomica e proteomica, le quali studiano l'insieme completo di molecole biologiche (come geni, RNA, proteine, metaboliti) all'interno di un sistema biologico, offrendo una visione olistica ed accurata di tutti i processi cellulari (Heyman & Dubery, 2016; Siddaiah et al., 2021). Esistono due principali approcci per l'acquisizione dei dati metabolomici: l'analisi mirata (targeted) e quella non mirata (untargeted). Entrambe condividono fasi simili di raccolta dei campioni, preparazione e condizioni cromatografiche (fasi stazionarie e mobili). Tuttavia, l'analisi mirata si concentra principalmente su pochi metaboliti appartenenti a una o più vie metaboliche specifiche, mentre l'analisi non mirata cerca di esaminare l'intero metaboloma di un organismo (Waris et al., 2022). Le analisi metabolomiche non mirate sono ampiamente applicate alle piante medicinali, consentendo l'analisi dei metaboliti presenti in tracce, fino alla scala dei femtogrammi. Tuttavia, a causa della loro diversità chimica, il gruppo di

metaboliti che può essere effettivamente analizzato può variare in modo significativo in funzione, sia dello strumento analitico utilizzato, sia dei parametri metodologici e delle procedure di preparazione del campione stesso. L'analisi metabolomica mirata su larga scala o basata su vie metaboliche specifiche, può eliminare molti degli svantaggi dell'analisi non mirata, ma riesce a rappresentare solo una minima frazione del metaboloma vegetale. Inoltre, i parametri metodologici e la preparazione del campione devono essere ottimizzati per i metaboliti di interesse. Nonostante la natura chimica dei metaboliti sia estremamente diversificata e, ad oggi, risulti impossibile analizzarli tutti con un'unica metodologia, la spettrometria di massa (MS) è la piattaforma analitica dominante nell'analisi metabolomica, grazie alla sua elevata sensibilità e accuratezza e la possibilità di integrazione con sistemi cromatografici come LC-MS, GC-MS e CE-MS (elettroforesi capillare accoppiata a MS) consentendo di analizzare campioni estremamente complessi (Waris et al., 2022). In figura 21 vengono rappresentate le tecniche analitiche utilizzate in relazione ai metaboliti da analizzare.

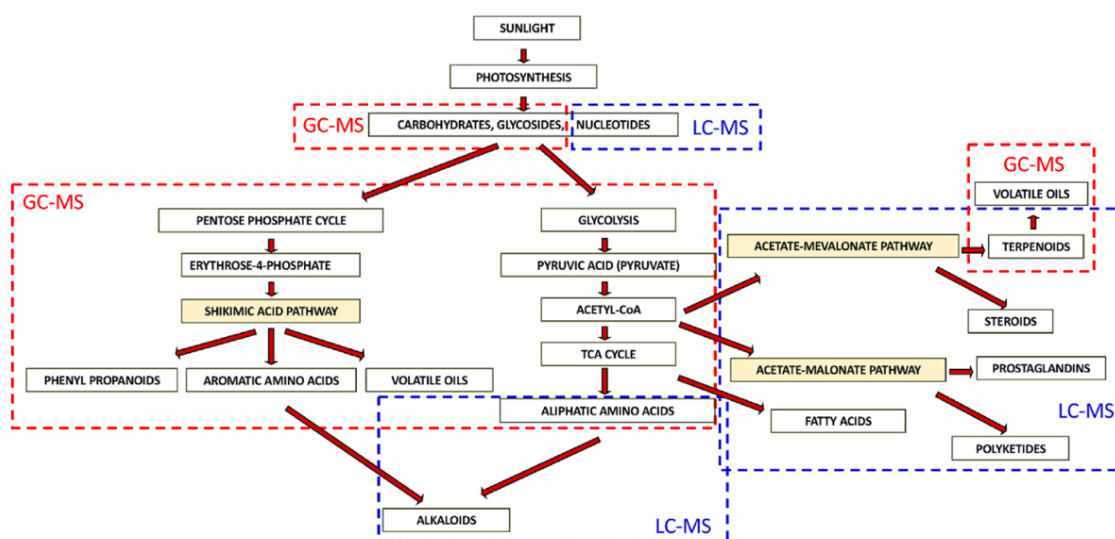


Figura 21 - metodi analitici principali utilizzati per l'analisi dei metaboliti (Waris et al., 2022).

I metabolomi delle piante medicinali rappresentano una risorsa preziosa per lo sviluppo di nuovi fitoterapici, pertanto, gli studi di metabolomica applicati alle piante medicinali (Figura 22) sono di fondamentale importanza per migliorare le strategie di selezione varietale, identificare rapidamente nuovi composti attivi, determinare il periodo vegetativo “tempo balsamico” migliore per i metaboliti di interesse, valutare la correlazione tra attività biologica e livelli metabolici.

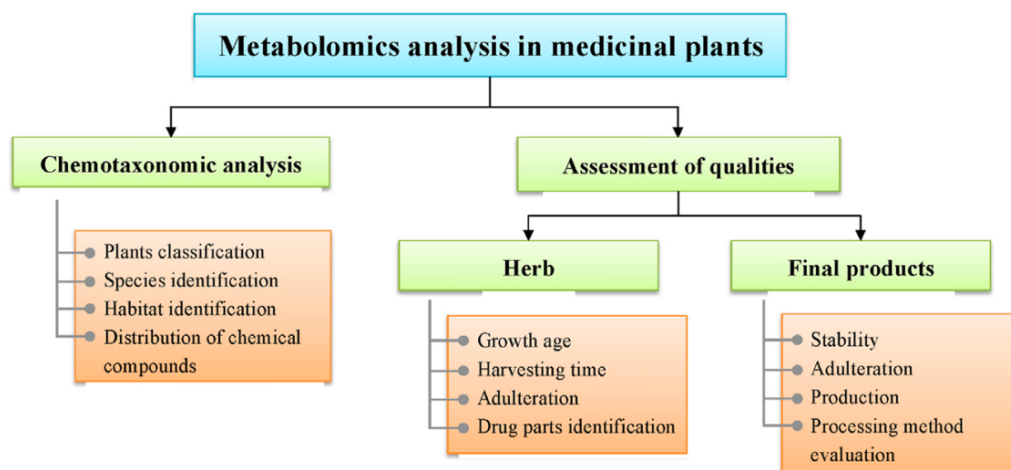


Figura 22 - Applicazione delle analisi metabolomiche nelle piante medicinali (Waris et al., 2022).

1.8. Chemiotassonomia

La chemiotassonomia, o sistematica biochimica, mira a classificare gli organismi viventi analizzando le differenze e le somiglianze nelle loro composizioni biochimiche (Hao et al., 2015). Nel Regno vegetale, questa disciplina risulta essenziale per risolvere questioni tassonomiche che non possono essere chiarite attraverso la sola analisi morfologica.

Il concetto di biodiversità a livello molecolare, si riferisce alla varietà di composti originati dal metabolismo secondario. Tali molecole, non solo conferiscono caratteristiche uniche a ciascuna specie, ma ne riflettono anche le relazioni evolutive e i legami interspecifici e intraspecifici.

La sistematica biochimica si fonda sul presupposto che specie con percorsi evolutivi condivisi, appartenenti alle stesse famiglie e agli stessi generi, sviluppino percorsi biochimici comparabili producendo metaboliti chimici simili (Liu et al., 2017). Di conseguenza, l'analisi dei metaboliti secondari non solo aiuta a chiarire le affinità tra gruppi tassonomici, ma a fornire anche un'ulteriore dimensione per identificare e classificare le specie e per avere una comprensione più profonda delle loro relazioni. Inoltre, specie introdotte in ambienti diversi da quelli di origine, proprio in relazione alle nuove pressioni biotiche e abiotiche cui vengono sottoposte, possono produrre metaboliti secondari nuovi, la cui analisi risulta fondamentale, sia per chiarire le dinamiche di crescita e adattamento dei taxa, sia per la possibilità di scoprire nuove risorse naturali. Analogamente, l'analisi dei metaboliti secondari di taxa endemici o rari non ancora indagati, può essere di straordinaria importanza per l'identificazione di molecole potenzialmente uniche con innumerevoli risvolti applicativi.

2. SCOPO DEL LAVORO

La ricerca condotta in questo lavoro di tesi è incentrata sull'analisi dei metaboliti secondari della flora siciliana con particolare riferimento ai taxa endemici o rari.

La scelta di porre l'attenzione sulle piante autoctone della Sicilia è stata presa non solo in relazione alla sua posizione geografica, che ne fa un autentico crocevia delle flore di tre continenti, ma anche per l'unicità di microclimi e substrati geologici in essa presenti, che la rendono uno straordinario hotspot di biodiversità vegetale. Inoltre, le pressioni ambientali locali e i processi di isolamento e differenziazione hanno portato alla formazione di nuove specie e sottospecie, le quali rappresentano una potenziale fonte di metaboliti unici, che potrebbero avere un significativo interesse per applicazioni in diversi settori.

Per tale ragione, dopo un accurato lavoro di screening bibliografico, lo studio si è focalizzato sulle specie appartenenti ad alcune delle principali famiglie botaniche presenti in questa regione, Asteraceae, Apiaceae, Fabaceae, note per la vastità di taxa e la straordinaria gamma di composti bioattivi.

Un focus specifico è stato riservato all'analisi dei composti volatili, in particolare gli oli essenziali che, oltre a contribuire a una revisione della classificazione tassonomica, sono stati valutati per il loro potenziale biologico e applicativo, in relazione alle attività antitumorali, antimicrobiche, antiossidanti e insetticide che sono state riscontrate.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo capitolo viene presentato il lavoro sperimentale condotto per la caratterizzazione chimica e biologica dei vari metaboliti. La trattazione, organizzata in famiglie e generi di appartenenza, è suddivisa in due parti, con un'attenzione specifica rivolta ai taxa che possiedono composti dotati di proprietà biologiche rilevanti e alle loro possibili applicazioni. La prima parte della trattazione, è dedicata alle analisi dei metaboliti secondari (composti volatili e non volatili) delle specie campionate, per le quali è stato effettuato anche un confronto dettagliato con i taxa affini presenti in letteratura e le relative considerazioni chemiotassonomiche; la seconda parte, invece, riguarda le analisi metabolomiche realizzate su alcune specie endemiche siciliane, svolte presso il laboratorio di Biologia vegetale e Metabolomica, del dipartimento di biotecnologie, dell'Università degli Studi di Verona. Di seguito l'elenco delle specie oggetto di indagine durante l'attività di dottorato, divise per famiglie:

- **Apiaceae:** *Cachys pungens* Jan ex Guss., *Thapsia garganica* L. subsp. *messanensis* (Guss.) Brullo, Guglielmo, Pasta, Pavone & Salmeri;
- **Arecaceae:** *Chamaerops humilis* L.;
- **Asteraceae:** *Artemisia variabilis* (Ten.) Greuter, *Calendula suffruticosa* subsp. *fulgida* (Raf.) Guadagno, *Centaurea tauromenitana* Guss., *Centaurea erycina* Raimondo & Bancheva, *Echinops spinosissimus* Turra subsp. *spinosissimus*, *Jacobaea delphiniifolia* (Vahl) Pelser & Veldkamp, *Pulicaria odora* (L.) Rchb.;
- **Boraginaceae:** *Onosma echioides* L. subsp. *canescens* (C.Presl) Peruzzi & N.G.Passal.;
- **Capparaceae:** *Capparis spinosa* L., *Capparis orientalis* Veill.;
- **Ericaceae:** *Erica sicula* Guss. subsp. *sicula*;
- **Fabaceae:** *Astragalus nebrodensis* (Guss.) Strobl, *Cytisus aeolicus* Guss., *Cytisus villosus* Pourr., *Cytisus scoparius* (L.) Link; *Genista cupanii* Guss., *Genista demarcoi* Brullo, Scelsi & Siracusa, *Genista madoniensis* Raimondo;
- **Lamiaceae:** *Sideritis sicula* Ucria;
- **Paeoniaceae:** *Paeonia mascula* (L.) Mill. subsp. *russoi* (Biv.) Cullen & Heywood
- **Rutaceae:** *Citrus reticulata* Blanco 'Mandarino di Ucria', *Citrus reticulata* Blanco 'Tardivo di Ciaculli', *Citrus reticulata* Blanco 'Aurantifolia', *Citrus reticulata* Blanco 'Avana', *Citrus reticulata* Blanco 'Bombajensis'.

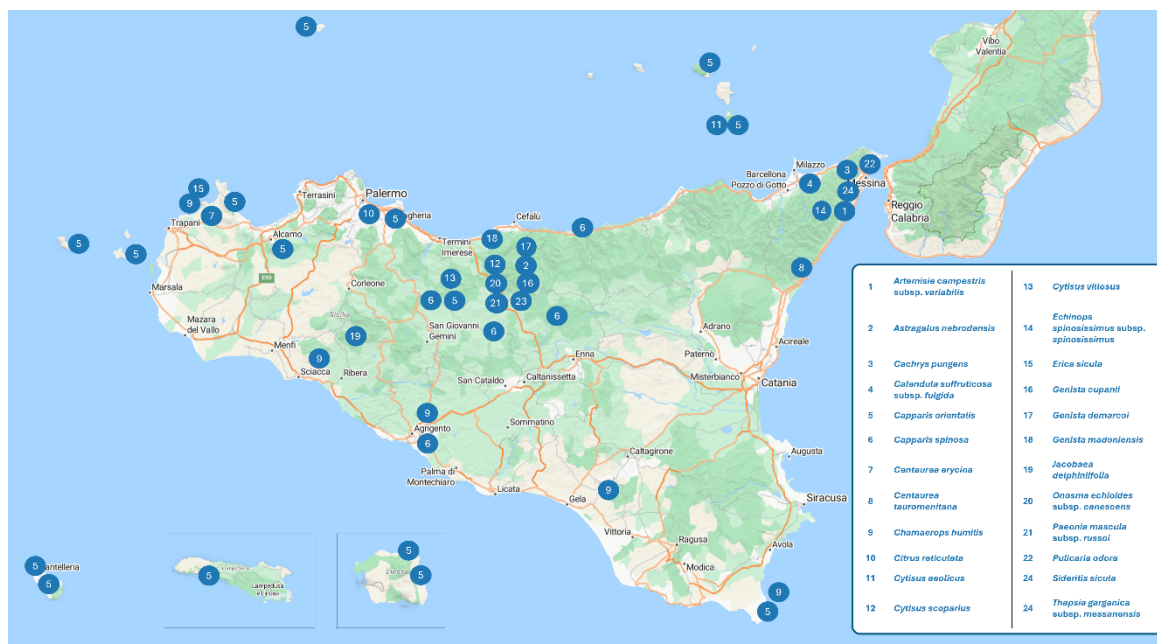


Figura 23 - Siti di campionamento specie oggetto di indagine.

3.1. Analisi dei metaboliti secondari

3.1.1. APIACEAE

3.1.1.1. *Cachrys* L.

Il genere *Cachrys*, descritto inizialmente da Linneo, è un genere monotipico appartenente alla famiglia delle Apiaceae. La storia della sua nomenclatura è piuttosto complessa, poiché è condivisa con altri due generi: *Hippomarathrum* Link non P.G. Gaertn., B. Mey. & Scherb., e *Prangos* Lindl., con delimitazioni vaghe e spesso contraddittorie a seconda degli autori.

Il genere *Cachrys* è distribuito in Nord Africa (ad eccezione dell'Egitto), Europa meridionale, Balcani, Turchia, Iran e Caucaso. Attualmente, secondo WFO (2025), solo sette specie sono accettate come taxa riconosciuti. Fonti storiche, come il “De Materia Medica” di Dioscoride (I sec. d.C.), descrivono l’uso terapeutico di *Cachrys libanotis* L., la quale veniva usata per problemi gastrici, ginecologici, respiratori, muscolari, cutanei e oculari (Staub, 2017). Nel nord del Marocco, invece, le radici fresche di *C. libanotis*, tritate e mescolate con olio, venivano usate per preparare un unguento, applicato con massaggi nel trattamento dei reumatismi (Bellakhdar, 1997; Zahrae Redouan et al., 2020).

Gli estratti delle parti aeree e delle radici delle specie di *Cachrys* hanno dimostrato di contenere diversi metaboliti non volatili come cumarine, flavonoidi, acidi carbossilici e altri metaboliti, la cui presenza e le proprietà biologiche sono state recentemente oggetto di

revisione (Musolino et al., 2023). Sono stati pubblicati diversi studi sulla composizione degli oli essenziali di alcuni taxa, tuttavia, solo un numero limitato di ricerche riguarda la composizione degli oli essenziali delle parti aeree ottenute per idrodistillazione (Başer et al., 2000; Özer et al., 2007; Khalilzadeh et al., 2007; Bouderdara et al., 2011; Matejić et al., 2012; Evergetis et al., 2015; Karakaya et al., 2019; Tahar et al., 2022; Maresca et al., 2023). In Sicilia sono presenti quattro taxa: *Cachrys libanotis* L., *C. sicula* L., *C. cristata* DC., e *C. pungens* Jan ex Guss. (Euro+Med PlantBase, 2025). Per quanto riguarda *Cachrys pungens*, precedenti studi si sono focalizzati sugli estratti non volatili (Marrelli et al., 2023; Araniti et al., 2014), ma non vi erano dati in letteratura sull'olio essenziale.

***Cachrys pungens* Jan ex Guss.**



Figura 24 - *Cachrys pungens*, Monti Peloritani, Messina.

C. pungens è una emicriptofita scaposa, una pianta perenne alta 30–120 cm, con fusto eretto e ramificato, simile a *C. sicula*, ma con foglie meno divise e segmenti filiformi lisci lunghi 30–50 mm (Pignatti, 2017). Fiorisce tra giugno e luglio, producendo un'infiorescenza ad ombrella con un involucro composto da brattee intere, bifide o trifide. La specie ha una distribuzione sud-occidentale mediterranea e cresce prevalentemente in ambienti aridi e incolti, tra 0 e 600 m s.l.m.

Analisi OEs *Cachrys pungens*

L'idrodistillazione delle parti aeree fresche di *C. pungens* ha prodotto un olio essenziale (OE) di colore giallo pallido (**Cp**). In totale, sono stati identificati quarantotto composti nell'olio

di **Cp** che rappresentano il 98,74% dei componenti totali, elencati in tabella 1, classificati in base agli indici di ritenzione su una colonna DB-5MS e suddivisi in cinque classi.

Tabella 1 - Composizione (%) olio essenziale di *Cachrys pungen* (**Cp**).

NO.	Compunds ^a	KI ^b	KI ^c	Area (%)
1	β -Thujene	921	929	0.68
2	α -Pinene	930	930	3.59
3	Camphene	953	953	0.24
4	Sabinene	974	975	12.57
5	β -Pinene	981	981	1.21
6	β -Myrcene	990	991	2.04
7	α -Phellandrene	1005	1005	0.53
8	α -Terpinene	1012	1016	2.16
9	<i>p</i> -Cymene	1024	1026	7.15
10	Sylvestrene	1029	1029	3.26
11	β-cis-Ocimene	1040	1040	13.55
12	β -trans-Ocimene	1048	1050	7.97
13	γ-Terpinene	1062	1062	10.56
14	<i>trans</i> -Menth-2-en-1-ol	1077	1083	0.24
15	Terpinolene	1086	1088	6.48
16	Linalool	1097	1098	0.45
17	<i>p</i> -Mentha-1,3,8-triene	1115	1118	0.11
18	Cosmene	1129	1130	0.05
19	3,4-dimethyl-2,4,6-octatriene	1131	1132	2.51
20	<i>trans-p</i> -Menth-2-en-1-ol	1146	1146	0.16
21	endo-Borneol	1177	1178	0.13
22	Terpinen-4-ol	1184	1184	2.56
23	α -Terpineol	1196	1197	0.43
24	<i>trans</i> -Piperitol	1212	1216	0.10
25	Thymol methyl ether	1225	1235	0.67
26	Isothymol methyl ether	1240	1244	9.00
27	1-Decanol	1272	1276	0.10
28	Bornyl acetate	1284	1185	0.76
29	<i>trans</i> -Pinocarvyl acetate	1293	1297	0.05
30	Carvacrol	1299	1300	0.21
31	δ -Elemene	1330	1339	0.08
32	α -Copaene	1374	1377	0.11
33	β -Bourbonene	1383	1386	0.62
34	β -Cubebene	1385	1387	0.15
35	Benzyl valerate	1393	1396	1.87
36	1,4-Dimethoxy-2-tert-butylbenzene	1408	1408	0.05
37	Caryophyllene	1417	1418	0.35
38	β -Copaene	1427	1427	0.14
39	Alloaromadendrene	1442	1442	0.11
40	β -Himachalene	1474	1477	0.17
41	Germacrene D	1479	1480	1.83
42	Elixene	1492	1492	0.76
43	<i>trans</i> -nerolidol	1555	1558	0.16

44	Spathulenol	1573	1576	0.16
45	Caryophyllene oxide	1580	1583	0.12
46	Isoaromadendrene oxide	1581	1590	0.11
47	τ -Muurolol	1647	1650	0.48
48	β -Eudesmol	1651	1651	1.95
Monoterpene Hydrocarbons				67.51
Oxygenated Monoterpenes				14.76
Sesquiterpene Hydrocarbons				4.32
Oxygenated Sesquiterpenes				2.98
Other				9.17
Total				98.74

^aComponents listed in order of elution on an DB-5MS column; ^b Kovats indices on a DB-5MS apolar column; ^c Kovats indices based on literature (<https://webbook.nist.gov/>).

Cp è risultato ricco di idrocarburi monoterpici (67,1%), con β -cis-ocimene (13,55%), sabinene (12,57%) e γ -terpinene (10,56%) come metaboliti più abbondanti sia della classe che dell'intero OE. Tra i monoterpini ossigenati (14,76%), l'isotimolo metil etere è risultato essere il principale componente (9,00%). Per quanto riguarda i sesquiterpeni (7,30%), solo β -eudesmolo (1,95%) e germacrene D (1,83%) meritano menzione.

Confronto con altre specie presenti in letteratura

In relazione alla composizione degli oli essenziali ottenuti dalle parti aeree di specie di *Cachrys* provenienti da differenti aree geografiche, sono stati pubblicati diversi articoli che riguardano sei taxa differenti.

La tabella 2 riporta le composizioni degli oli essenziali dei taxa già indagati e presenti in letteratura.

Tabella 2 - Principali componenti (>3) dei taxa del genere *Cachrys*.

Taxa	Origin	Parts	Compounds	MH	OM	SH	OS	O	Ref.
<i>C. alpina</i>	Turkey	fr	α -humulene (33.1), p -cymene (9.3), α -phellandrene (9.1), germacrene D (8.2), α -pinene (6.3)	34.2	1.6	55.9	6.0	0.3	Başer et al., 2000
<i>C. boissieri</i>	Turkey	ap	β -caryophyllene (25.6) caryophyllene oxide (9.4), α -pinene (8.8), α -humulene (5.6), germacrene D (5.2), bomyl acetate (4.7), caryophylladienol-II (3.6)	16.7	7.5	44.8	10.1	1.5	Başer et al., 2000

<i>C. cristata</i>	Crete	ap	myrcene (54.2), bicyclogermacrene (15.7), germacrene D (14.8), β -caryophyllene (4.9), β -phellandrene (3.8)	60.8	-	36.0	-	0.7	Evergetis et al., 2015
	Crete	ap	β -myrcene (45.3), 2,4,6-trimethylbenzaldehyde (23.5), <i>allo</i> -ocimene (10.9), α -pinene (7.3), γ -muurolene (3.6), (<i>Z</i>)- β -ocimene (3.4)	67.6		6.0		23.9	Maresca et al., 2023
	Greece	l	(<i>Z</i>)- β -ocimene (44.2), δ -3-carene (8.7), γ -terpinene (6.0), terpinolene (5.2), α -pinene (3.7), sabinene (3.7), myrcene (3.0)	80.7	t	14.1	4.4	t	Koutsaviti et al., 2015
	Greece	s	(<i>Z</i>)- β -ocimene (30.5), <i>p</i> -cymene (10.7), δ -3-carene (8.8), α -pinene (7.2), γ -terpinene (6.9), terpinolene (6.7), β -caryophyllene (4.8), myrcene (3.8), sabinene (3.5), β -vetivone (3.2)	82.2	1.0	11.7	4.9	t	Koutsaviti et al., 2015
	Greece	r	<i>p</i> -tolualdehyde (39.6), (<i>Z</i>)- β -ocimene (15.2), α -phellandrene (11.7), (<i>E</i>) β -ocimene (7.9)	47.4	3.1	1.3	2.4	40.5	Koutsaviti et al., 2015
	Serbia	ap	phytol (13.1), germacrene D (12.9), β -caryophyllene (9.7), β -bourbonene (8.5), caryophyllene oxide (7.3), germacrene-4(15),5,10(14)-trien-1 α -ol (5.6), α -cadinol (3.5), β -bisabolene (3.1)	0	2.5	45.7	32.9	19.0	Matejić et al., 2012
	Serbia	fr	suberosin (19.7), germacrene D (12.3), germacrene B (10.0), octacosane (4.2), β -caryophyllene (4.1), α -cadinol (3.0),	0	0.7	48.3	36.7	14.3	Matejić et al., 2012
	Turkey	fr	hexadecanoic acid (11.6), nonacosane (8.0), germacrene D (6.1), myristicin (4.4), α -pinene (3.4)	13.7	1.1	23.1	14.6	39.1	Özer et al., 2007
<i>C. libanotis</i>	Algeria	ap	germacrene-D (18.0), γ -terpinene (6.4), <i>p</i> -cymene (5.5), caryophyllene oxide (5.1), limonene (5.1), spathulenol (4.1), β -pinene (4.0), α -copaene (4.0), neophytadiene (3.8), myrvene (3.2), sabinene (3.1)	28.5	3.4	34.5	10.9	3.8	Bouderdara et al., 2011

<i>C. microcarpos</i>	Turkey	ap	β -caryophyllene (31.4), caryophyllene oxide (23.1), fenchyl alcohol (9.1), α -humulene (4.9), β -phellandrene (4.6), germacrene D (4.2), α -pinene (3.0), caryophyllenol-II (3.0)	19.4	9.1	41.7	28.5	-	Karakaya et al., 2019
	Turkey	ap	bornyl acetate (19.9), caryophyllene oxide (7.7), β -caryophyllene (6.3), <i>trans</i> -verbenol (5.5), pinocarvone (4.2), β -elemene (3.6), germacrene D (3.4)	3.2	50.2	21.2	10.3	-	Özer et al., 2007
	Iran	ap	α -pinene (15.9), β -caryophyllene (15.7), β -phellandrene (7.8), germacrene-D (6.8), bornyl acetate (5.6), zingiberene (5.3), sabinene (4.8), β -sesquiphellandrene (4.1), α -humulene (3.2)	42.0	8.4	39.2	4.2	1.4	Khalilzadh et al., 2007
	Iran	l	β -caryophyllene (26.4), γ -muurolene (19.0%), linalool (6.1), camphene (4.3), zingiberene (4.1), β -bourbonene (3.9), thymol (3.6), geraniol (3.2), β -sesquiphellandrene (3.1)	14.1	19.0	64.9	0.8	-	Sefidkon & Shaabani, 2003
	Iran	fl	γ -muurolene (19.2%), β -caryophyllene (18.5), thymol (6.9), camphene (6.4), linalool (5.9), bornyl acetate (5.4), α -copaene (3.3), β -bourbonene (3.3), β -pinene (3.1)	14.2	18.9	54.4	2.0	-	Sefidkon & Shaabani, 2003
<i>C. sicula</i>	Algeria	ap	β -pinene (17.9), sabinene (17.8), myrcene (12), α -pinene (11.4), germacrene D (9.3), β -caryophyllene (4.0), 4-terpineol (3.8)	74.8	6.4	15.9	1.5	-	Tahar et al., 2022
	Spain	fl	γ -terpinene (17.5–27.2), <i>p</i> -cymene (21.0–24.0), myrcene (6.0–17.7), α -pinene (3.9–17.5), (<i>Z</i>)- β -ocimene (6.2–12.9), <i>trans</i> -limonene oxide (0.4–9.7), sabinene (3.1–3.9), limonene (<i>t</i> -3.9), tricyclene (0.7–3.1)	91.4–80.9	10.9–1.7	4.0–2.4	0.8–0.5	3.1–0.8	Pala-Paul et al., 2002

		<i>α</i> -pinene (19.1–21.8), <i>γ</i> -terpinene (1.8–21.6), myrcene (15.0–18.8), (<i>E</i>)- <i>β</i> -ocimene (1.8–17.2), sabinene (4.0–13.1), <i>p</i> -cymene (7.3–7.5), (<i>Z</i>)- <i>β</i> -ocimene (2.7–7.0), <i>α</i> -thujene (5.9–6.7), terpinen-4-ol (0.6–5.6), <i>p</i> -mentha-1,5-dien-8-ol (0.2–5.3)	91.8-91.3	7.7-7.6	0.7-0.3	-	3.1-0.7	Pala-Paul et al., 2002
Spain	fr							
		<i>p</i> -cymene (17.8–36.7), myrcene (6.1–18.8), sabinene (4.4–18.5), <i>α</i> -pinene (8.1–16.3), <i>γ</i> -terpinene (6.2–15.7), (<i>Z</i>)- <i>β</i> -ocimene (3.8–10.5)	95.2-87.7	4.0-2.7	3.1-0.4	0.3-0.1	5.3-0.7	Pala-Paul et al., 2002
Spain	s+l							
		sabinene (10.3–21.3), <i>γ</i> -terpinene (18.0–19.6), myrcene (15.2–17.9), <i>p</i> -cymene (12.2–15.7), <i>α</i> -pinene (12.9–15.5), (<i>Z</i>)- <i>β</i> -ocimene (3.2–8.6), <i>α</i> -thujene (3.7–4.7), limonene (2.5–3.4)	95.6-94.5	3.8-2.5	0.9-05	-	1.1-0.6	Pala-Paul et al., 2002
Spain	um							

MH = Monoterpene Hydrocarbons; **OM** = Oxygenated Monoterpenes; **SH** = Sesquiterpene Hydrocarbons; **OS** = Oxygenated Sesquiterpenes; **O** = others. p = parts of the plant; ap = aerial parts; fl = flowers; fr = fruits; l = leaves; r = roots; s = stems; um = umbels.

Gli oli essenziali, ottenuti tramite idrodistillazione, hanno mostrato profili piuttosto differenti. Entrambe le accessioni di *C. sicula*, provenienti da Algeria e Spagna, hanno mostrato un'alta concentrazione di idrocarburi monoterpenici (95,6%-74,8%), simili a **Cp**. I principali costituenti delle piante algerine sono gli isomeri del pinene (29,3%), sabinene (17,8%) e mircene (12,0%) (Tahar et al., 2022), mentre le piante spagnole si sono dimostrate ricche di *γ*-terpinene, *p*-cimene, sabinene e *α*-pinene (Palá-Paúl et al., 2002). Invece, gli oli essenziali di *C. microcarpus* proveniente dalla Turchia (Özer et al., 2007; Karakaya et al., 2019) e Iran (Sefidkon & Shaabani, 2003; Khalilzadeh et al., 2007) sono caratterizzati da elevate quantità di sesquiterpeni, con trans-*β*-cariofillene tra i principali costituenti. Quest'ultimo (25,6%) insieme all'ossido di cariofillene (9,4%) sono emersi come i principali metaboliti dell'OE di *C. boissieri* raccolto in Turchia (Başer et al., 2000). I risultati sulla composizione degli oli essenziali di *C. cristata* provenienti da Grecia, Serbia, Turchia e Creta hanno mostrato dati particolari. Infatti, le accessioni cretesi si sono rivelate particolarmente ricche di *β*-mircene (54,2-45,3%) come **Cp**, ma praticamente privi di terpenoidi ossigenati (Evergetis et al., 2015; Maresca et al., 2023). L'OE delle piante raccolte in Grecia ha mostrato una ricchezza in idrocarburi monoterpenici (oltre l'80%) (Koutsaviti et al., 2015), a discapito però di un contenuto di *β*-mircene piuttosto basso (3,0%), con *β*-

cis-ocimene (44,2%) e δ -3-carene (8,7%) come costituenti principali. Un profilo completamente diverso è stato riportato per l'olio dell'accessione serba di *C. cristata* (Matejić et al., 2012), totalmente privo di idrocarburi monoterpenici e ricco di sesquiterpeni (78,6%).

Conclusioni e prospettive future

In conclusione, dal confronto con la letteratura, è stato possibile trovare delle similitudini tra **Cp** e gli oli essenziali ottenuti da diverse specie del genere *Cachrys*, sebbene siano emerse alcune differenze nei profili chimici. Queste somiglianze suggeriscono la possibilità di un percorso evolutivo comune tra queste specie, probabilmente influenzato da fattori ambientali e geografici specifici delle regioni di crescita, che hanno contribuito a modellare le caratteristiche chimiche distintive di ciascun olio essenziale.

Inoltre, dall'analisi dei dati, si evince come tali taxa, potrebbero essere suddivisi in due gruppi principali, il primo gruppo, caratterizzato dalla prevalenza degli idrocarburi sesquiterpenici, mentre il secondo, dominato dagli idrocarburi monoterpenici. Tra questi ultimi, i più simili a **Cp** risultano essere gli oli essenziali di *C. sicula* provenienti dalla Spagna e dall'Algeria.

Ulteriori studi filogenetici e biogeografici potrebbero approfondire la comprensione delle relazioni evolutive tra queste specie e chiarire come queste differenze chimiche si siano sviluppate nel tempo.

3.1.1.2. *Thapsia* L.

Il genere *Thapsia*, appartenente alla tribù delle Laserpitiae all'interno della famiglia delle Apiaceae, comprende quattordici specie secondo le più recenti ricerche filogenetiche (Weitzel et al., 2014). Queste specie sono principalmente distribuite nella regione mediterranea, nel Nord Africa e nella penisola iberica. Il nome *Thapsia* sembra derivare da “Thapsos”, un antico villaggio siciliano che gli antichi greci consideravano il luogo di origine della pianta. *T. garganica* è una specie distribuita nella regione mediterranea, in Nord Africa, nell'Europa meridionale (Grecia, Baleari, Italia, Sicilia, Sardegna) e in Turchia (Euro+Med PlantBase, 2025). L'utilizzo della resina estratta dalle radici di *T. garganica* L. risale a tempi antichi. Le sue proprietà curative contro malattie respiratorie, catarro e dolori reumatici sono state descritte da autori come Teofrasto (372-287 a.C.), Dioscoride (circa 50 d.C.) e Plinio il Vecchio (24-79 d.C.), e successivamente anche nella medicina araba ed europea (Casiglia et al., 2016). Oggi, questa specie è largamente impiegata nella medicina tradizionale del Nord Africa. In Algeria, le radici di *T. garganica*, conosciute localmente

come “*Deries, Adarys, Bounnafaa*”, sono utilizzate esternamente per trattare infiammazioni articolari, irritazioni cutanee ed eczema (Bouasla & Bouasla, 2017). L'infusione della pianta viene utilizzata anche per problemi respiratori (Hadj-Said & Bouazza, 2023), dolori reumatici (Miara et al., 2019) e per curare infezioni della vescica e infiammazioni renali (Taïbi et al., 2021). In Marocco, l'infuso della radice è impiegato per trattare tumori al seno, alla prostata e al fegato (Amrati et al., 2021), un uso simile è stato registrato anche in Algeria (Taïbi et al., 2020). Diversi composti biologicamente attivi, come i sesquiterpenoidi, sono stati identificati negli estratti non volatili di *T. garganica* (Drew et al., 2009; Andersen et al., 2015). Inoltre, in campioni provenienti dall'Algeria sono stati trovati flavonoidi con proprietà antiossidanti (Chibani et al., 2014); in esemplari raccolti in Spagna è stata rilevata la presenza di fenilpropanoidi aventi proprietà citotossiche (Liu et al., 2006) e le radici di popolazioni della Libia sono risultate particolarmente ricche di cumarine (Larsen & Sandberg, 1970).

Numerosi studi hanno analizzato la composizione dell'olio essenziale estratto da diverse parti di *T. garganica*, tra cui radici, frutti, fiori, fusti, foglie e semi (Avato, 1991; Avato & Rosito, 2002; Ladjel et al., 2011; Drew et al., 2012; Evergetis & Haroutounian, 2014; Hassen et al., 2015; Casiglia et al., 2016; Hachem et al., 2017; Khemis et al., 2023). Tuttavia, nessuno di questi studi ha preso in esame la sottospecie *T. garganica* subsp. *messanensis*, una pianta molto rara, endemica della Sicilia, presente solo in una zona piuttosto limitata della Sicilia nord-orientale (Brullo et al., 2008).

***Thapsia garganica* subsp. *messanensis* (Guss.) Brullo, Guglielmo, Pasta, Pavone and Salmeri**



Figura 25 - *Thapsia garganica* subsp. *messanensis*, Monti Peloritani, Messina.

T. garganica subsp. *messanensis* è una emicriptofita scaposa, simile a *T. garganica*, dalla quale si differenzia unicamente per gli scapi fiorali che possono raggiungere i 150 cm di altezza e, soprattutto, per la presenza di una vistosa pelosità sul picciolo e sulla pagina superiore delle foglie (Pignatti, 2017).

Analisi OEs *Thapsia garganica* subsp. *messanensis*

L'idrodistillazione delle parti aeree di *T. garganica* subsp. *messanensis* ha prodotto un olio essenziale di colore blu (**Tgm**). Complessivamente, sono stati identificati quarantacinque composti, che rappresentano il 99,0% del totale dei componenti. Tali composti, elencati nella tabella 3 in base agli indici di ritenzione su una colonna DB-5MS, sono stati classificati in sei categorie principali sulla base delle loro strutture chimiche.

Tabella 3 - Composizione OE *Thapsia garganica* L. subsp. *messanensis* (**Tgm**).

NO.	Compounds ^a	KI ^b	KI ^c	Area (%)
1	Octane	806	800	1.2
2	1.6-Dimethylhepta-1.3.5-triene	859	837	1.3
3	2-Hexenal	867	854	1.6
4	Nonane	897	900	1.8
5	β -Thujene	923	929	0.8
6	α -Pinene	931	938	3.0
7	3-Methyl nonane	973	962	7.0
8	β -Pinene	976	980	1.7
9	β -Myrcene	988	988	0.9
10	Decane	998	1000	0.6
11	<i>p</i> -Cymene	1024	1023	0.6
12	Limonene	1029	1031	1.9
13	<i>cis</i> - β -Ocimene	1038	1040	0.5
14	<i>trans</i> - β -Ocimene	1048	1052	0.3
15	γ -Terpinene	1060	1062	0.5
16	2-Methyl decane	1066	1072	0.9
17	Terpinolene	1086	1088	0.3
18	Undecane	1102	1100	4.6
19	Nonanal	1109	1104	3.7
20	3-Methyl undecane	1172	1171	1.0
21	Butyl hexanoate	1192	1187	0.4
22	Dodecane	1199	1200	0.6
23	Methyl citronellate	1259	1261	3.3
24	Butyl heptanoate	1263	1271	4.9
25	2-Undecanone	1291	1291	0.3
26	Methyl geraniate	1319	1323	2.0
27	α -Cubebene	1343	1339	0.2
28	α -Longipinene	1346	1330	0.4
29	Cyclosativene	1365	1357	0.2

30	α -Copaene	1372	1372	2.3
31	β -Bourbonene	1379	1375	1.1
32	β -Cubebene	1383	1396	0.7
33	β -Caryophyllene	1413	1417	1.2
34	β -Elemene	1424	1434	0.5
35	Humulene	1450	1454	0.6
36	Germacrene D	1475	1472	2.8
37	β -Selinene	1482	1484	0.8
38	γ -Elemene	1490	1486	4.
39	α -Bulnesene	1506	1509	1.2
40	δ -Cadinene	1512	1515	3.4
41	1,4-Dimethyl azulene	1551	1555	17.0
42	Benzyl heptanoate	1611	1620	0.9
43	τ -Cadinol	1636	1639	2.2
44	<i>cis</i> - α -Santalol	1648	1658	3.5
45	Chamazulene	1723	1722	10.1
Monoterpene Hydrocarbons				10.5
Sesquiterpene Hydrocarbons				46.7
Oxygenated sesquiterpenes				5.7
Carbonylic compounds				17.1
Hydrocarbons				17.7
Other				1.3
Total				99.0

^aComponents listed in order of elution on an DB-5MS column; ^bKovats indices on a DB 5MS apolar column;

^cKovats indices based on literature (<https://webbook.nist.gov/>).

Tgm si distingue per l'elevato contenuto di sesquiterpenoidi (52,4%), con gli idrocarburi sesquiterpenici che costituiscono la classe principale (46,7%). Tra questi, i composti più abbondanti sono risultati essere il 1,4-dimetilazulene (17,0%) e il camazulene (10,1%), i due metaboliti principali dell'olio.

Sono stati rilevati anche altri sesquiterpeni, tra cui γ - elemene (4,3%) e δ -cadinene (3,4%), in quantità considerevoli. Anche gli idrocarburi risultano ben rappresentati (17,7%), con il 3-metilnonano (7,0%) e l'undecano (4,6%) come principali costituenti. Tra i composti carbonilici (17,1%), i più rilevanti sono stati il butil eptanoato (4,9%) e il nonanale (3,7%).

Confronto con altre specie presenti in letteratura

Il confronto tra la composizione dell'olio essenziale di **Tgm** e quella dell'OE della popolazione siciliana di *T. garganica* (Casiglia et al., 2016), nonché con altre popolazioni di *T. garganica* riportate in letteratura (Tabella 4), ha evidenziato diversi aspetti interessanti.

Tabella 4 - Composizione oli essenziali *Thapsia garganica* riportati in letteratura

Parts	Origin	Compounds	Ref.
roots ^a	France	δ -cadinene (16.7%), β -myrcene (2.9%), δ -guaiene (2.3%), 2-nonenal (2.2%), β -citral (2.2%), β -elemene (2.1%)	Drew et al., 2012
roots ^b	France	δ -cadinene (34.8%), elemol (25.2%), 2-ethylhexanol (4.9%), heptanal (4.1%), δ -guaiene (3.1%), β -myrcene (2.8%)	
fruits ^b	France	acetophenone (22.1%), geranyl acetate (7.9%), sulcatone (3.7%) heptanal (3.7%), hexanol (3.1%)	
flowers ^b	France	2-ethylhexanol (18.3%), β -myrcene (10.8%), geranyl acetate (10.1%), β -citral (6.1%), 1-octanol (4.8%), nonal (4.2%), α -terpinene (3.5%), 2-hexenal (3.5%), sulcatone (3.0%)	
roots ^c	Italy	elemicin (53.7–73.0%), latifolone (19.6–32.7%), ferulic acid derivatives (2.6–6.6%), myristicin (1.3–3.2%)	Avato & Rosito, 2002
flowers ^c	Algeria	<i>p</i> -vinylguaiacol (62.3%), linalool (7.2%), 1,4-dimethylazulene (6.6%), limonene (5.3%)	Ladjel et al., 2011
leaves ^c	Algeria	<i>p</i> -vinylguaiacol (61.6%), linalool (6.5%), 1,4-dimethylazulene (6.3%), limonene (5.1%)	
stems ^c	Algeria	<i>p</i> -vinylguaiacol (59.0%), 1,4-dimethylazulene (6.2%), linalool (6.1%), limonene (4.9%)	
roots bark ^c	Algeria	myristicin (15.1%), β -thujone (14.9%), elemicin (13.1%), linalool (7.7%), tetradecanoic acid (5.2%), benzyl salicilate (5.2%), acetic acid (3.7%), <i>cis</i> -linalool oxide (3.7%), α -terpineol (3.3%), geraniol (2.6%), methyl 3-hydroxybutanoate (2.3%), <i>trans</i> -linalool oxide (2.0%),	Hachem et al., 2017
flowers ^c	Sicily, Italy	chamazulene (58.3%), humulene oxide II (9.0%), tricosane (8.2%), pentacosane (8.2%), pentacosene-1 (7.5%), 1,4-dimethylazulene (4.7%), curzerene (2.3%)	Casiglia et al., 2016
leaves ^c	Sicily, Italy	chamazulene (49.2%), 1,4-dimethylazulene (18.5%), (<i>E</i>)-phytol (6.3%), neophytadiene (5.1%), pentacosane (4.9%), furanoeremophil-1-one (3.9%)	
flowers ^c	Italy	<i>p</i> -vinylguaiacol (48.0%), coumarin (12.7%), linalool (11.6%), 1,4-dimethylazulene (7.0%), phenylacetaldehyde (4.8%), geraniol (3.1%), α -terpineol (3.1%)	Avato, 1991
fruits ^c	Italy	<i>p</i> -vinylguaiacol (61.3%), linalool (8.6%), 1,4-dimethylazulene (6.3%), geraniol (4.2%), 7-acetyl-1,4-dimethylazulene (4.0%)	
aerial parts ^c	Greece	tricosane (17.9%), <i>n</i> -heneicosane (17.4%), α -pinene (14.5%), sabinene (14.2%), pentadecane (12.5%), δ -3-carene (5.8%)	Evergetis & Haroutounin, 2014

roots ^c	Tunisia (Morgane)	bicyclogermacrene (21.6%), (<i>E</i>)-phytol (4.5%), hexadecanoic acid (4.0%), geranial (3.8%), pentadecanal (3.7%), borneol (3.1%)	Hassen et al., 2015
flowers ^c	Tunisia (Morgane)	bicyclogermacrene (27.1%), linalool (9.1%), geranial (6.7%), (<i>E</i>)-phytol (4.2%), hexadecanoic acid (3.8%), longifolene (3.5%), <i>trans</i> -sabinene hydrate (3.3%)	
flowers ^c	Tunisia (Oued Rmal)	bicyclogermacrene (27.1%), tricosane (22.9%), α - kaurane (13.2%), linalool (5.2%), geranial (4.1%), hexadecanoic acid (3.4%)	
flowers ^c	Tunisia (Utique)	epicubenol (15.7%), β -sesquiphellandrene (12.1%), cadina-1,4-diene (6.6%), α -cadinol (3.9%), α -cedrol (3.6%), epicedrol (3.6%), β -elemene (3.3%),	
flowers ^c	Tunisia (Ghar El Mehl)	bicyclogermacrene (24.1%), tricosane (7.4%), hexadecanoic acid (6.4%), geranial (6.2%)	
leaves ^c	Tunisia (Morgane)	bicyclogermacrene (30.8%), linalool (10.9%), hexadecanoic acid (5.8%), (<i>E</i>)-phytol (5.2%), tetradecanol (3.3%), geranial (3.1%),	
stems ^c	Tunisia (Morgane)	bicyclogermacrene (35.1%), isoeugenol (16.6%), geranial (14.8%), tricosane (8.2%), (<i>E</i>)-phytol (3.5%)	
seeds ^c	Tunisia	1,4-dimethylazulene (51.3%), methyl palmitate (8.2%), methyl linoleate (6.2%), costol (5.1%), linolenic acid (4.8%), ethyl hexadecanoate (4.5%), chamazulene (4.0%), ethyl oleate (2.7%), butyl hexadecanoate (2.0%)	Khemis et al., 2023

^aSteam distillation; ^bSPME; ^cHydrodistillation

Il 1,4-dimetilazulene, principale costituente di **Tgm**, è stato rilevato in quantità moderate (7,0%-6,1%) nelle parti aeree di *T. garganica* raccolte in Algeria (Ladjet et al., 2011) e in Italia (Avato, 1991), entrambe caratterizzate da un'elevata presenza di p-vinilguaiacolo. Quantità maggiori di questo composto sono state invece trovate nei semi di piante raccolte in Tunisia (51,3%) (Khemis et al., 2023) e nelle foglie della popolazione siciliana (18,5%) (Casiglia et al., 2016). Il camazulene, secondo metabolita più abbondante in **Tgm** (10,1%), è stato identificato come principale costituente negli oli essenziali estratti dai fiori e dalle foglie della popolazione siciliana di *T. garganica* (58,3% e 49,2%, rispettivamente) (Casiglia et al., 2016), mentre quantità moderate sono state rilevate nei semi (4,0%) (Khemis et al., 2023) e nelle parti aeree (0,3%) di *T. garganica* raccolte in Tunisia (Hassen et al., 2015), caratterizzate anche da un'elevata quantità di bicyclogermacrene.

Altri taxa di *Thapsia*, come *T. maxima* Mill. (Avato et al., 1992; Avato & Smitt, 2000), *T. minor* Hoffgg. e Link (Gonçalves et al., 2012), e *T. villosa* L. (Avato et al., 1996a; 1996b; Avato & Smitt, 2000; Rufino et al., 2015), non hanno mostrato una presenza significativa di derivati dell'azulene. Il 1,4-dimetilazulene è stato chiaramente identificato come un artefatto formatosi durante il processo di distillazione, derivante dal guaianolide slovanolide, un metabolita isolato da *T. garganica* (Smitt et al., 1986). Anche il camazulene è considerato un artefatto, formatosi

attraverso reazioni idrolitiche e di eliminazione a partire da lattoni guaiani proazulenici come matricina, artabsina, epimaticicina e analoghi. Tale composto si forma durante il processo di distillazione ed è responsabile del caratteristico colore blu dell'olio distillato (Appendino & Gariboldi, 1982; Ramadan et al., 2006).

Conclusioni e prospettive future

Nonostante *T. garganica* subsp. *messanensis* sia una pianta piuttosto rara, potrebbe essere di grande interesse in futuro approfondire lo studio degli estratti non volatili, al fine di identificare i sesquiterpeni proazulenici presenti in natura e i diversi sesquiterpeni noti in letteratura per la loro peculiarità e il loro ampio spettro di attività biologiche.

3.1.2. ARECACEAE

3.1.2.1. *Chamaerops* L.

***Chamaerops humilis* L.**

Il genere *Chamaerops* è monospecifico, comprendendo un unico taxon, *Chamaerops humilis*. Questa specie è originaria della regione mediterranea occidentale, comprendente il Nord Africa (Marocco, Algeria, Tunisia e Libia) e l'Europa meridionale (Portogallo, Spagna e Italia, in particolare la Sicilia occidentale e la Sardegna) (Herrera et al., 1989; Hasnaoui et al., 2011; AAhmed et al., 2015; POWO, 2025). Questa pianta è conosciuta nel bacino del Mediterraneo con diversi nomi locali: in Nord Africa è chiamata “Doum”, in Italia “palma nana” o “palma di San Pietro”, mentre in Sicilia è nota come “scupazzu”.

C. humilis è una delle poche palme che crescono spontaneamente in Europa ed è nota per la sua capacità di adattarsi a condizioni climatiche aride e siccitose (Wickens 1998; García-Castaño et al., 2014). Si tratta di una pianta a crescita lenta che tende a formare cespugli con foglie a ventaglio disposte radialmente e tronchi corti e ramificati. Le foglie di questa specie possono raggiungere fino a 1 m di lunghezza e sono tradizionalmente utilizzate dalle popolazioni rurali per la produzione di materiali da costruzione e manufatti artigianali (Dufaÿ et al., 2003; Hasnaoui et al., 2011).

Questo taxon riveste un ruolo cruciale per gli habitat mediterranei, poiché contribuisce al mantenimento della biodiversità crescendo e vegetando negli ambienti di macchia mediterranea su terreni aridi e rocciosi, sia in aree costiere (Médail et al., 2019; Giovino et al., 2014; Kissling et al., 2019). Sebbene la sua struttura morfologica sia di dimensioni ridotte rispetto ad altre palme, la sua marcata resistenza e tolleranza agli stress, nonché la sua adattabilità e capacità di rigenerarsi dopo gli incendi, ne fanno una specie di grande valore

ecologico, fondamentale nel prevenire l'erosione e la desertificazione dei suoli (Giovino et al., 2013; Guzmán et al., 2017; Giovino et al., 2020).

Numerosi studi ne hanno indagato le proprietà fitochimiche, evidenziandone la ricchezza in tannini, flavonoidi, steroli e saponine (Nehdi et al., 2014; Gonçalves et al., 2018; Medjati et al., 2019; Bouhafsoun et al., 2019). In questo lavoro, ci si è concentrati solo su i composti organici volatili (VOCs), i quali costituiscono una classe eterogenea di sostanze chimiche che, a temperatura e pressione standard (TPS), si presentano prevalentemente allo stato gassoso o di vapore e sono generalmente caratterizzati da basse masse molecolari e alte pressioni di vapore (Seiber et al., 2022; Abbatt et al., 2020; Koppmann et al., 2007).

I VOCs derivano da varie fonti naturali (processi biologici naturali delle specie vegetali) e antropiche (attività industriali e domestiche) e rivestono un ruolo di notevole importanza per il loro impatto sull'ambiente e sulla salute umana (Koppmann et al., 2007; Odubo & Kosoe, 2024; Soni et al., 2018; Zhou et al., 2023; Chaturvedi et al., 2023).

In natura, i VOCs sono prodotti non solo dalle piante, in particolare dalle foglie e dai fiori di quest'ultime, ma anche da microrganismi presenti nel suolo (Maffei et al., 2011; Dufaÿ et al., 2003; Dudareva et al., 2013). I composti organici volatili comprendono un'ampia gamma di sostanze chimiche, tra cui composti alifatici, aromatici, terpeni, aldeidi e chetoni (Araki et al., 2020; Rosenkranz et al., 2016). Tutti questi composti svolgono un ruolo fondamentale nell'ecologia delle piante (Kessler et al., 2023; Abbas et al., 2022; Dicke & Loreto, 2010; Clavijo McCormick et al., 2023; Pierik et al., 2014), agendo come segnali chimici per l'interazione con l'ambiente, inclusi insetti e altri organismi (Brilli et al., 2019; Effah et al., 2019). Ad esempio, possono funzionare come segnali per attrarre impollinatori, come difesa dagli erbivori o per favorire la comunicazione tra le piante stesse (Kessler et al., 2023; Abbas et al., 2022; Effah et al., 2019; Garrote et al., 2022). Tra le specie vegetali in grado di produrre VOCs, le palme li emettono sia come prodotti dei processi fisiologici, quali fotosintesi e respirazione, sia come metaboliti secondari (Werner et al., 2020; Bocso & Butnariu, 2022; Spinelli et al., 2011). In alcune specie di palme, possono anche contribuire alla protezione contro malattie fungine o batteriche, agendo da deterrenti per i patogeni (Ferreira et al., 2023; Rozlianah et al., 2015). Tra i VOCs prodotti ed emessi da *C. humilis* figurano diversi terpeni, che rappresentano alcuni dei composti volatili più abbondanti nelle palme (Coelho et al., 2017; Bouhafsoun et al., 2019; Caissard et al., 2004; Marouf et al., 2010; Jácome-Flores et al., 2018). I composti terpenici possiedono proprietà aromatiche (Mokbli et al., 2018; Khoudali et al., 2016) e svolgono un ruolo ecologico cruciale in qualità di agenti segnalatori, rappresentando una delle prime linee di difesa delle piante contro predatori erbivori (Muñoz-Gallego et al., 2019). Inoltre, risultano

fondamentali nel promuovere interazioni simbiotiche con altri organismi (Herrera, 1989; Ansett, 1999; Cocco et al., 2019), agendo come attrattivi per gli impollinatori (Caissard et al., 2004; Jácome-Flores et al., 2018; Jácome-Flores et al., 2019).

C. humilis rilascia terpeni sia dalle foglie che da altre parti della pianta, spesso in risposta a stress ambientali quali siccità, attacco di insetti o danni fisici (Dufaÿ & Anstett, 2004).

In questo contesto, i terpeni rappresentano un mezzo di comunicazione tra individui della stessa specie (Schiestl & Johnson, 2013). Ciò è coerente con le recenti evidenze che dimostrano come i VOCs abbiano un impatto decisivo sull'ecosistema, segnalando ad altre piante (sia conspecifiche sia interspecifiche) la presenza di pericoli imminenti, come attacchi da parte di erbivori o colonizzazione da parte di patogeni (Schiestl & Johnson, 2013).

Questa rete di comunicazione, basata sull'emissione e la ricezione di segnali chimici, influenza la risposta difensiva collettiva nei confronti di organismi predatori o parassiti (Mishra et al., 2015; Vorburger & Perlman, 2018; Walters, 2010). Inoltre, i terpeni e altri VOCs emessi interagiscono con l'atmosfera, contribuendo alla formazione di ozono troposferico e di altri inquinanti secondari (Kumar et al., 2017; Pinto et al., 2010; Jenkin & Clemitshaw, 2000).

Nel presente lavoro ci si è concentrati sull'analisi dei VOCs ottenuti da campioni di diverse parti di *C. humilis* (foglie e fiori maschili e femminili) (Figura 26), evidenziandone i tratti comuni e distintivi, alcuni dei quali potenzialmente attrattivi per gli impollinatori o repulsivi nei confronti dei predatori.



Figura 26 - Infiorescenze maschili (1-6) e femminili (7-9) di *Chamaerops humilis*.

I campioni sono stati raccolti in contesti differenti, sia insulari (Sicilia, Italia) sia peninsulari-continentali (Lazio, Italia), in aree costiere e interne, al fine di valutare le differenze tra questi habitat. Le analisi dei campioni sono state condotte mediante GC-MS, fornendo risultati rilevanti per la caratterizzazione di alcuni composti non ancora segnalati per *C. humilis*.

Identificazione e quantificazione dei VOCs mediante analisi SPME/GC-MS

L'analisi chimica dei composti organici volatili (VOCs) è stata condotta su fiori maschili (campioni 1, 5, 9, 13, 17, 21 e 25) e femminili (campioni 2, 6, 10, 14, 18, 22 e 26), nonché su foglie maschili (campioni 3, 7, 11, 15, 19, 23 e 27) e femminili (campioni 4, 8, 12, 16, 20, 24 e 27) di esemplari dioici e monoici di *Chamaerops humilis* L., campionati in sei diverse località italiane come riportato nella tabella 5.

Tabella 5 - Siti di campionamento *Chamaerops humilis*.

Sample	Station
1	Riserva Naturale Orientata Monte Cofano, Trapani (38°05'53"N 12°39'44"E)
2	
3	
4	
5	Giardino della Kolymbethra, Valle dei Templi di Agrigento (37°17'30"N 13°34'51"E)
6	
7	
8	
9	Riserva Naturale Orientata Sughereta di Niscemi, Caltanissetta (37°05'56"N 14°25'16"E)
10	
11	
12	
13	Portopalo di Capo Passero, Siracusa (36°41'11"N 15°08'07"E)
14	
15	
16	
17	Sciacca, Agrigento (37°30'37"N 13°07'53"E)
18	
19	
20	
21	San Felice Circeo, Latina (41°13'44"N 13°2'45"E)
22	
23	
24	
25	Sciacca, Agrigento (37°30'37"N 13°07'53"E)
26	
27	

Nel complesso, sono state osservate differenze prevalentemente quantitative rispetto a quelle qualitative nella composizione chimica dei ventisette campioni analizzati (Tabelle 6-9).

Tabella 6 - Composti organici volatili rilevati dai fiori maschili di esemplari dioici (1, 5, 9, 13, 17 e 21) e monoici (25) di *Chamaerops humilis*.

No.	Ret. Time ^a	Compound ^b	KRI ^c	KRI ^d	Area (%) ^e						
					1	5	9	13	17	21	25
1	4.403	2-Methylpropanal	528	535	3.94±0.13	1.09±0.02	-	-	0.60±0.01	-	-
2	5.003	Ethyl acetate	603	601	1.64±0.05	-	-	-	-	1.50±0.03	-
3	5.153	2-Methyl-1-propanol	614	614	3.69±0.12	0.32±0.11	0.56±0.01	-	0.87±0.02	-	-
4	5.703	3-Methylbutanal	649	655	1.27±0.04	1.48±0.05	0.42±0.01	1.26±0.03	0.50±0.01	0.51±0.01	0.41±0.01
5	5.803	2-Methylbutanal	655	660	3.81±0.07	1.58±0.05	0.58±0.01	2.01±0.07	0.71±0.02	0.56±0.02	0.58±0.03
6	6.153	1-Penten-3-ol	675	680	-	1.03±0.01	-	0.98±0.01	0.59±0.01	0.99±0.03	0.89±0.02
7	6.303	1-Penten-3-one	681	683	-	-	0.14±0.00	-	-	-	-
8	6.502	2-Ethyl-furan	695	701	1.75±0.05	1.38±0.04	0.77±0.02	1.70±0.06	0.79±0.04	0.92±0.02	1.05±0.02
9	6.952	3-Hydroxy-2-butanone	714	715	-	-	-	-	0.38±0.00	-	-
10	7.402	3-Methyl-1-butanol	731	730	2.39±0.07	2.41±0.08	-	-	1.52±0.05	0.61±0.01	0.92±0.03
11	7.502	2-Methyl-1-butanol	735	736	3.04±0.10	3.10±0.12	4.68±0.15	4.56±0.16	2.48±0.08	1.13±0.05	0.49±0.01
12	9.402	Hexanal	797	796	12.58±0.37	6.87±0.20	1.18±0.04	7.47±0.25	3.63±0.11	5.39±0.17	13.37±0.41
13	11.351	(E)-2-Hexenal	839	840	<i>t</i>	<i>t</i>	-	<i>t</i>	-	<i>t</i>	-
14	11.551	(Z)-2-Hexenal	854	854	5.27±0.16	6.74±0.21	-	4.89±0.15	-	1.22±0.04	-
15	11.651	3-Hexen-1-ol	856	856	15.23±0.47	39.92±1.19	48.37±1.47	22.00±0.71	59.61±2.03	14.65±0.49	25.28±0.82
16	12.251	Hexanol	870	865	12.13±0.37	26.67±0.88	39.68±1.17	29.25±0.97	15.36±0.51	18.72±0.57	11.08±0.38
17	13.301	Styrene	893	895	-	1.40±0.05	-	-	4.51±0.15	21.02±0.72	-
18	13.600	Heptanal	899	903	8.36±0.28	-	2.71±0.08	2.63±0.08	3.98±0.14	12.46±0.58	27.61±0.92
19	14.650	Tricyclene	924	926	0.68±0.09	-	-	-	-	-	-
20	14.653	2-Methyl-4-heptanone	925	925	-	-	-	5.79±0.19	-	-	-
21	15.000	α -Pinene	932	935	1.94±0.08	-	-	-	-	-	-
22	15.750	Camphene	948	952	0.94±0.05	-	-	-	-	-	-
23	16.900	β -Pinene	972	975	0.61±0.03	-	-	-	-	-	-
24	17.699	6-Methyl-5-hepten-2-one	987	991	-	-	-	11.46±0.37	-	-	-
25	17.849	2-Pentyl-furan	990	992	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	1.26±0.05	1.84±0.07	1.87±0.03
	17.929	Heptanol			-	-	-	-	-	1.88±0.56	-
26	18.640	Octanal	1006	1003	-	-	-	-	-	0.95±0.03	-
27	19.449	<i>p</i> -Cymene	1024	1023	0.79±0.03	-	-	-	-	-	-
28	19.649	Sylvestrene	1028	1027	4.58±0.15	-	-	-	-	-	-
29	23.298	Nonanal	1100	1102	3.32±0.13	5.17±0.18	-	1.99±0.08	1.56±0.05	10.90±0.36	15.33±0.52
		Σ Alcohols			36.48±1.13	73.45±2.39	93.29±2.80	56.79±1.85	80.43±2.70	36.10±1.15	38.66±1.26
		Σ Aldehydes			38.55±1.18	22.93±0.71	4.89±0.14	20.25±0.66	10.98±0.34	31.99±1.21	57.30±1.89

		Σ Ketones			-	-	0.14±0.00	17.25±0.56	0.38±0.00	-	-
		Σ Esters			1.64±0.05	-	-	-	-	1.50±0.03	-
		Σ Furan derivatives			1.75±0.05	1.38±0.04	0.77±0.02	1.70±0.06	2.05±0.09	2.76±0.09	2.92±0.05
		Σ Terpenoids			9.54±0.43	1.40±0.05	-	-	4.51±0.15	21.02±0.72	-

^a Retention time; ^b Components listed in order of retention time on a DB-5MS column; ^c experimental Kovats' Retention Indices (KRI) on a DB-5MS apolar column; ^d Kovats' Retention Indices on a DB-5MS apolar column based on the literature (<https://webbook.nist.gov/>; accessed on 11 November 2024); ^e percentage amounts of the separated compounds calculated from integration of the peaks.

Tabella 7 - Composti organici volatili rilevati dai fiori femminili di esemplari dioici (2, 6, 10, 14, 18 e 22) e monoici (26) di *Chamaerops humilis*.

No.	Ret. Time ^a	Compound ^b	KRI ^c	KRI ^d	Area (%) ^e						
					2	6	10	14	18	22	26
1	4.403	2-Methylpropanal	528	535	1.45±0.06	4.10±0.19	1.94±0.09	3.36±0.15	1.80±0.07	-	-
2	5.003	Ethyl acetate	603	601	0.14±0.00	-	-	-	-	-	-
3	5.153	2-Methyl-1-propanol	614	614	1.42±0.05	-	0.69±0.03	-	1.81±0.08	-	-
4	5.703	3-Methylbutanal	649	655	1.31±0.05	5.84±0.20	3.23±0.15	6.93±0.31	4.78±0.17	-	14.39±0.69
5	5.803	2-Methylbutanal	655	660	2.65±0.08	13.49±0.42	4.31±0.15	4.40±0.15	4.55±0.16	-	16.28±0.78
6	6.153	1-Penten-3-ol	675	680	-	0.72±0.02	0.28±0.00	1.39±0.03	1.36±0.03	-	-
7	6.502	2-Ethyl-furan	695	701	0.43±0.01	1.02±0.03	0.82±0.03	1.76±0.06	1.30±0.04	-	-
8	6.952	3-Hydroxy-2-butanone	714	715	-	-	-	-	1.70±0.06	-	9.33±0.45
9	7.402	3-Methyl-1-butanol	731	730	-	3.35±0.13	-	4.59±0.15	13.76±0.46	-	14.10±0.46
10	7.502	2-Methyl-1-butanol	735	736	0.10±0.00	4.64±0.15	11.18±0.35	10.71±0.34	13.95±0.48	-	29.11±0.90
11	9.402	Hexanal	797	796	38.03±1.25	20.32±0.64	5.58±0.23	8.96±0.31	6.97±0.24	50.73±1.52	4.47±0.15
12	11.351	(E)-2-Hexenal	839	840	t	t	-	t	-	-	-
13	11.551	(Z)-2-Hexenal	854	854	12.21±0.41	1.56±0.04	-	0.40±0.01	-	-	-
14	11.651	3-Hexen-1-ol	856	856	18.60±0.61	20.06±0.65	37.40±1.13	18.21±0.63	20.50±0.67	4.76±0.15	-
15	12.251	Hexanol	870	865	6.33±0.21	22.68±0.70	30.93±0.99	29.91±0.89	23.93±0.77	4.25±0.13	-
16	13.600	Heptanal	899	903	1.35±0.03	-	2.98±0.11	1.85±0.10	1.75±0.06	6.62±0.21	-
17	14.650	Tricyclene	924	926	1.10±0.04	-	-	-	-	-	-
18	14.653	2-Methyl-4-heptanone	925	925	-	-	-	2.69±0.11	-	-	-
19	15.000	α-Pinene	932	935	2.78±0.10	-	-	-	-	-	-
20	15.750	Camphene	948	952	0.89±0.09	-	-	-	-	-	-
21	16.900	β-Pinene	972	975	1.01±0.04	-	-	-	-	-	-
22	17.699	6-Methyl-5-hepten-2-one	987	991	-	-	-	2.42±0.07	-	-	-
23	17.849	2-Pentyl-furan	990	992	t	t	t	t	0.47±0.01	t	t

24	19.449	p-Cymene	1024	1023	1.09±0.04	-	-	-	-	-	-
25	19.649	Sylvestrene	1028	1027	6.90±0.21	-	-	-	-	-	-
26	20.349	β-Ocimene	1043	1038	-	-	-	-	-	4.55±0.16	-
27	23.198	Linalool	1097	1102	-	-	-	-	-	10.53±0.35	-
28	23.298	Nonanal	1100	1102	-	1.48±0.07	-	-	-	18.55±0.61	-
		Σ Alcohols			26.45±0.87	51.45±1.65	80.48±2.50	64.81±2.04	75.31±2.49	9.01±0.28	43.21±1.36
		Σ Aldehydes			57.00±1.88	46.79±1.56	18.04±0.73	25.90±1.03	19.85±0.70	75.90±2.34	35.14±1.62
		Σ Ketones			-	-	-	5.11±0.18	1.70±0.06	-	9.33±0.45
		Σ Esters			0.14±0.00	-	-	-	-	-	-
		Σ Furan derivatives			0.43±0.01	1.02±0.03	0.82±0.03	1.76±0.06	1.77±0.05	-	-
		Σ Terpenoids			13.77±0.52	-	-	-	-	15.08±0.51	-

^a Retention time; ^b Components listed in order of retention time on a DB-5MS column; ^c experimental Kovats' Retention Indices on a DB-5MS apolar column; ^d Kovats' Retention Indices on a DB-5MS apolar column based on the literature (<https://webbook.nist.gov/>; accessed on 11 November 2024); ^e percentage amounts of the separated compounds calculated from integration of the peaks.

Tabella 8 - Composti organici volatili rilevati dalle foglie maschili di esemplari dioici (3, 7, 11, 15, 19 e 23) e monoici (27) di *Chamaerops humilis*.

No.	Ret. Time ^a	Compound ^b	KRI ^c	KRI ^d	Area (%) ^e						
					3	7	11	15	19	23	27
1	4.253	(E)-1,3-Pentadiene	507	512	-	0.59±0.01	0.80±0.04	0.62±0.01	-	-	-
2	4.403	2-Methylpropanal	528	535	0.19±0.00	-	-	0.66±0.01	0.23±0.00	-	-
3	5.003	Ethyl acetate	603	601	0.30±0.00	-	-	-	-	-	-
4	5.153	2-Methyl-1-propanol	614	614	0.11±0.00	-	-	-	0.18±0.00	-	0.28±0.01
5	5.503	2-Methyl-2-butanol	637	636	-	-	-	-	0.19±0.00	-	0.15±0.00
6	5.703	3-Methylbutanal	649	655	0.07±0.00	0.10±0.00	0.14±0.00	0.83±0.02	1.05±0.05	1.92±0.07	0.42±0.01
7	5.803	2-Methylbutanal	655	660	0.11±0.00	0.09±0.00	0.13±0.00	0.84±0.02	0.63±0.02	0.96±0.03	0.22±0.00
8	6.153	1-Penten-3-ol	675	680	1.17±0.05	-	0.73±0.03	1.24±0.05	2.37±0.09	20.67±0.39	3.19±0.14
9	6.303	1-Penten-3-one	681	683	-	1.27±0.05	-	-	-	-	-
10	6.502	2-Ethyl-furan	695	701	2.36±0.09	3.25±0.11	7.58±0.24	3.37±0.11	2.97±0.10	8.54±0.29	4.05±0.15
11	6.952	3-Hydroxy-2-butanone	714	715	-	-	-	-	-	0.54±0.01	-
12	7.402	3-Methyl-1-butanol	731	730	0.20±0.00	-	-	-	0.79±0.02	2.82±0.09	1.19±0.05
13	7.502	2-Methyl-1-butanol	735	736	-	-	-	1.24±0.05	1.14±0.04	0.99±0.05	1.71±0.07
14	8.052	2-Pentenal	755	748	0.43±0.01	1.10±0.05	0.37±0.00	-	-	-	-
15	8.452	2-Penten-1-ol	768	769	1.56±0.07	1.62±0.07	1.03±0.05	1.50±0.07	3.07±0.18	-	2.81±0.16
16	9.402	Hexanal	797	796	19.57±0.39	9.40±0.31	6.97±0.24	8.13±0.27	9.63±0.31	5.02±0.15	7.87±0.25
17	11.351	(E)-2-Hexenal	839	840	t	0.54±0.01	0.28±0.00	0.53±0.01	0.48±0.01	t	t
18	11.551	(Z)-2-Hexenal	854	854	1.48±0.06	22.55±0.40	17.33±0.58	37.20±1.17	22.18±0.41	20.31±0.65	4.57±0.16
19	11.651	3-Hexen-1-ol	856	856	63.20±2.58	10.96±0.37	2.94±0.10	13.24±0.45	15.00±0.49	10.23±0.32	20.91±0.66
20	12.251	Hexanol	870	865	4.71±0.16	9.88±0.32	8.28±0.25	16.03±0.51	33.29±1.05	10.24±0.34	48.67±1.57
21	13.301	Styrene	893	895	-	-	-	-	-	0.36±0.01	-
22	13.600	Heptanal	899	903	1.55±0.07	0.91±0.04	0.87±0.04	1.05±0.05	1.28±0.05	12.36±0.42	1.93±0.08
23	15.000	α-Pinene	932	935	-	-	-	-	-	0.54±0.02	-
24	16.850	Benzaldehyde	971	965	-	1.15±0.05	0.88±0.04	-	-	-	-
25	17.849	2-Pentyl-furan	990	992	t	t	t	t	1.34±0.07	1.81±0.09	1.11±0.05
26	18.399	(E)-3-Hexenyl acetate	1000	1002	0.81±0.04	0.61±0.02	-	-	-	-	-
27	20.349	β-Ocimene	1043	1038	0.52±0.02	5.26±0.18	2.33±0.08	5.31±0.19	0.78±0.03	0.38±0.01	-
28	21.298	Benzyl alcohol	1062	1056	-	2.44±0.08	2.60±0.09	4.97±0.19	-	2.30±0.08	-

29	22.998	Methyl benzoate	1095	1095	-	25.45±0.78	15.07±0.49	-	-	-	-
30	23.198	Linalool	1097	1102	-	-	26.01±0.89	1.90±0.07	2.69±0.11	-	-
31	23.298	Nonanal	1100	1102	0.44±0.01	-	-	-	-	-	-
32	26.597	Ethyl benzoate	1173	1172	-	2.18±0.09	-	-	-	-	-
33	38.494	β-Caryophyllene	1451	1444	-	0.48±0.01	2.16±0.08	-	-	-	-
		Σ Alkanes			-	0.59±0.01	0.80±0.04	0.62±0.01	-	-	-
		Σ Alcohols			70.95±2.86	24.90±0.84	15.58±0.52	38.22±1.32	56.03±1.87	47.25±1.27	78.91±2.66
		Σ Aldehydes			23.84±0.54	35.84±0.86	26.97±0.90	49.24±1.22	35.48±0.85	40.57±1.32	15.01±0.50
		Σ Ketones			-	1.27±0.05	-	-	-	0.54±0.01	-
		Σ Esters			1.11±0.04	28.24±0.89	15.07±0.49	-	-	-	-
		Σ Furan derivatives			2.36±0.09	3.25±0.11	7.58±0.24	3.37±0.11	4.31±0.17	10.35±0.38	5.16±0.20
		Σ Terpenoids			0.52±0.02	5.74±0.19	30.50±1.05	7.21±0.26	3.47±0.14	1.28±0.04	-

^a Retention time; ^b Components listed in order of retention time on a DB-5MS column; ^c experimental Kovats' Retention Indices on a DB-5MS apolar column; ^d Kovats' Retention Indices on a DB-5MS apolar column based on the literature (<https://webbook.nist.gov/>; accessed on 11 November 2024); ^e percentage amounts of the separated compounds calculated from integration of the peaks.

Tabella 9 - Composti organici volatili rilevati dalle foglie femminili di esemplari dioici (4, 8, 12, 16, 20 e 24) e monoici (27) di *Chamaerops humilis*.

No.	Ret. Time ^a	Compound ^b	KRI ^c	KRI ^d	Area (%) ^e						
					4	8	12	16	20	24	27
1	4.253	(E)-1,3-Pentadiene	507	512	-	0.19±0.00	1.17±0.04	0.31±0.00	-	-	-
2	4.403	Methylpropanal	528	535	0.18±0.00	-	-	0.15±0.00	-	-	-
3	5.153	2-Methyl-1-propanol	614	614	-	-	-	-	0.20±0.00	-	0.28±0.00
4	5.503	2-Methyl-2-butanol	637	636	-	-	-	-	0.20±0.00	-	0.15±0.00
5	5.703	3-Methylbutanal	649	655	0.25±0.00	0.11±0.00	0.35±0.01	0.40±0.01	0.35±0.01	1.59±0.06	0.42±0.01
6	5.803	2-Methylbutanal	655	660	0.22±0.00	0.07±0.00	0.35±0.01	0.32±0.01	0.13±0.00	1.73±0.06	0.22±0.00
7	6.153	1-Penten-3-ol	675	680	0.52±0.01	-	2.78±0.10	3.12±0.13	-	1.55±0.05	3.19±0.13
8	6.303	1-Penten-3-one	681	683	-	0.52±0.01	-	-	-	-	-
9	6.502	2-Ethylfuran	695	701	6.05±0.22	14.46±0.52	23.59±0.78	7.22±0.25	4.97±0.19	7.09±0.25	4.05±0.13
10	7.402	3-Methyl-1-butanol	731	730	0.14±0.00	-	-	-	0.97±0.04	1.44±0.05	1.19±0.04
11	7.502	2-Methyl-1-butanol	735	736	-	-	1.84±0.05	-	2.58±0.09	1.02±0.04	1.71±0.06
12	8.052	2-Penten-1-ol	755	748	-	0.69±0.02	-	-	-	-	-
13	8.452	2-Penten-1-ol	768	769	-	0.86±0.03	-	6.15±0.19	-	-	2.81±0.09
14	9.402	Hexanal	797	796	25.52±0.75	19.31±0.63	4.08±0.14	28.25±0.85	5.54±0.17	8.91±0.28	7.87±0.25
15	11.351	(E)-2-Hexenal	839	840	t	0.83±0.04	0.30±0.01	t	0.28±0.00	t	t
16	11.551	(Z)-2-Hexenal	854	854	1.15±0.04	34.30±1.02	15.83±0.51	1.07±0.06	13.60±0.41	13.79±0.40	4.57±0.16
17	11.651	3-Hexen-1-ol	856	856	58.24±1.96	12.66±0.39	12.64±0.38	49.53±1.56	19.30±0.59	38.56±1.12	20.91±0.69
18	12.251	Hexanol	870	865	4.92±0.17	12.20±0.43	25.96±0.89	-	40.57±1.23	18.85±0.55	48.67±1.47
19	13.600	Heptanal	899	903	1.82±0.06	2.52±0.09	1.44±0.04	1.56±0.04	1.59±0.05	1.52±0.05	1.93±0.07
20	17.849	2-Pentylfuran	990	992	t	t	t	1.14±0.04	1.15±0.04	1.69±0.06	1.10±0.04
21	18.399	(E)-3-Hexenyl acetate	1000	1002	-	-	-	-	-	0.95±0.04	-
22	18.949	Hexenyl acetate	1012	1008	-	-	-	-	-	1.29±0.05	-
23	20.349	β-Ocimene	1043	1038	0.24±0.00	1.11±0.05	3.78±0.13	-	-	-	-

24	21.298	Benzyl alcohol	1062	1056	-	-	-	-	3.55±0.12	-	-
25	23.198	Linalool	1097	1102	-	-	-	-	1.96±0.06	-	-
26	38.494	β-Caryophyllene	1451	1444	-	-	1.44±0.05	-	-	-	-
Σ Alkanes					-	0.19±0.00	1.17±0.04	0.31±0.00	-	-	-
Σ Alcohols					63.82±2.14	25.72±0.85	43.22±1.42	58.80±1.88	67.37±2.07	61.42±1.81	78.91±2.48
Σ Aldehydes					29.14±0.85	57.83±1.80	22.35±0.72	31.75±0.97	21.49±0.64	27.54±0.85	15.01±0.49
Σ Ketones					-	0.52±0.01	-	-	-	-	-
Σ Esters					-	-	-	-	-	2.24±0.09	-
Σ Furan derivatives					6.05±0.22	14.46±0.52	23.59±0.78	8.36±0.29	6.12±0.23	8.78±0.31	5.15±0.17
Σ Terpenoids					0.24±0.00	1.11±0.05	5.22±0.18	-	1.96±0.06	-	-

^a Retention time; ^b Components listed in order of retention time on a DB-5MS column; ^c experimental Kovats' Retention Indices on a DB-5MS apolar column; ^d Kovats' Retention Indices on a DB-5MS apolar column based on the literature (<https://webbook.nist.gov/>; accessed on 11 November 2024); ^e percentage amounts of the separated compounds calculated from integration of the peaks.

In totale, sono stati identificati 42 composti, suddivisi in sette classi chimiche: alcani, alcoli, aldeidi, chetoni, esteri, derivati furanici e composti terpenici. In generale, le classi più abbondanti sono risultate essere alcoli e aldeidi. Dal confronto quantitativo dei VOCs identificati nei fiori maschili e femminili di piante dioiche e monoiche, il 3-esen-1-olo è risultato l'alcol più abbondante nei campioni 1, 2, 5, 9, 10, 17, 22 e 25, mentre l'esanolo è risultato prevalente nei campioni 6, 13, 14, 18 e 21. Per la classe delle aldeidi, l'esenale è risultato il composto predominante in tutti i campioni fiorali femminili di piante dioiche (2, 6, 10, 14, 18 e 22) e in alcuni campioni maschili dioici (1, 5 e 13). Negli altri campioni floreali (9, 17, 21 e 25) l'aldeide più abbondante è stato l'eptanale. Il campione 26, proveniente dall'unico esemplare femminile monoico, ha mostrato una composizione sensibilmente diversa da quella degli altri campioni floreali analizzati: 2-metilbutanale e 2-metilbutanolo sono risultati, rispettivamente, l'aldeide e l'alcol maggiormente rappresentati. Degno di nota è il campione 13, nel quale è stata riscontrata la presenza di 6-metil-5-epten-2-one, un composto carbonilico che ha contribuito significativamente alla quota di chetoni di questo campione.

I derivati furanici sono stati rilevati in tutti i campioni fiorali maschili dioici in quantità superiori rispetto ai corrispondenti femminili. Una buona componente terpenica è stata identificata nei campioni 1 e 2 (presenza di sylvestrene e α-pinene) e nei campioni 21 e 22, dove la composizione è stata influenzata rispettivamente dall'elevata presenza di stirene e linalolo.

Per quanto riguarda le foglie maschili e femminili di piante dioiche e monoiche, i composti più abbondanti nella classe degli alcoli sono risultati nuovamente 3-esen-1-olo ed esanolo. Il primo è stato riscontrato in percentuali comprese tra 10,96 e 63,20% nei campioni 3, 4, 7, 8, 16 e 24, mentre il secondo è risultato prevalente nei campioni 11, 12, 15, 19, 20 e 27. Il

campione 23 ha mostrato una composizione differente per questa classe, con 1-penten-3-olo come principale metabolita secondario (20,67%).

Per la classe delle aldeidi, il composto predominante nei campioni 7, 8, 11, 12, 15, 19, 20, 23 e 24 è risultato essere (Z)-2-esenale, mentre l'esenale è risultato prevalente nei campioni 3, 4, 16 e 27. I derivati furanici sono stati rilevati in tutti i campioni esaminati; tra questi, 2-etilfurano è risultato il principale composto della classe, con un'alta percentuale relativa nel campione 12 (23,59%). Gli esteri sono risultati pressoché assenti nei campioni femminili, ad eccezione del campione 24, mentre sono stati rilevati in quantità significative nei campioni 7 e 11 (15,07–28,24%) grazie alla presenza di benzoato di metile.

I terpenoidi, presenti esclusivamente nei campioni di piante dioiche, hanno mostrato valori compresi tra 0,24 e 30,50%, con il linalolo come principale composto di questa classe nei campioni 11, 15, 19 e 20.

In accordo con quanto riportato da Caissard et al., (2004), sono state rilevate quantità significative di (Z)-3-esen-1-olo, benzoato di metile, riscontrato solo nei campioni di foglie maschili 7 e 11 e linalolo, rilevato in un campione floreale femminile (22) e in diversi campioni di foglie maschili e femminili: 11, 15, 19 e 20. Sono stati inoltre caratterizzati terpeni quali (E)- β -ocimene e α -farnesene (Khoudali et al., 2016; Caissard et al., 2004): il primo è stato identificato in un campione florale maschile (22) e nella maggior parte dei campioni di foglie sia maschili (3, 7, 11, 15, 19, 23) sia femminili (4, 8, 12).

Analogamente al lavoro di Caissard et al., (2004), il nonanale è stato rilevato come componente minoritario sia nei fiori maschili (1, 5, 13, 17, 21, 25) e femminili (6, 22), sia in un campione di foglie maschili (3).

Tra gli alcoli, l'alcool benzilico è stato individuato, come nel medesimo studio, in campioni di foglie maschili (7, 11, 15, 23) e femminili (20) Caissard et al., (2004).

Confronto tra i VOCs presenti *C. humilis* e altre specie vegetali

Le analisi condotte su fiori e foglie di *C. humilis* hanno evidenziato che le classi chimiche più rappresentative sono alcoli e aldeidi, seguite in minor misura da terpenoidi, derivati furanici, esteri e chetoni.

Nei campioni floreali femminili e maschili è stata rilevata una maggiore presenza di alcoli rispetto alle aldeidi in 10 dei 14 campioni totali, con eccezione dei campioni 1, 2, 22 e 25. Nei campioni fogliari femminili e maschili, in 4 dei 13 campioni totali (7, 8, 11, 15) la presenza di aldeidi è risultata superiore a quella degli alcoli.

Gli alcoli principali nei campioni floreali sono risultati 3-esen-1-olo ed esanolo, mentre tra le aldeidi si distinguono esanale ed eptanale nei fiori maschili e solo esanale nei fiori femminili. Nei campioni fogliari si osserva lo stesso andamento, con l'aggiunta di una notevole presenza di (Z)-2-esenale. Tutti questi composti partecipano a un complesso meccanismo di emissione che svolge un ruolo fondamentale nell'attrazione degli impollinatori (Kárpáti et al., 2013), quali *Apis mellifera* L. e *Bombus terrestris* (Cellini et al., 2019), e nei meccanismi di segnalazione in risposta ad attacchi erbivori (Ceuppens et al., 2015).

Questi VOCs possono avere effetti attrattivi o repulsivi a seconda della loro concentrazione e natura chimica (Riddick, 2020). Composti come ocimene, cariofillene, 1-penten-3-olo ed esanolo sono noti per indurre risposte elettroantennografiche e influenzare l'attrazione degli impollinatori (Thiery et al., 1990; Henning et al., 1992). In altri casi, l'esanolo è stato studiato come mediatore di difese dirette e indirette delle piante (Effah et al., 2022; Frost et al., 2008; Williams et al., 2008), mentre 3-esen-1-olo è noto per essere emesso dalle piante in seguito a ferite o attacchi, inducendo comportamenti di attrazione o repulsione in altre specie (Bruce et al., 2005; Wei & Kang, 2011).

Questi composti sono anche utilizzati dai parassitoidi per localizzare la pianta ospite, grazie all'elevata volatilità e alla capacità di indicare la posizione esatta del danno; ad esempio, insetti come *Opius dissitus* riconoscono il 3-esen-1-olo tramite le antenne (Wei et al., 2011; Wei & Kang, 2007).

In studi precedenti, come quelli di Blaakmeer et al., (1994) e Brodmann et al., (2008), il 3-esen-1-olo è stato identificato come attrattivo per antagonisti, quali vespe sociali predatrici impiegate anche nei processi di impollinazione (Schiestl, 2015).

Infine, nello studio di Zhu et al., 2025, si è osservato che una larga parte dei composti emessi (es. 3-esen-1-olo ed esanale) presenta un comportamento sessualmente specifico nell'attrazione degli impollinatori: il primo attira maschi di *B. rufiventris*, mentre l'esanale attrae le femmine. Inoltre, nello studio di Stevenson et al., (1997), l'esanale è risultato un forte attrattivo per ditteri della famiglia Psilidae.

Il confronto tra i VOCs caratterizzati in questo studio e quelli identificati in altre palme evidenzia alcune corrispondenze. Nel lavoro di Alves Filho et al., 2019, relativo alla caratterizzazione dei VOCs delle infiorescenze di *Elaeis guineensis* Jacq. (palma da olio), p-cimene è risultato l'unico composto comune, rilevato nei campioni di foglie maschili (1) e femminili (2) di *C. humilis*. Questo composto è noto per il suo ruolo come molecola attrattiva per alcuni impollinatori, quali *Apis mellifera* (Farias et al., 2025).

Nel lavoro di Barbosa et al., 2021, relativo alla palma *Syagrus coronata*, sono stati caratterizzati nelle infiorescenze maschili e femminili composti come β -ocimene, benzoato di metile, cariofillene e α -farnesene, anch'essi riscontrati nei campioni di foglie maschili (3, 7, 11, 15, 19, 23) e femminili (4, 8, 12, 20) di *C. humilis*.

Analisi PCA

Per ridurre la dimensionalità del dataset (Tabelle 6-9) e mettere in evidenza i principali pattern di variabilità presenti nei dati ottenuti, è stata applicata una analisi delle componenti principali (PCA) dei campioni in triplicato di foglie (PCA-1) e fiori (PCA-2).

La PCA-1 (Figura 27), che rappresenta i gruppi di dati ottenuti dai VOCs dei campioni fogliari, mostra una Dim1 con il 19,5% della varianza e una Dim2 con il 14,7%.

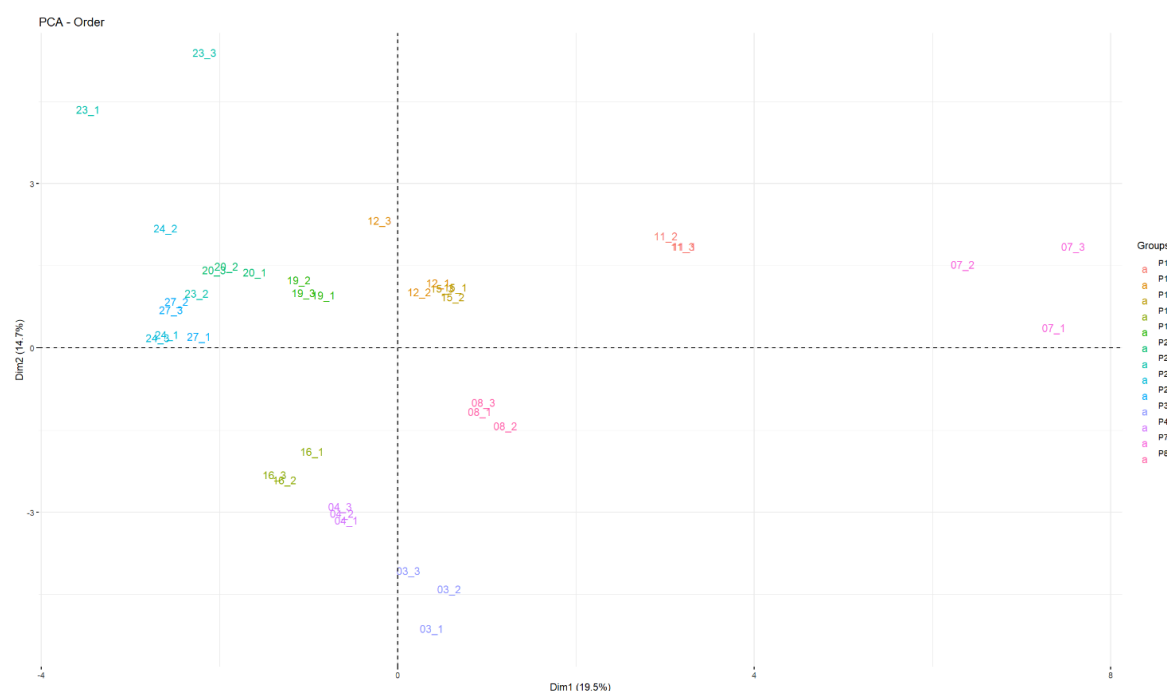


Figura 27 - PCA-1 ottenuta dai VOCs dei campioni fogliari *Chamaerops humilis*.

Complessivamente, queste due componenti spiegano il 34,2% della variabilità, suggerendo una rappresentazione discreta, seppur non esaustiva, della variabilità totale dei dati.

Per quanto riguarda la separazione dei gruppi, alcuni risultano ben distinti: P07 (rosa chiaro) è chiaramente separato sulla destra, indicando caratteristiche peculiari; P11 (rosso), nella parte superiore destra, risulta anch'esso piuttosto distinto rispetto agli altri gruppi; P03 (blu), nella parte inferiore sinistra, forma un gruppo coeso e separato. Altri gruppi (ad es. P20, P23, P24, P27) appaiono invece molto ravvicinati, suggerendo una buona somiglianza chimica.

La consistenza interna dei gruppi è evidente in campioni quali P12, P15, P19 e P16, che mostrano un clustering compatto e una buona ripetibilità tra i replicati. Al contrario, campioni come P08 e P07 risultano più dispersi, riflettendo una maggiore variabilità interna. Questi risultati evidenziano che i gruppi caratterizzati da clustering compatto condividono tratti comuni, mentre quelli più dispersi si distinguono in modo significativo, suggerendo differenze chimiche, biologiche e genetiche rilevanti tra i campioni analizzati.

La PCA-2 (Figura 28), che rappresenta i gruppi di dati ottenuti dai VOCs dei campioni floreali, ha evidenziato una Dim1 pari al 21,5% e una Dim2 pari al 13,9% della varianza; insieme, queste due componenti spiegano il 35,4% della variabilità totale.

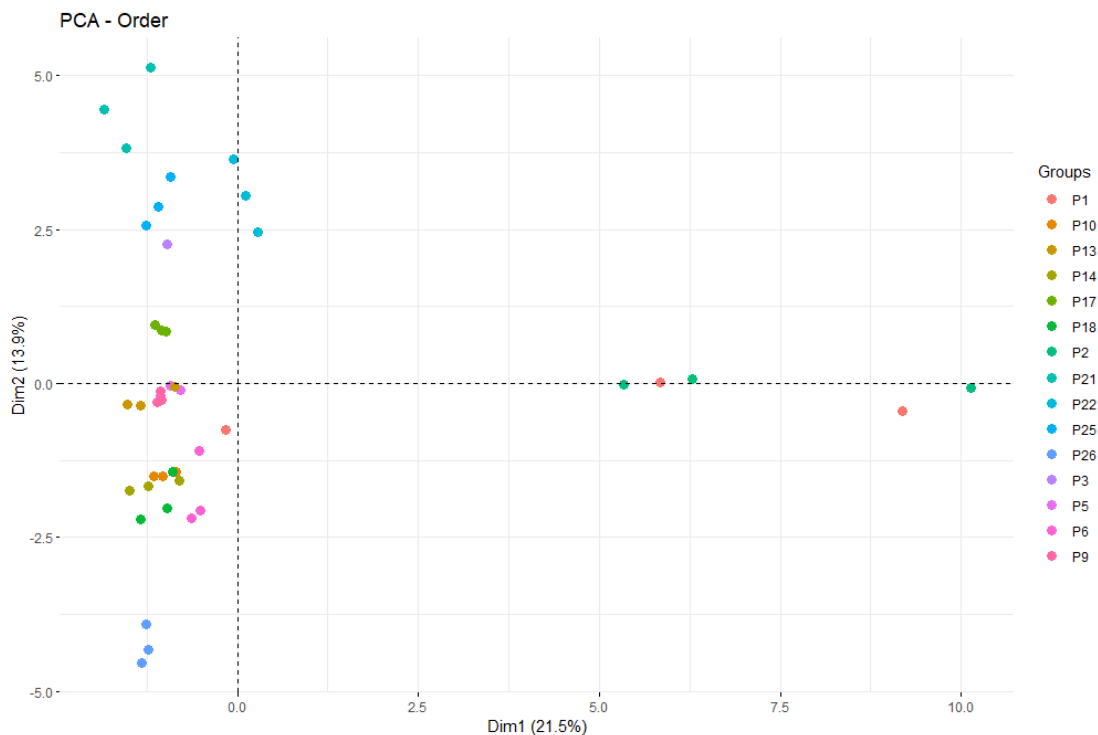


Figura 28 - PCA-2 ottenuta dai VOCs dei campioni floreali di *Chamaerops humilis*.

Si tratta di una rappresentazione discreta, sebbene la maggior parte della variabilità sia attribuibile ad altre componenti principali.

In relazione alla distribuzione dei campioni, la maggior parte si concentra nell'intervallo compreso tra -5 e 0 lungo Dim1, indicando una certa somiglianza tra questi gruppi. Tre campioni risultano invece chiaramente separati: P1 e P2, con valori di Dim1 superiori a 7, mostrano caratteristiche estremamente distintive; P25, con valori di Dim2 inferiori a -4, si configura come un possibile outlier per i tratti spiegati da Dim2.

La separazione tra gruppi è ben rappresentata in diversi casi: P25 (azzurro chiaro) mostra un'ampia dispersione lungo Dim2, indicando una notevole variabilità interna; P2, P1 e P18

risultano più isolate lungo Dim1, suggerendo la presenza di caratteristiche uniche; P13, P14 e P17 (in tonalità giallo-verdi) tendono a raggrupparsi, indicando profili chimici simili; altri gruppi, come P3, P5, P6 e P9, risultano sovrapposti, suggerendo profili molto simili tra loro. Per quanto riguarda la coerenza interna dei gruppi, si osserva una buona ripetibilità per alcuni campioni, tra cui P13, P14 e P22, che mostrano cluster compatti, mentre altri gruppi, come P25, risultano più dispersi, segnalando una maggiore variabilità tra i replicati.

Dal punto di vista statistico e biologico, l'analisi delle componenti principali mostra una chiara separazione di alcuni gruppi, suggerendo che P1, P2 e P25 possano possedere tratti biologici o chimici molto differenti (ad es. legati al metabolismo, alla morfologia o all'espressione genica). Al contrario, i gruppi sovrapposti potrebbero condividere lo stesso background genetico o, più semplicemente, essere stati influenzati da condizioni procedurali ed sperimentali simili.

Un'analisi più mirata può essere ottenuta escludendo i campioni P2 e P1. In questo modo, la PCA-2 (Figura 29), relativa ai dataset ottenuti dai campioni floreali, ha mostrato una Dim1 pari al 20,6% e una Dim2 pari al 16,6%, per un totale del 37,2% della varianza spiegata, riflettendo una rappresentazione moderata della variabilità complessiva.

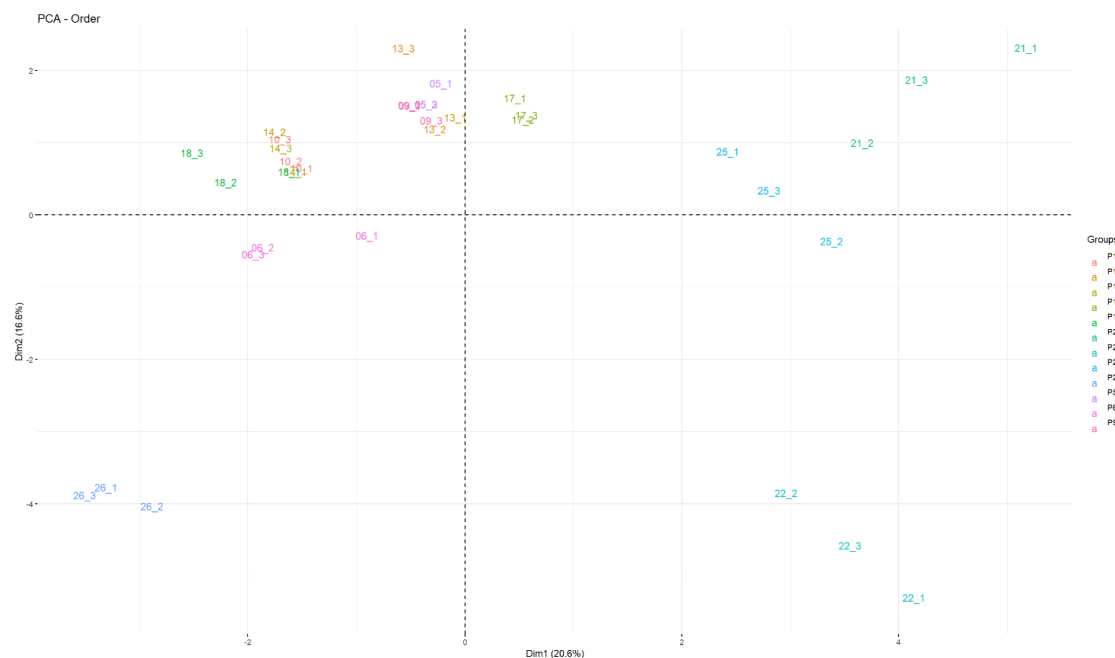


Figura 29 - PCA-2 ottenuta dai VOCs dei campioni floreali di *Chamaerops humilis* escludendo i set campione P2 e P1

La distribuzione dei campioni nello spazio delle prime due componenti principali evidenzia alcune separazioni nette: P22 (azzurro chiaro) è isolato in basso a destra, indicando un profilo

molto distinto; P26 (azzurro chiaro) si colloca in basso a sinistra, ben separato dagli altri gruppi; P21 e P25 (azzurro chiaro) occupano la parte destra del grafico, anch'essi ben separati dal centro, suggerendo differenze marcate rispetto ai gruppi centrali.

Per quanto riguarda i raggruppamenti e la coerenza interna, i campioni P13, P14 e P18 (in tonalità giallo-verdi) risultano vicini tra loro, riflettendo un'elevata similarità sia tra replicati che tra gruppi; P6, P5 e P9 (rosa/lilla) mostrano una parziale sovrapposizione, indicando una possibile similarità chimica o una bassa capacità discriminante delle prime due componenti per questi campioni; P17 (verde chiaro) evidenzia una buona coerenza interna, pur risultando più distante dagli altri gruppi, suggerendo caratteristiche distinte ma riproducibili.

Un'interpretazione plausibile di questi risultati è che l'asse Dim1 separi chiaramente P22, P25 e P21 (posizionati a destra) dai campioni centrali, costituendo così il principale asse discriminante. L'asse Dim2, invece, mette in evidenza l'isolamento di P26 e P22, suggerendo che esso catturi variazioni significative, probabilmente legate a tratti chimici o biologici specifici.

In conclusione, alcuni gruppi di campioni (P22, P26, P21) mostrano differenze nette, potenzialmente associate a origine, modalità di processamento o composizione chimica; altri gruppi (P13, P14, P18) risultano molto simili; mentre alcuni (P6, P5, P9) potrebbero richiedere l'analisi di ulteriori componenti principali per una distinzione più chiara.

Conclusioni e prospettive future

L'analisi SPME/GC-MS di 27 campioni di foglie e fiori maschili e femminili ha permesso di identificare 42 composti, distribuiti in sette classi chimiche, con alcoli (fino al 93%) e aldeidi (fino al 57%) come frazioni dominanti. 3-esen-1-olo, esanolo, esanale e (Z)-2-esenale sono risultati marcatori quantitativi ricorrenti in tutti gli organi analizzati, mentre terpenoidi come β -ocimene, linalolo, benzoato di metile e p-cimene emergono in modo specifico in base al sesso e al sito di raccolta. La presenza di 3-esen-1-olo e benzoato di metile rispecchiano quanto riportato da Caissard et al., (2004) per fiori e foglie di *C. humilis*, suggerendo che questi volatili mantengano un ruolo nell'attrazione dei visitatori diurni. Questi composti, insieme a β -ocimene e linalolo, già noti attrattivi generali in altre Arecaceae e colture tropicali, collocano la palma nana all'interno di una rete di segnali chimici condivisi tra palme filogeneticamente distanti.

Al contrario, le alte percentuali di 2-etilfurano e di composti furanici nei campioni di foglie femminili indicano una possibile specializzazione difensiva, poco documentata in altre palme e pertanto di particolare interesse per studi futuri. I Green Leaf Volatiles (GLVs),

come esanolo, 3-esen-1-olo e (Z)-2-esenale, presenti fino al 63% nei campioni di foglie maschili, sono noti mediatori delle risposte di difesa contro erbivori e segnali di allarme per la popolazione: la loro rapida accumulazione a seguito di ferite o stress supporta l'ipotesi di un doppio ruolo come attrattivi di nemici naturali e repulsivi nei confronti dei fitofagi.

L'analisi PCA ha evidenziato cluster distinti associati sia al sesso sia all'origine geografica, suggerendo una plasticità chimica potenzialmente adattativa. La presenza di terpeni tipici dei fiori maschili (sylvestrene, α -pinene) e femminili (linalolo) può spiegare le differenze nei tassi di visita degli insetti, mentre la variabilità osservata nelle foglie suggerisce strategie difensive modulate dall'ambiente locale.

Particolarmente rilevante è la coesistenza di composti attrattivi (linalolo, β -ocimene, benzoato di metile) con GLVs deterrenti nello stesso organo: uno scenario coerente con la cosiddetta "cocktail theory" secondo cui, il bouquet complessivo di composti volatili risulta dal bilanciamento tra segnali di invito verso mutualisti (impollinatori) e segnali di allarme verso antagonisti.

Un'importante precisazione riguarda i GLVs, per i quali il tempo di sintesi e rilascio in seguito a danni meccanici o stress biotici/abiotici è quasi istantaneo, a differenza dei VOCs in generale (Ameye et al., 2018). Questi ultimi, infatti, pur essendo specifici per la specie e continuamente emessi dalla pianta, hanno una biosintesi più lenta rispetto ai GLVs. Ameye et al., (2018) hanno inoltre evidenziato che diversi tipi di patogeni e modalità trofiche introducono livelli differenti di emissione di GLVs rispetto ai soli danni meccanici: i patogeni inducono una produzione maggiore rispetto agli insetti o alle ferite meccaniche e si osservano differenze significative nell'emissione tra monocotiledoni e dicotiledoni.

La ricchezza di GLVs e furani nei tessuti feriti di *C. humilis*, suggerisce un potenziale ruolo nel respingere fitofagi quali *Rhynchophorus ferrugineus* o funghi fitopatogeni menzionati in letteratura per le Arecaceae.

Inoltre, l'identificazione di linalolo e benzoato di metile nei fiori femminili e di sylvestrene nei fiori maschili fornisce un set di candidati semiochimici per futuri test comportamentali specifici su impollinatori generalisti come *Apis mellifera* e *Bombus terrestris*, oltre che su *Derelomus chamaeropsis*, coleottero impollinatore-nidificante e talvolta predatore di semi, così come sul coleottero impollinatore *Meligethinus pallidulus*, i quali mostrano una forte fedeltà spaziotemporale alle infiorescenze di *C. humilis* (Liu et al., 2025).

Proprio su questi ultimi due coleotteri, abbiamo condotto dei primi test sperimentali, bioassay olfattometrici (Figura 30).



Figura 30 - Vista dorsale e laterale di *Meligethinus pallidulus* (1-2); vista dorsale di *Derelomus chamaeropsis* (3); contenitori utilizzati per conservare gli insetti raccolti dalle infiorescenze (4); aspiratore boccale per la raccolta degli adulti (5); olfattometro in vetro a sei bracci utilizzato per i bioassay (6).

Tuttavia, quest'ultime analisi sono ancora in corso e saranno necessari ulteriori test per poter comprendere meglio le dinamiche di coevoluzione di questi coleotteri con la *C. humilis*. In conclusione, questo studio fornisce la prima mappatura dettagliata dei VOCs di *C. humilis* in Italia, colmando una lacuna nella conoscenza della chimica funzionale di questa specie chiave negli ecosistemi mediterranei. La coesistenza di segnali attrattivi e difensivi apre la strada a indagini interdisciplinari più approfondite sui meccanismi di mediazione chimica che regolano il delicato equilibrio tra mutualismo e antagonismo nel sistema palma–impollinatore–predatore.

3.1.3. ASTERACEAE

3.1.3.1. *Artemisia* L.

Artemisia è un ampio genere appartenente alla famiglia delle Asteraceae, comprende numerose specie (circa 500) distribuite nelle zone temperate di Europa, America, Asia e Australia, solitamente in habitat secchi o semi-aridi (POWO, 2025). Alcune specie, come *A. vulgaris* L. e *A. campestris* L., sono considerate infestanti, mentre altre (come *A. glacialis* L. e *A. genipi* Weber) presentano un habitat piuttosto limitato, relegato spesso ai margini di aree con nevi perenni. Gli studi paleobotanici suggeriscono che questo genere abbia avuto origine nelle regioni montuose dell'Asia nord-occidentale (Wang, 2004). Il nome del genere, potrebbe derivare dalla dea greca della caccia Artemide, o dal termine greco *artemēs* ("sano"), con riferimento alle proprietà medicinali delle piante che vi appartengono. Descritto per la prima volta da Linneo, è stato tradizionalmente suddiviso in cinque grandi sezioni: *Absinthium*, *Artemisia* (= *Abrotanum*), *Dracunculus*, *Seriphidium* e *Tridentatae* (Jiao et al., 2023), ma una suddivisione più recente propone otto sezioni principali (Willcox, 2009). Un vastissimo numero di pubblicazioni riguarda le proprietà etnofarmacologiche delle specie di *Artemisia*, frequentemente utilizzate nel trattamento di patologie quali malaria, epatite, cancro, infiammazioni e infezioni fungine, batteriche e virali (Abad et al., 2012); inoltre sono state pubblicate diverse revisioni sulle proprietà medicinali (Bora & Sharma, 2011; Hussain, 2000; Ivanescu et al., 2021; Koul et al., 2017; Sharifi-Rad et al., 2022; Kunkel, 1984). *A. campestris*, specie a distribuzione ampia nell'emisfero settentrionale (Facciola, 1990; Dib et al., 2017; Tutin et al., 1976), comprende nove taxa riconosciuti a livello di sottospecie (POWO, 2025), tra cui alcuni endemici, come *A. campestris* subsp. *borealis* (Pall.) H.M. Hall & Clem. (Alpi e Russia artica) (Guarino et al., 2009), *A. campestris* subsp. *cinerea* Le Houérou (Tunisia), *A. campestris* subsp. *lempergii* Sennen (Francia) e *A. campestris* subsp. *variabilis* (Ten.) Greuter, endemica dell'Italia. L'uso in medicina tradizionale di queste piante come antidiabetiche e antipertensive, o per il trattamento di disturbi urinari, renali ed epatici, è stato documentato in Marocco, Algeria, Tunisia e Giappone. In Algeria e Serbia, le sottospecie sono ampiamente impiegate come emmenagoghe e come regolatori della circolazione, in particolare nel periodo post-partum, mentre in Tunisia e India vengono utilizzate come antidoti contro i veleni (Tutin et al., 1976). In Italia, *A. campestris* subsp. *glutinosa* (nota localmente come "Tammarice") era usata per le sue proprietà febbrifughe e, nel Sannio (Campania), veniva utilizzata per eliminare le verruche (Amico & Sorce, 1997); mentre *A. campestris* subsp. *campestris* è impiegata in

Sicilia e Lucania come digestivo, aromatizzante, carminativo, emolliente o cicatrizzante per piaghe e ferite lievi (Capasso et al., 1982; Euro+Med PlantBase, 2025).

In Sicilia sono presenti solo sei taxa del genere *Artemisia*, ovvero: *A. alba* Turra, *A. annua* L., *A. arborescens* (Vaill.) L., *A. verlotiorum* Lamotte, *A. campestris* subsp. *campestris* e *A. campestris* subsp. *variabilis* (Filigheddu & Urbani, 1994)

***Artemisia campestris* subsp. *variabilis* (Ten.) Greuter**



Figura 31 - *Artemisia campestris* subsp. *variabilis*, Colli San Rizzo, Messina.

A. campestris subsp. *variabilis*, è un taxon piuttosto raro, endemico della Sicilia, della Sardegna e dell'Italia meridionale (POWO, 2025). Si tratta di una pianta erbacea, camefita suffruticosa (Ch suffr); è una specie perenne e legnosa alla base, con gemme svernanti situate tra 2 e 30 cm dal suolo, le porzioni erbacee disseccano annualmente, mentre le parti legnose permangono anche durante la stagione invernale. Le foglie sono glabre e presentano un odore aromatico intenso.

Le indagini fitochimiche sui costituenti non volatili delle sottospecie di *A. campestris* hanno evidenziato la presenza di diversi flavonoidi, acidi fenolici, cumarine e isocumarine, la cui presenza è stata recentemente oggetto di revisione (Dib, 2017). Numerosi articoli sono stati pubblicati anche sugli estratti e sugli oli essenziali (EO) delle sottospecie di *A. campestris*. Sia gli estratti polari (metanolici, etanolici e acquosi) sia gli oli essenziali di questi taxa hanno dimostrato un ampio spettro di attività farmacologiche, come effetti antiossidanti (Dib et al., 2019), insetticidi (Boukraa et al., 2022), antibatterici (Altunkaya et al., 2014), antivirali (Gavanji et al., 2015) e antitumorali (Ashok & Upadhyaya, 2013).

Recentemente, è cresciuto l'interesse verso gli oli essenziali come potenziali agenti anticancro, poiché diverse linee cellulari tumorali hanno mostrato sensibilità ad attività

apoptotiche selettive (Buhagiar et al., 1999; Paik et al., 2005). È stato dimostrato che i composti volatili di diversi oli essenziali di *Artemisia* sono responsabili di un effetto antiproliferativo (Cha et al., 2005; Cha et al., 2009). Ad esempio, è stato osservato che l'olio essenziale di *A. vulgaris* sia in grado di indurre apoptosi nelle cellule HL-60 attraverso vie caspasi-dipendenti, coinvolgendo le caspasi-3, -9 e -8, attivate dalla perdita $\Delta\Psi_m$ mediata da Bcl-2/Bax/Bid e dal conseguente rilascio del citocromo c nel citoplasma, attivando così la cascata delle caspasi (Saleh et al., 2014).

Sulla base di queste premesse, l'obiettivo di questo lavoro è stato non solo indagare la diversità compositiva dell'olio essenziale di *A. campestris* subsp. *variabilis*, confrontandola con la composizione degli oli essenziali di diverse sottospecie di *A. campestris*, ma soprattutto esplorare l'attività citotossica dei due principali composti, capillene e 2,4-pentadiinilbenzene, isolati mediante tecniche cromatografiche e identificati chiaramente tramite GC-MS e spettroscopia NMR, contro tre linee cellulari tumorali umane: carcinoma mammario (MDA-MB 231), melanoma maligno (A375) e carcinoma del colon (CaCo2), attualmente tra le forme tumorali più diffuse.

Analisi OEs *Artemisia campestris* subsp. *variabilis*

L'olio essenziale (EO) di *Artemisia campestris* subsp. *variabilis*, ottenuto per idrodistillazione dalle parti aeree in piena fioritura è di colore giallo pallido. Complessivamente, sono stati identificati nove composti diversi, riportati in tabella 10.

Tabella 10 - Composizione chimica (%) dell'olio essenziale di *Artemisia variabilis*, raccolto in Sicilia, Italia.

No.	Compounds ^a	LRI ^b	LRI ^c	Area ^d (%)
1	α -Pinene	932	933	3.36
2	β -Pinene	971	974	35.31
3	β -Myrcene	989	992	1.16
4	Limonene	1023	1029	4.17
5	β -trans-Ocimene	1035	1037	2.17
6	β -cis-Ocimene	1043	1043	1.70
7	allo-Ocimene	1125	1125	1.31
8	2,4-Pentadiynilbenzene	1275	1286	14.24
9	Capillene	1485	1479	36.45
	Monoterpene			49.18
	Hydrocarbons			
	Alkynes			50.69
	Total			99.87

^a Components listed in order of elution on an DB-5 MS column; ^b Linear retention indices on a DB-5MS non-polar column; ^c Linear retention indices based on literature; ^d Percentage amounts of the separated compounds calculated from integration of the peaks.

L'olio è risultato ricco in idrocarburi monoterpenici (49,31%), con il β -pinene (35,31%) come composto nettamente predominante all'interno di questa classe. Altri monoterpeni presenti in quantità moderata ma significativa sono limonene (4,17%) e α -pinene (3,36%). Tuttavia, il principale costituente dell'olio essenziale è risultato essere capillene (36,45%) (Figura 32), componente principale della classe degli alchini (50,69%), seguito da 2,4-pentadiinilbenzene (14,24%).

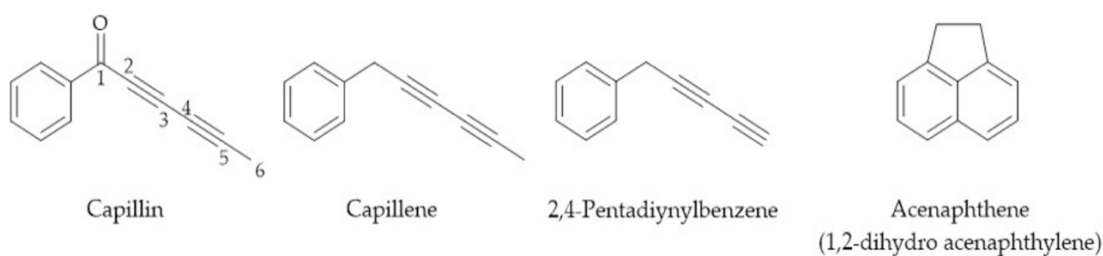


Figura 32 - Strutture chimiche di capillina, capillene, 2,4-pentadiinilbenzene e acenaftene.

La funzione alchinica, una delle unità strutturali più importanti della chimica organica, consente, attraverso opportune modificazioni chimiche (Lamberth, 2009), di sintetizzare diversi composti che possono essere studiati per la loro potenziale attività biologica. In natura, non è facile trovare composti alchinnici, ma numerose piante del genere *Artemisia* ne sono ricche. Diversi derivati contenenti alchini, funzionalizzati con gruppi arilici, hanno mostrato interessanti proprietà biologiche e, in particolare, sono stati studiati come agenti insetticidi (Casida, 1970), pesticidi (Raffa & Priester, 1985; Scott et al., 2000) e per la protezione delle piante (Brown et al., 1996; Bernard, 1993); tuttavia, nessuno di questi prodotti naturali era mai stato indagato come agente citotossico o antitumorale.

Confronto con altre specie presenti in letteratura

I dati ottenuti nel presente lavoro non sembrano essere in linea con quelli precedentemente pubblicati sulla composizione dell'olio essenziale di altre accessioni di *A. campestris* subsp. *variabilis* (provenienti da Sardegna, Calabria e Italia centrale) (Bellomaria et al., 2001).

In tali articoli scientifici viene riportata la presenza prevalente di 1,2-diidroacenaftilene, con una percentuale variabile tra il 30,0 e il 77,3%. Questo composto è un isomero strutturale del capillene (Figura 32) e la somiglianza tra i due, sia in termini di indice di Kovats che di frammentazione di massa, potrebbe aver indotto gli autori a una errata identificazione.

In tabella 11 sono riportati i principali composti (>3%) identificati negli oli essenziali di tutte le sottospecie di *A. campestris* presenti in letteratura.

Tabella 11 - Principali componenti (>3%) negli EOs dei taxa di *Artemisia campestris* riportati in letteratura.

<i>A. campestris</i> subspecies	Parts	Components	Origin	Ref.
n.s.	ap	β -pinene (15.5), α -pinene (11.2), myrcene (10.3), germacrene D (9.0), (<i>Z</i>)- β -ocimene (8.3), γ -curcumene (6.4), limonene (4.3), <i>p</i> -cymene (4.3)	Algeria, Salah Bey	Ammar et al., 2020
n.s.	ap	α -terpinyl acetate (18.8), α -pinene (18.4), camphor (9.2), camphene (7.7), limonene (5.2), borneol (5.2), α -terpineol (3.6)	Algeria, Boussaada	Belhattab et al., 2011
n.s.	ap	(<i>Z,E</i>)-farnesol (10.3), cedrol (5.4), verbenone (3.8), myrcene (3.3), <i>trans</i> -calamenene (3.0)	Algeria, Djelfa	Dob et al., 2005
n.s.	ap	β -pinene (25.6), sabinene (17.0), α -pinene (9.9), limonene (6.6), <i>p</i> -cymene (4.1), β -eudesmol (3.6), myrcene (3.3),	Algeria, Djebel Amour	Boulanouar et al., 2013
n.s.	ap	myrcene (18.2), α -pinene (15.7), <i>trans</i> - β -ocimene (13.9), <i>p</i> -cymene (9.0), camphor (6.5), γ -terpinene (5.3), β -pinene (4.2), α -phelladrene (4.1), <i>cis</i> - β -ocimene (3.6), 1,8-cineole (3.3)	Algeria, Khenchela	Ghorab et al., 2013
n.s.	fl	spathulenol (23.9), α -pinene (23.9), β -pinene (4.5), bicyclgermacrene (12.0), (<i>Z</i>)- β -ocimene (6.8), germacrene D (6.6), limonene (3.4), <i>p</i> -cymene (4.8)	Iran	Kazemi et al., 2009
n.s.	lv	α -pinene (23.0), spathulenol (15.8), β -pinene (12.6), limonene (6.3), (<i>Z</i>)- β -ocimene (5.4), (<i>E</i>)- β -ocimene (3.9)	Iran	Kazemi et al., 2009
n.s.	st	α -pinene (29.2), spathulenol (29.2), bicyclgermacrene (9.1), β -pinene (6.3), germacrene D (5.3), caryophyllene oxide (3.5), limonene (3.4), (<i>Z</i>)- β -ocimene (3.2)	Iran	Kazemi et al., 2009
n.s.	seeds	β -pinene (12.0), spathulenol (10.8), α -pinene (7.5), limonene (7.0), <i>p</i> -cymene (5.4), β -eudesmol (3.9)	Morocco	Al Jahid et al., 2017
n.s.	ap	spathulenol (10.2), β -eudesmol (4.05), <i>p</i> -cymene (3.8), δ -cadinene (3.7)	Morocco	Dib et al., 2017
n.s.	ap	α -pinene (41.0), β -pinene (29.7), limonene (6.4), sabinene (4.5)	Russia, Bashkortostan	Khalilov et al., 2001
n.s.	ap	spathulenol (9.2), β -pinene (9.1), α -pinene (3.4), germacrene D (3.3), 4-hydroxy-9- <i>epi</i> - β -caryophyllene (3.0)	Serbia	Chalchat et al., 2003
n.s.	lv, st	β -pinene (36.4), 2-undecanone (14.7), limonene (10.6), benzene (6.3), α -pinene (5.8)	Tunisia	Abidi et al., 2018
n.s.	lv	β -pinene (49.8-24.0), α -pinene (12.5-5.9), <i>p</i> -cymene (9.4-3.4), limonene (9.3-4.9), spathulenol (8.9-1.2), γ -terpinene (6.5-2.0), eudesmol (6.4-1.0), (<i>Z</i>)- β -ocimene (5.5-0.2)	Tunisia	Akrout et al., 2003
n.s.	lv	β -pinene (27.9-24.2), <i>p</i> -cymene (22.3-17.4), α -pinene (11.0-4.1), camphor (10.3-0), spathulenol (10.0-0), γ -muurolene (9.6-0), <i>ar</i> -curcumene (6.9-0), α -cubebene (6.6-0), β -eudesmol (6.0-4.4), geranyl acetate (5.0-0), γ -terpinene (5.0-0), (<i>Z</i>)- β -ocimene (4.5-0),	Tunisia	Akrout et al., 2001

n.s.	ap	β -pinene (20.7), limonene (10.5), γ -terpinene (10.2), germacrene D (9.5), myrcene (7.9), α -pinene (6.0), (<i>E</i>)- β -ocimene (4.3), carvacrol (4.0), (<i>Z</i>)- β -ocimene (4.1), β -selinene (3.3), β -eudesmol (3.3)	Tunisia, Djelfa	Touil et al., 2014
n.s.	lv	β -pinene (48.5), α -pinene (12.5), limonene (7.7), <i>p</i> -cymene (4.6), γ -terpinene (3.6), myrcene (3.3)	Tunisia, Beni-Khedache	Akrout et al., 2010
n.s.	ap	β -pinene (34.2), limonene (8.2), germacrene D (7.3), γ -terpinene (6.1), myrcene (6.0), α -pinene (5.3), (<i>Z</i>)- β -ocimene (4.6), (<i>E</i>)- β -ocimene (4.3)	Tunisia, Beni-Khedache	Akrout et al., 2011
n.s.	ap	1,2-dihydro acenaphthylene (20.7), tremetone (15.8), capillin (10.4), spathulenol (6.5), β -pinene (6.3), methyl-eugenol (5.5), α -thujone (4.), <i>p</i> -cymene (3.7)	Turkey	Baykan Erel et al., 2012
<i>borealis</i>	ap	caryophyllene oxide (18.2), α -pinene (15.3), β -pinene (9.8), spathulenol (9.3), 2,3-dihydro-1,8-cineole (5.2), limonene (4.9), pinocarveol (3.8),	Italy	Mucciarelli et al., 1995
<i>campestris</i>	ap	capillene (46.9-12.3), α -pinene (11.6-5.9), <i>p</i> -cymene (10.6-3.3), β -pinene (9.6-8.2), β -myrcene (6.5-3.3), spathulenol (7.1-3.1), capillin (3.1-0.9)	Algeria	Boukhalkhal et al., 2018
<i>campestris</i>	ap	1,8-cineole (19.2), spathulenol (18.7), α -pinene (16.5), <i>epi</i> -cubenol (14.1), β -pinene (10.7), caryophyllene oxide (5.7), cuminaldehyde (4.7)	Italy	Dib et al., 2017
<i>campestris</i>	ap	caryophyllene oxide (38.8-8.5), germacrene D (15.0-3.5), humulene epoxide II (8.1-0.7), α -pinene (6.8-0), β -pinene (6.8-0), spathulenol (6.8-0), β -caryophyllene (6.2-1.6), juneol (6.1-0), <i>cis</i> -pinane (6.0-0.8), β -pinene (5.5-0)	Lithuania	Judzentiene et al., 2010
<i>campestris</i>	ap	germacrene D (31.2-1.2), caryophyllene oxide (16.1-1.0), γ -curcumene (14.8-0), β -pinene (13.8-0.1), α -pinene (11.4-0.4), β -seliene (10.8-0), β -caryophyllene (10.0-0.7), humulene epoxide II (9.8-0.1), (<i>E,E</i>)- α -farnesene (9.4-0.5), β -elemene (7.6-0.3), β -ylangene (7.6-0.4), α -cadinol (7.4-0.7), germacra-4(15),5,10(14)-trien-1 α -ol (6.3-0.2), spathulenol (6.1-0), (<i>Z</i>)- β -farnesne (5.6-0), limonene (5.0-0), α -humulene (5.0-0.2),	Lithuania	Judzentiene et al., 2014
<i>campestris</i>	fl	germacrene D (28.0), γ -humulene (6.2), β -caryophyllene (5.9), (<i>E,E</i>)- α -farnesene (4.3), bornyl acetate (3.3), α -humulene (3.3)	Poland	Lis & Kowal, 2015
<i>campestris</i>	lv	germacrene D (27.8), γ -humulene (8.2), germacra-4(15),5,10(14)-trien-1 α -ol (5.5), α -pinene (5.0), β -caryophyllene (4.2), (<i>E,E</i>)- α -farnesene (3.5), β -pinene (3.4), bornyl acetate (3.4)	Poland	Lis & Kowal, 2015
<i>campestris</i>	st	(<i>Z</i>)-falcarinol (19.0), germacrene D (9.7), (<i>E</i>)- β -farnesene (4.3), germacra-4(15),5,10(14)-trien-1 α -ol (4.2), β -caryophyllene (4.1), γ -humulene (4.0), caryophyllene oxide (3.2)	Poland	Lis & Kowal, 2015
<i>campestris</i>	r	(<i>Z</i>)-falcarinol (38.8), humulene epoxide II (7.0), presilphiperfolan-9 α -ol (6.4), borneol (4.7), γ -eudesmol (4.4), caryophyllene oxide (3.2)	Poland	Lis & Kowal, 2015
<i>glutinosa</i>	ap	β -pinene (31.6-18.6), limonene (11.1-5.5), γ -terpinene (9.6-2.0), <i>p</i> -cymene (8.5-3.9), β -eudesmol (6.1-0.9), β -myrcene (5.7-1.4), <i>cis</i> - β -ocimene (5.6-0), α -curcumene (5.6-1.7), α -pinene (5.5-2.0),	Algeria, Laghouat	Touil et al., 2014

		spathulenol (5.0-0.8), geranyl isovalerate (3.9-1.2), 4-terpineol (3.5-1.5)		
<i>glutinosa</i>	ap	β -pinene (40.4-23.2), α -pinene (14.9-3.8), <i>p</i> -cymene (11.6-6.9), limonene (11.5-7.5), myrcene (7.9-1.7), γ -terpinene (6.1-3.5), <i>trans</i> - β -ocimene (5.1-1.1), spathulenol (5.0-0.8), <i>cis</i> - β -ocimene (4.7-1.1), α -curcumene (4.2-0.7)	Algeria, Dielfa	Boukhalkhal et al., 2018
<i>glutinosa</i>	ap	β -pinene (41.0), <i>p</i> -cymene (9.9), α -terpinene (7.9), limonene (6.5), myrcene (4.1), β -phellandrene (3.4%), α -pinene (3.2)	Tunisia	Neffati et al., 2008
<i>glutinosa</i>	n.s.	<i>ar</i> -curcumene, caryophyllene oxide, <i>p</i> -cymene, β -pinene, germacrene D	Italy	De Pascual-Teresa et al., 1981
<i>glutinosa</i>	fl	β -pinene (57.2-6.9), germacrene D (28.6-0.4), bicyclogermacrene (14.5-1.0), myrcene (11.2-1.7), α -pinene (9.2-0.4), α -bisabolol (7.0-1.1), methyl eugenol (6.9-0.4), limonene (6.7-1.6), spathulenol (6.6-0.9), viriflorol (6.6-0.9), (<i>E,E</i>)- α -farnesene (5.9-0.2), <i>trans</i> - β -ocimene (5.4-1.1),	Italy	Bellomaria et al., 2001
<i>glutinosa</i>	lv	β -pinene (24.2), germacrene D (13.1), <i>cis</i> - β -ocimene (8.3), bicyclogermacrene (7.6), <i>trans</i> - β -ocimene (6.3), α -pinene (5.3), limonene (4.0), myrcene (3.8), sabinene (3.6), (<i>E,E</i>)- α -farnesene (3.0)	Italy	Bellomaria et al., 2001
<i>glutinosa</i>	ap	γ -terpinene (46.5-1.4), capillene (33.1-8.9), 2,4-pentadiynylbenzene (29.7-16.2), spathulenol (11.3-0), <i>O</i> -methyl eugenol (6.6-4.5), 1-phenyl-2,4-pentadiynone (capillin) (6.0-0), <i>p</i> -cymene (4.5-1.7), β -pinene (3.7-0),	France	Juteau et al., 2002
<i>maritima</i> *	ap	β -pinene (17.8), cadin-4-en-7-ol (16.4), γ -terpinene (8.7), (<i>Z</i>)- β -ocimene (7.4), aromadendrene (6.7), δ -cadinene (5.1), limonene (4.2)	Portugal	Silvestre et al., 1999
<i>maritima</i> *	ap	β -pinene (54.5), cadin-4-en-7-ol (9.5), (<i>Z</i>)- β -ocimene (6.0), γ -terpinene (4.6), β -phellandrene (3.2), α -pinene (3.1),	Portugal	Rocha et al., 2021
<i>variabilis</i> **	fl	1,2-dihydro acenaphthylene (77.3-63.1), <i>cis</i> - β -ocimene (10.7-5.5), β -pinene (5.8-3.8), α -pinene (4.6-0.8), γ -terpinene (4.5-3.1)	Italy, Sardinia	Bellomaria et al., 2001
<i>variabilis</i> **	lv+st	1,2-dihydro acenaphthylene (58.0), β -pinene (12.6), γ -terpinene (6.1), <i>cis</i> - β -ocimene (5.3), α -pinene (4.8)	Italy, Campania	Bellomaria et al., 2001
<i>variabilis</i> **	fl	1,2-dihydro acenaphthylene (40.8-30.0), β -pinene (30.5-13.7), (<i>E</i>)-nerolidol (7.8-0), <i>cis</i> - β -ocimene (6.7-1.0), <i>trans</i> - β -ocimene (6.7-0.8), camphor (6.1-0), γ -terpinene (5.2-0.5), α -pinene (3.1-1.2)	Italy, Calabria	Bellomaria et al., 2001
<i>variabilis</i> **	lv+st	1,2-dihydro acenaphthylene (48.8), <i>cis</i> - β -ocimene (11.7), (<i>E</i>)-nerolidol (8.7), γ -terpinene (8.2), β -pinene (3.5)	Italy, Molise	Bellomaria et al., 2001
<i>variabilis</i> **	fl	1,2-dihydro acenaphthylene (30.5), β -pinene (15.8), γ -terpinene (14.3), <i>cis</i> - β -ocimene (13.8), <i>trans</i> - β -ocimene (5.4), α -pinene (3.8), limonene (3.3)	Italy, Molise	Bellomaria et al., 2001

n.s.: name of the subspecies not indicated; ap = aerial parts; fl = flowers; lv = leaves, st = stems; r = roots; * Syn.:

Artemisia crithmifolia L.; ** Syn: *Artemisia variabilis* Ten.

Per confermare l'identificazione GC-MS, si è deciso di separare i due alchini mediante cromatografia statica, e di confermarne la struttura tramite risonanza magnetica nucleare (^1H e ^{13}C NMR). I segnali presenti negli spettri ^1H NMR dei due composti risultano molto simili. La differenza maggiore è rappresentata dalla presenza, esclusiva nel capillene, di un segnale per un gruppo metilico terminale a 1,94 ppm. Le molteplicità del gruppo CH_3 -6 (1,94 ppm, 3H, t, $J = 1,25$ Hz, H-6, figura 33) e del protone alchilico terminale del 2,4-pentadiinilbenzene (δH 2,05, 1H, t, $J = 1,25$ Hz, H-5, figura 34) sono molto simili a causa del disaccoppiamento H-H a lungo raggio tra i protoni terminali dei due composti (H-6 per il capillene e H-5 per il 2,4-pentadiinilbenzene) con i protoni del gruppo $-\text{CH}_2-\text{O}$.

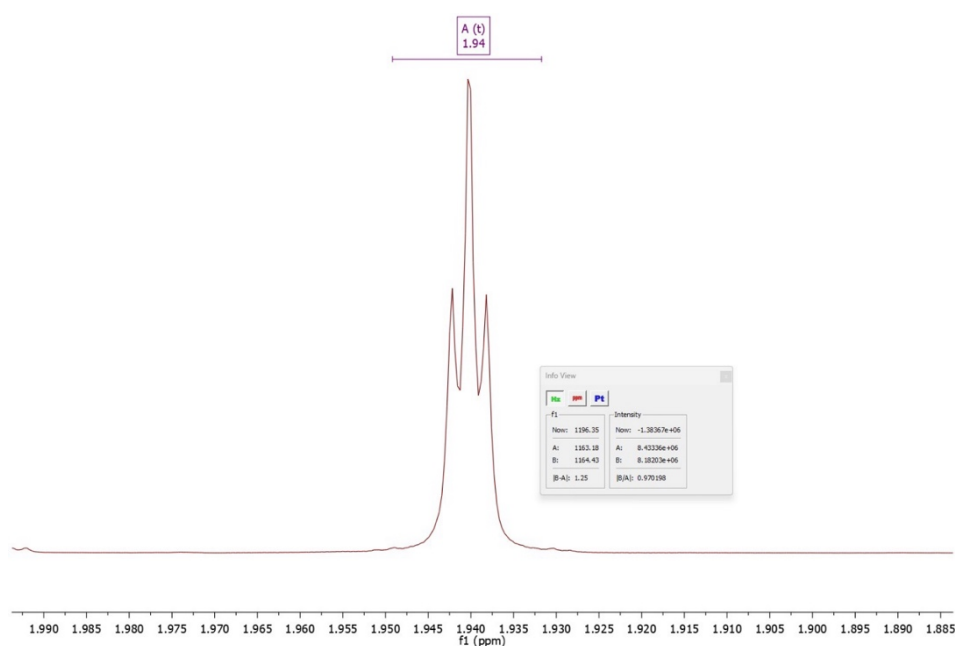


Figura 33 - Ingrandimento del segnale del gruppo CH_3 -6 nel capillene.

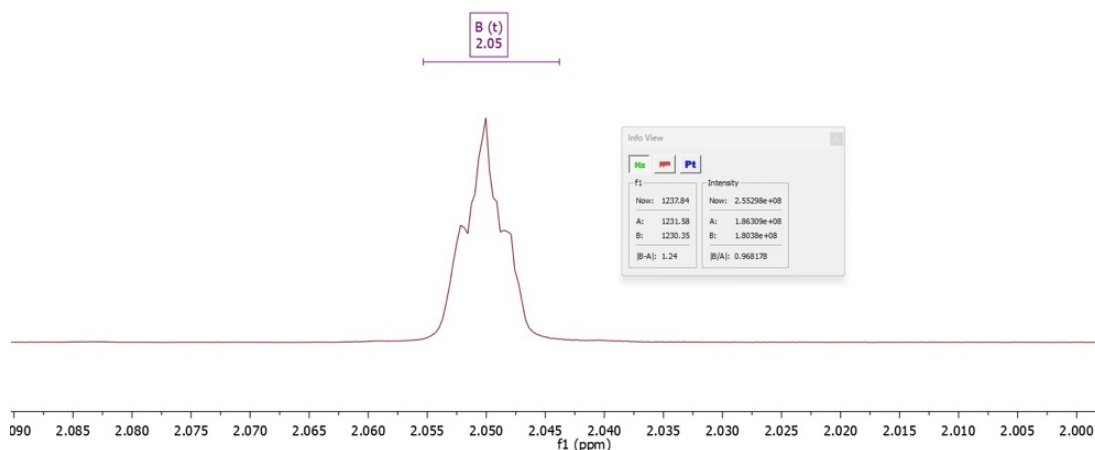


Figura 34 - Ingrandimento del segnale del protone vinilico nel 2,4-pentadiinilbenzene.

Tali costanti di accoppiamento elevate (5J o superiori) sono tipiche degli alchini e degli alleni coniugati (Katsumi, 1983; Kreevoy, 1961). Inoltre, la presenza del gruppo $-CH_3$ nel capillene è confermata anche dalle correlazioni HMBC tra il segnale dei protoni equivalenti (1,94 ppm) dello stesso gruppo metilico e i segnali a 64,43 e 73,70 ppm, riferibili al carbonio C4 e C5.

Lo spettro ^{13}C NMR (Figura 35) del 2,4-pentadiinilbenzene mostra 6 segnali caratteristici, compresi tra 135 e 127 ppm, relativi a un anello aromatico monosostituito; un segnale a 25,41 ppm per un gruppo $-CH_2$; tre segnali per atomi di carbonio quaternari su tripli legami (65,49; 68,24; e 75,43 ppm); e un segnale per un gruppo $-CH$ terminale a 66,65 ppm.

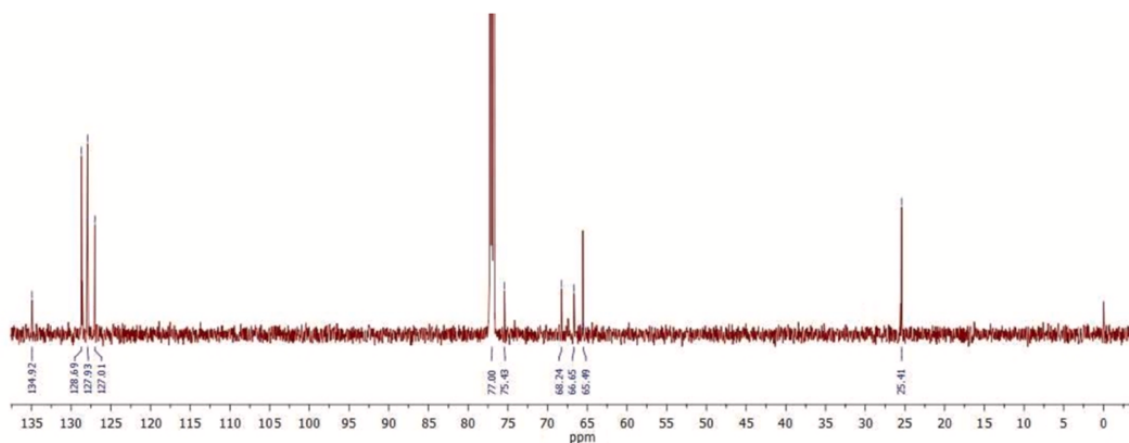


Figura 35 - Spettro ^{13}C NMR del 2,4-pentadiinilbenzene.

I dati spettrali relativi al carbonio (Figura 36) del capillene risultano molto simili a quelli del 2,4-pentadiinilbenzene. La regione aromatica è anch'essa costituita da 6 segnali tipici con spostamenti chimici compresi tra 135 e 125 ppm. La differenza principale risiede nella presenza di un segnale a 4,11 ppm, tipico di un gruppo $-CH_3$ (C-6), legato al gruppo alchilico coniugato.

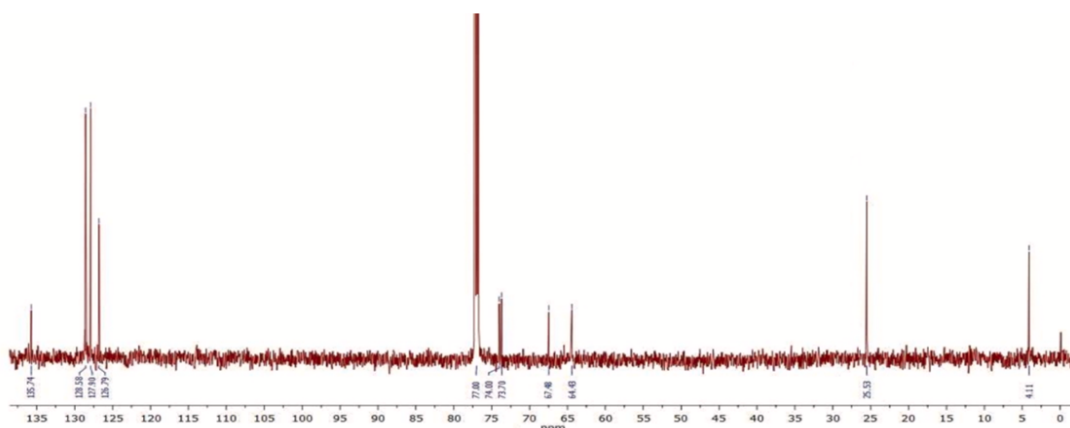


Figura 36 - Spettro ^{13}C NMR del capillene.

Questi risultati spettroscopici sono pienamente coerenti con quelli già riportati in letteratura, per la prima volta, su questi due composti (Katsumi, 1983). La presenza di questi derivati alchidici è stata già segnalata, ad esempio, in *A. campestris* subsp. *campestris* (Boukhalkhal et al., 2018) e in *A. campestris* subsp. *glutinosa* (Juteau et al., 2002)

Prove biologiche: effetti dell'EO di *Artemisia campestris* subsp. *variabilis* sulla vitalità delle cellule tumorali

Le piante del genere *Artemisia* mostrano un potenziale utilizzo nella medicina moderna, in particolare nel trattamento del cancro. *Artemisia* e i suoi fitocomposti attivi sono noti per le loro proprietà antimalariche, antiossidanti, citotossiche, antispasmodiche, antielmintiche, neuroprotettive, antinfiammatorie e antimicrobiche (Farrukh Hussain et al., 2017).

In ambito oncologico, la pianta e i suoi composti bioattivi agiscono su molteplici vie molecolari. Studi precedenti hanno dimostrato che i composti di *Artemisia* possono modulare diversi pathway nelle cellule tumorali, tra cui: attivazione delle caspasi, modulazione delle proteine Bcl-2, generazione di specie reattive dell'ossigeno (ROS), riduzione del potenziale di membrana mitocondriale, blocco del ciclo cellulare nelle fasi S e G2/M, soppressione del segnale Notch 1 e inibizione dell'attività del NF- κ B (Taleghani et al., 2020).

Inoltre, è stato riportato che gli oli essenziali (EO) possiedono una vasta gamma di attività farmacologiche, tra cui effetti antitumorali (Buhagiar et al., 1999; Paik et al., 2005). Nel nostro studio, è stata valutata l'attività citotossica dell'EO di *A. campestris* subsp. *variabilis* e dei suoi principali costituenti su tre linee cellulari tumorali umane e su una linea cellulare non tumorale.

Gli esperimenti sono stati condotti su cellule di carcinoma mammario umano MDA-MB-231, melanoma maligno A375, adenocarcinoma del colon CaCo2 e cellule embrionali renali umane non tumorali HEK293, al fine di determinare gli effetti dell'EO e dei suoi componenti principali sulla vitalità cellulare. Tutte le linee cellulari sono state esposte a concentrazioni crescenti di EO e dei suoi costituenti principali — 2,4-pentadienilbenzene, β -pinene e capillene — per 72 ore. La vitalità cellulare è stata misurata mediante saggio MTT. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 12 e figura 37.

Tabella 12 - Attività citotossica in vitro e indice di selettività (SI) dell'olio essenziale di *Artemisia campestris* subsp. *variabilis* e dei suoi principali componenti.

	Cell line (IC ₅₀ µg/mL) ^a			
	A375 ^b	MDA-MB 231 ^c	CaCo2 ^d	HEK293 ^e
EO	7.55	11.17	23.05	9.55
95 % C.I. ^f	6.55–8.7	10.06–12.40	20.15–26.37	8.3–10.98
SI ^g	1.26	0.85	0.41	
2,4-Pentadiynylbenzene	0.29**	0.39*	0.45*	0.25*
95 % C.I.	0.27–0.31	0.36–0.42	0.41–0.5	0.24–0.26
SI	0.86	0.64	0.55	
β-Pinene	27.37*	43.06*	37.56*	ND
95 % C.I.	20.99–35.69	38.21–48.52	33.54–42.06	
SI	–	–	–	
Capillene	0.14**	0.42*	0.52*	0.16*
95 % C.I.	0.12–0.16	0.37–0.47	0.47–0.56	0.15–0.17
SI	1.14	0.38	0.31	
Positive control				
Cisplatin	0.60	3.12	3.01	ND
95 % C.I.	0.47–0.67	2.54–3.36	2.14–3.89	

ND: not determined. * $P < 0.001$ ** $P < 0.01$ Statistically different from EO and its components. ^a IC₅₀ = The concentration of compound that affords a 50 % reduction in cell growth (after 72 h of incubation). ^b Human malignant melanoma cell line. ^c Human breast adenocarcinoma cell line. ^d Human colon adenocarcinoma cell line. ^e Human embryonic kidney cell line. ^f Confidence interval. ^g Selectivity index, calculated as the ratio of IC₅₀ for HEK293 cells /tumor cell lines: an SI value >3 accordingly indicates high selectivity (Bézivin et al. 2003).

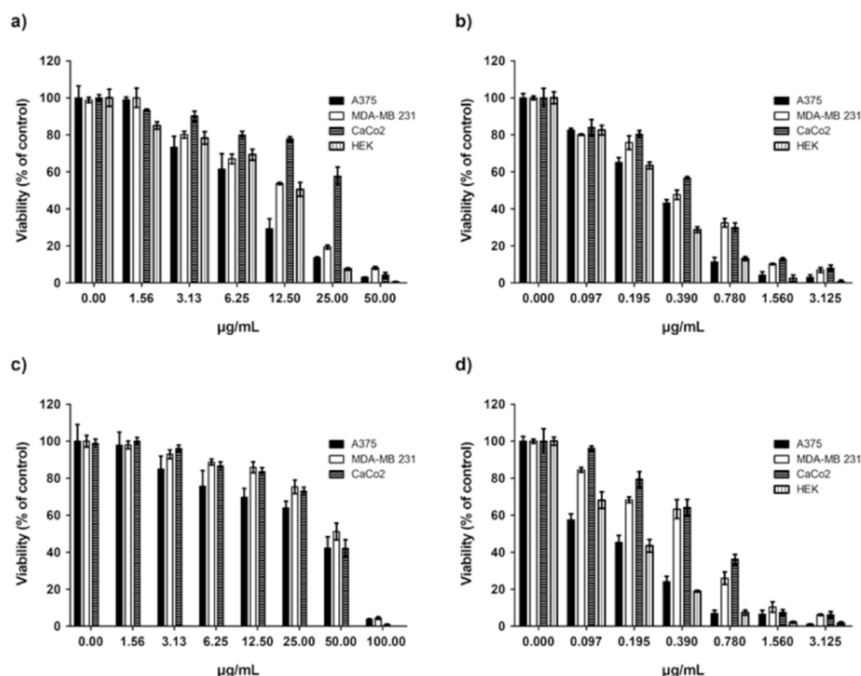


Figura 37 - Effetto citotossico dell'olio essenziale di *A. campestris* subsp. *variabilis* e dei suoi principali componenti. La vitalità cellulare è stata determinata sulle linee cellulari A375, MDA-MB 231, CaCo2 e HEK293 mediante saggio MTT. Le cellule sono state trattate per 72 ore con diverse concentrazioni di EO di *A. campestris* (a), 2,4-pentadiinilbenzene (b), β-pinene (c) e capillene (d). I dati sono espressi come media ± SE di tre esperimenti indipendenti.

L'olio ha mostrato un'elevata attività citotossica, con valori di IC₅₀ compresi tra 7,55 µg/mL (A375) e 23,05 µg/mL (CaCo2). Per valutare i composti responsabili dell'attività citotossica, è stato testato l'effetto dei tre componenti isolati dalla frazione dell'olio essenziale. Il 2,4-pentadiinilbenzene ha mostrato una potente attività citotossica, con valori di IC₅₀ compresi tra 0,25 µg/mL (HEK293) e 0,45 µg/mL (CaCo2). Il capillene ha evidenziato un'attività simile, con IC₅₀ tra 0,14 µg/mL (A375) e 0,52 µg/mL (CaCo2). Il β-pinene ha mostrato un'attività citotossica inferiore.

È interessante notare che l'attività inibitoria della crescita del 2,4-pentadiinilbenzene e del capillene è risultata superiore a quella del cisplatino, farmaco chemioterapico ampiamente impiegato per il trattamento di tumori solidi e neoplasie ematologiche (Ozols et al., 2003; Velasquez et al., 1988; Silver et al., 2010).

Sebbene l'attività citotossica dell'EO sulle cellule tumorali sia significativa, il suo indice di selettività (<2) risulta piuttosto basso (tabella 12), poiché l'attività sulle cellule renali non tumorali HEK293 è risultata simile a quella osservata sulle cellule tumorali. I dati suggeriscono una correlazione tra l'attività citotossica dell'EO e il tempo di duplicazione delle cellule. I tempi di raddoppio per A375, MDA-MB-231, CaCo2 e HEK293 sono rispettivamente circa 20 h, 38 h, 62 h e 33 h, come riportato dall'American Type Culture Collection (ATCC), dall'Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Lombardia e dell'Emilia-Romagna (IZSLER) e in altri studi in letteratura (Abaandou et al., 2021).

Confrontando i valori di IC₅₀ dell'EO con i tempi di duplicazione, si è evidenziata una correlazione diretta, analogamente a quanto osservato per altri composti chemioterapici come la camptotecina, inibitore della topoisomerasi I (Tesauro et al., 2019), la cui efficacia aumenta con la velocità di proliferazione cellulare.

In letteratura sono presenti dati relativi all'attività antiproliferativa degli oli essenziali di *Artemisia* (Taleghani et al., 2020). Ad esempio, l'EO di *A. scoparia*, contenente basse concentrazioni di capillene (4,9%) (Sharopov & Setzer, 2011), è stato testato sulla linea tumorale MCF-7 (carcinoma mammario umano), ma è risultato inattivo. Sulla base dei dati della tabella 12, è ipotizzabile che l'attività citotossica dell'EO sia attribuibile principalmente alla presenza di derivati alchidici, mentre il contributo del β-pinene appare minore.

Questi risultati sono coerenti con quanto riportato in letteratura, dove è stato evidenziato che il capillene inibisce la crescita della linea leucemica umana HL60 (Masuda et al., 2015), mentre il β-pinene mostra un'attività moderata su linee cellulari tumorali (Kulig et al., 2022). Non sono disponibili dati sull'attività citotossica del 2,4-pentadiinilbenzene su cellule

tumorali, ma non si può escludere un contributo anche da parte di altri componenti presenti in concentrazioni minori. Nel tentativo di caratterizzare il meccanismo d'azione dell'EO di *A. campestris* su cellule tumorali, è stata analizzata la capacità dell'olio di indurre apoptosi (Figura 38).

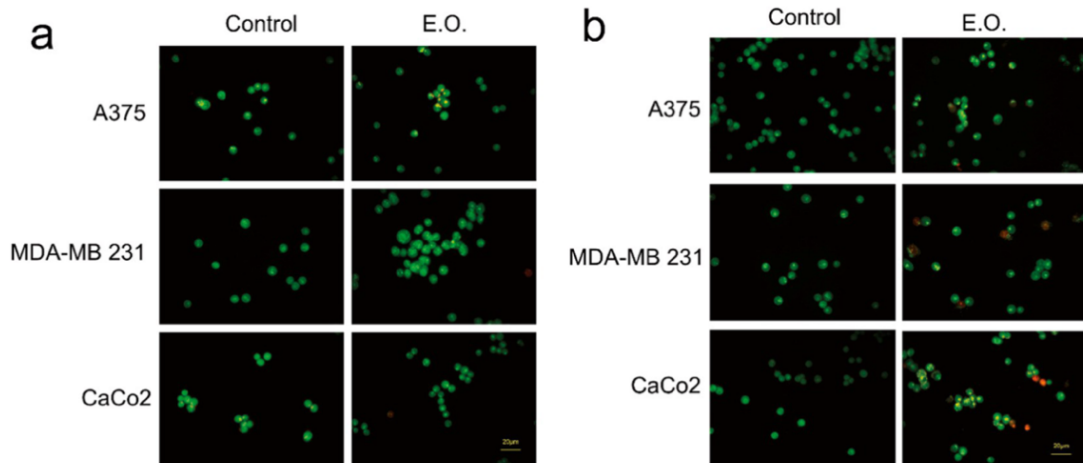


Figura 38 - Doppia colorazione delle cellule A375, MDA-MB 231 e CaCo2 con arancio di acridina e bromuro di etidio per l'analisi delle alterazioni morfologiche apoptotiche indotte dall'olio essenziale di *A. campestris*, osservate al microscopio a fluorescenza. Le cellule sono state incubate per 2 ore (a) e 24 ore (b) in presenza dell'olio alla concentrazione corrispondente ai valori di IC₅₀. Le barre di scala corrispondono a 20 μm.

Le cellule sono state incubate con EO alle concentrazioni di IC₅₀ per 2 e 24 ore e successivamente colorate con arancio di acridina-bromuro di etidio (AO/EB).

Tale metodica rappresenta una tecnica rapida e obiettiva per valutare l'effetto dell'EO sulle linee cellulari analizzate (Liu et al., 2015). Le cellule vitali escludono il bromuro di etidio e sono permeabili all'arancio di acridina, che si lega al DNA producendo una fluorescenza verde. Le cellule non vitali mostrano invece fluorescenza rossa/arancione, per l'ingresso del bromuro di etidio che si lega al DNA.

La figura 38a mostra la risposta in fluorescenza delle cellule esposte all'EO. Dopo 2 ore, la fluorescenza verde suggerisce assenza di necrosi. Dopo 24 ore, le cellule in apoptosi precoce appaiono verde-arancio, mentre quelle in apoptosi tardiva rosso-arancio con nuclei condensati e frammentati (Figura 38b) (Ribble et al., 2005; Unlu et al., 2010). Per esaminare ulteriormente la condensazione della cromatina, è stata utilizzata la colorazione con Hoechst 33258 (Figura 39).

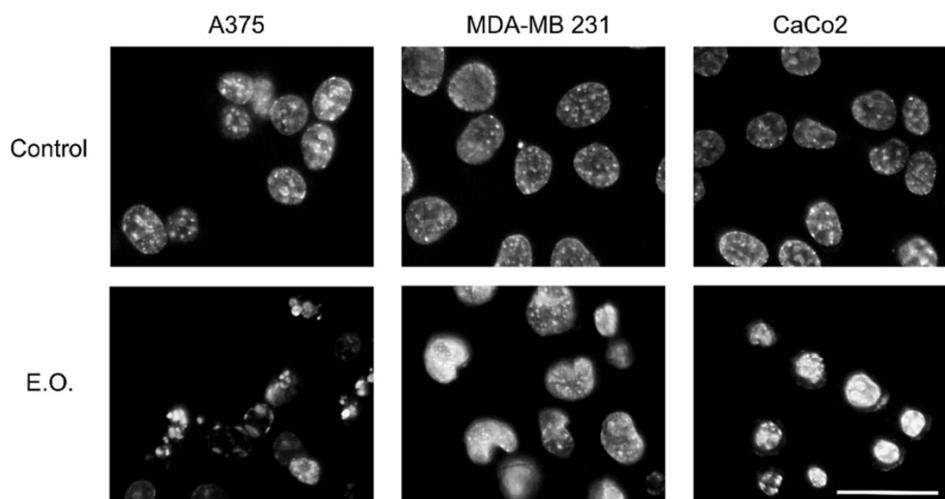


Figura 39 - Colorazione con Hoechst delle cellule trattate con l'olio essenziale di *A. campestris* alla concentrazione corrispondente ai valori di IC₅₀ per 24 ore. Le barre in scala corrispondono a 40 μ m.

I nuclei delle cellule non trattate appaiono piatti, di forma ovale irregolare e colorati in modo omogeneo. Al contrario, i nuclei delle cellule CaCo2 trattate con EO risultano più piccoli, rotondi e fortemente fluorescenti. Nelle cellule A375, si osservano corpi apoptotici tipici; nei nuclei delle MDA-MB-231 si nota deformazione e fluorescenza intensa. Queste osservazioni confermano che l'EO causa condensazione della cromatina in A375, MDA-MB-231 e CaCo2, sebbene i corpi apoptotici siano visibili solo nelle A375. I risultati suggeriscono che l'EO possa agire sulle cellule tumorali attivando processi apoptotici, almeno nelle cellule A375. Questi dati preliminari sono incoraggianti e meriterebbero ulteriori approfondimenti per chiarire i meccanismi d'azione dell'olio essenziale di *A. campestris* e dei suoi principali componenti sulle cellule tumorali.

Conclusioni e prospettive future

In conclusione, questo studio riporta, per la prima volta, l'attività citotossica dell'olio essenziale di *A. campestris* subsp. *variabilis* e le eccellenti proprietà dei suoi due principali alchini: capillene e 2,4-pentadiinilbenzene.

La composizione chimica dell'olio essenziale è stata confermata mediante tecniche spettrometriche (GC-MS) e spettroscopiche (NMR), evidenziando analogie chimiche tra questa sottospecie e altre appartenenti al complesso di *A. campestris*. Dal punto di vista qualitativo, alchini e monoterpeni idrocarburici sono risultati presenti in quantità comparabili, con prevalenza di β -pinene (35,31%), capillene (36,45%) e 2,4-pentadiinilbenzene (14,24%). Questi composti alchinici sono frequentemente riportati all'interno del genere *Artemisia*, ma in alcuni casi il capillene è stato erroneamente

identificato come 1,2-diidroacenaftilene, un suo isomero strutturale. I dati di citotossicità ottenuti su diverse linee cellulari tumorali (A375, MDA-MB 231 e CaCo2) hanno evidenziato che i composti alchinnici mostrano un'eccellente attività antitumorale, con valori di IC₅₀ compresi tra 0,14 e 0,52 µg/mL, contribuendo in modo significativo alla buona attività citotossica dell'olio essenziale nel suo insieme. Inoltre, attraverso studi in fluorescenza mirati a indagare i potenziali meccanismi d'azione dell'EO, è stato osservato che l'olio non induce necrosi, ma piuttosto processi di condensazione e frammentazione cellulare, compatibili con fenomeni apoptotici.

Questi dati preliminari sono fondamentali per approfondire gli studi sull'attività apoptotica dell'olio essenziale e dei suoi principali componenti alchinnici.

3.1.3.2. *Calendula* L.

Calendula è un piccolo genere con sole diciotto specie attualmente accettate (POWO, 2025). L'areale di distribuzione si estende dall'Europa all'Himalaya occidentale, comprendendo la Macaronesia, il bacino del Mediterraneo fino al Sahara e la Penisola Arabica. Alcune di esse crescono in aree molto ristrette: otto sono endemiche del Marocco, una del Turkmenistan e una della Palestina, mentre altre, come *Calendula arvensis* (Vaill.) L. e *C. tripterocarpa* Rupr., hanno una distribuzione piuttosto ampia (Tabella 13) (POWO, 2025).

Tabella 13 - Specie di *Calendula* attualmente riconosciute e loro distribuzione.

Species	Distribution
<i>Calendula arvensis</i> L.	Europe, North Africa, Arabian Peninsula, Middle East
<i>Calendula davisii</i> A.C.Gonç. & P.Silveira	Morocco
<i>Calendula eckerleinii</i> Ohle	Morocco
<i>Calendula karakalensis</i> Vassilcz.	Turkmenistan
<i>Calendula lanzae</i> Maire	Morocco
<i>Calendula maroccana</i> (Ball) B.D.Jacks.	Morocco
<i>Calendula meuselii</i> Ohle	Morocco
<i>Calendula murbeckii</i> Lanza ex Murb.	Morocco
<i>Calendula officinalis</i> L.	Spain, introduced everywhere
<i>Calendula oualidii</i> A.C.Gonç. & P.Silveira	Morocco
<i>Calendula pachysperma</i> Zohary	Palestine
<i>Calendula palaestina</i> Boiss.	Iran, Iraq, Lebanon-Syria, Palestine
<i>Calendula pinnatiloba</i> (Coss. ex Maire) A.C.Gonç. & P.Silveira	Morocco
<i>Calendula ricardoi</i> Simão, Reyes-Bet. & P.Silveira	Canary Islands
<i>Calendula stellata</i> Cav.	Algeria, Morocco, Sicilia, Tunisia
<i>Calendula suffruticosa</i> Vahl	Italy, Spain, Portugal, Turkey, North Africa
<i>Calendula sventenii</i> Simão, Reyes-Bet. & P.Silveira	Canary Islands
<i>Calendula tripterocarpa</i> Rupr.	North Africa, Spain, Middle East, Saudi Arabia

Calendula suffruticosa Vahl, nativa di Italia, Spagna, Portogallo, Turchia e Nord Africa, comprende ventisette sottospecie attualmente riconosciute (POWO, 2025).

In Sicilia si rinvenivano sette taxa: *C. arvensis* (Vaill.) L., *C. officinalis* L., *C. stellata* Cav., *C. tripterocarpa* Rupr., *C. suffruticosa* Vahl subsp. *suffruticosa*, *C. suffruticosa* subsp. *maritima* (Guss.) Meikle (sin. *C. maritima* Guss.; *C. incana* subsp. *maritima* (Guss.) Ohle) e *C. suffruticosa* subsp. *fulgida* (Raf.) Guadagno (sin. *C. fulgida* Raf.; *C. cariensis* Boiss.; *C. noëana* Boiss.; *C. suffruticosa* subsp. *gussonei* Lanza) (Euro+Med PlantBase, 2025; Bartolucci et al., 2018; Galasso et al., 2024).

Le specie del genere *Calendula* sono note per numerose proprietà etnofarmacologiche. *C. arvensis* è utilizzata nella medicina popolare sarda come antinfiammatorio, emmenagogo, diaforetico e sedativo (Dall'Acqua et al., 2008), mentre in Calabria il decotto dei capolini è impiegato nel trattamento delle ustioni (Passalacqua et al., 2007). In Pakistan le foglie sono applicate localmente per la loro azione cicatrizzante (Abbasi et al., 2010), mentre in Iran le parti aeree vengono utilizzate nel trattamento dei calcoli renali e biliari (Ghorbani, 2005).

C. officinalis è usata a scopo medicinale fin dal XII secolo ed è stata coltivata da Egizi, Greci, Indù e Arabi. È riportata nella medicina ayurvedica e Unani per le sue proprietà antipiretiche, antinfiammatorie, antiepilettiche e antimicrobiche (Kasiram et al., 2000).

Nella medicina tradizionale e omeopatica, *C. officinalis* è impiegata per vene varicose, emorroidi, disturbi mestruali, insonnia, tensione nervosa, ulcere duodenali e disturbi della vista (Ćetković et al., 2004). In Egitto è storicamente utilizzata per trattare infiammazioni degli organi interni, ulcere gastrointestinali, dismenorrea, come diuretico e diaforetico nelle convulsioni e contro infiammazioni della mucosa orale e faringea, ferite e ustioni (Yoshikawa et al., 2001). In Italia, la medicina popolare ne fa uso come antipiretico e antinfiammatorio. Il tè di calendula è impiegato come collirio nel trattamento di congiuntiviti, faringiti, stomatiti aftose, gengiviti, dermatiti e altre infiammazioni cutanee e mucose (Mozherenkov & Shubina, 1976). In India è impiegata per trattare le emorroidi. La crema a base di calendula è un noto rimedio omeopatico per abrasioni e ustioni lievi (Grieve, 1931). I principali metaboliti non volatili del genere *Calendula* comprendono triterpenoidi e loro glicosidi, flavonoidi, cumarine e chinoni. La loro presenza, così come le varie proprietà biologiche, è stata oggetto di revisione (Muley et al., 2009; Arora et al., 2013). Inoltre, sono state valutate anche le proprietà insetticide e repellenti dei taxa di *Calendula* (Tavassoli et al., 2011; Ullah et al., 2012; El-Seedi et al., 2017; Basile et al., 2022).

Numerosi studi sono stati condotti sulla composizione degli oli essenziali di alcune specie, come riportato nella tabella 14.

Tabella 14 - Principali componenti (>3%), isolati mediante idrodistillazione, negli oli essenziali dei taxa di *Calendula* riportati in letteratura.

Taxa	Origin	Parts	Components	Ref.
<i>C. arvensis</i> (Vaill.) L.	Turkey	a.p.	α -selinene (16.0), α -pinene (11.9), (<i>Z</i>)- α -santalol (8.2), (<i>Z</i>)-sesquilandulol (4.8)	Tosun et al., 2012
<i>C. arvensis</i> (Vaill.) L.	Turkey	a.p.	δ -cadinene (14.8), <i>epi</i> -cubebol (10.7), α -cadinol (8.5), cubenol (7.7), cubebol (7.2), 1- <i>epi</i> -cubenol (5.4), ledene (5.1), 1,10-di- <i>epi</i> -cubenol (3.1), viridiflorol (3.1), ledol (3.0)	Servi et al., 2020
<i>C. arvensis</i> (Vaill.) L.	Corsica (France)	a.p.	α -cadinol (38.3-0.1), α -bisabolol (30.1-0.2), germacradien-11-ol (24.9-0.1), δ -cadinene (18.1-6.0), 1- <i>epi</i> -cubenol (16.3-0.5), 4- <i>epi</i> -cubebol (15.2-1.1), cubeban-11-ol (12.1-0), τ -cadinol (9.7-0), cubebol (9.2-0), cubenol (9.2-0.3), guaiol (8.2-0), calamarene (7.8-0), ledene (7.7-0), eremophila-1(10),7-diene (7.7-0), ledol (7.3-0), presilphiperfolane-9 α -ol (6.9-0), τ -muurolol (6.5-0), zingiberenol (6.5-0), α -pinene (6.2-0), 11,10-diepi-cubenol (5.8-0.1), globulol (5.1-0)	Paolini et al., 2010
<i>C. micrantha</i> Tineo & Guss. (syn. <i>C. arvensis</i> (Vaill.) L.)	Egypt		aromadendrene, α -gurjunene, α -pinene, benzyl formate, (<i>E</i>)- β -caryophyllene, guaiol	Hussein, 2005
<i>C. officinalis</i> L.	Algeria	a.p.	α -cadinol (32.3), <i>epi</i> - α -cadinol (16.0), δ -cadinene (13.1)	Ourabia et al. 2019
<i>C. officinalis</i> L.	Brazil	flowers	δ -cadinene (22.5), α -cadinol (20.4), <i>epi</i> - α -muurolol (12.9), γ -cadinene (8.9), α -muurolene (5.6)	Gazim et al., 2008
<i>C. officinalis</i> L.	Egypt	a.p.	α -cadinol (21.1), carvone (18.2), δ -cadinene (9.1), τ -muurol (5.3), guaiol (3.8), τ -cadinol (3.7)	El-Seedi et., al. 2017
<i>C. officinalis</i> L.	Egypt	flowers	α -cadinol (32.0), δ -cadinene (23.8), α -eudesmol (9.8), γ -cadinene (8.2)	Kahilid & El-Ghora, 2006
<i>C. officinalis</i> L.	Estonia	flowers	α -cadinol (24.2), δ -cadinene (10.2), γ -cadinol (7.9), τ -muurolol (5.8), γ -cadinene (5.7), germacrene D-4-ol (5.1)	Raal et al., 2016
<i>C. officinalis</i> L.	France	a.p.	α -cadinol (29.2-14.0), δ -cadinene (17.4-2.9), β -fenchene (8.5-0), nerolidol (7.3-2.5), α -muurolol (7.1-4.9), aromadendrene (6.3-0.2), α -patchoulene (6.0-1.2), α -muurolene (5.8-1.7), <i>epi</i> -cubenol (5.4-1.1), τ -cadinol (5.2-2.9), (<i>E</i>)- β -caryophyllene (4.9-0.2)	Chalchat et al., 1991
<i>C. officinalis</i> L.	France	flowers	α -cadinol (26.4-6.4), δ -cadinene (10.5-5.1), aromadendrene (9.4-1.6), nerolidol (8.1-1.8), <i>epi</i> -cubenol (8.0-4.8), α -muurolol (5.7-2.2), τ -cadinol (4.8-1.7), α -muurolene (4.5-1.5), α -patchoulene (4.3-0.8)	Chalchat et al., 1991
<i>C. officinalis</i> L.	South Africa	fresh leaves	τ -muurolol (40.9), α -thujene (19.2), δ -cadinene (11.4)	Okoh et al., 2008
<i>C. officinalis</i> L.	South Africa	dry leaves	1,8-cineole (29.4), α -thujene (17.8), τ -muurol (13.1), δ -cadinene (9.0), β -pinene (6.9)	Okoh et al., 2008
<i>C. officinalis</i> L.	South Africa	fresh flowers	α -thujene (26.9), τ -muurol (24.9), δ -cadinene (13.1)	Okoh et al., 2008
<i>C. officinalis</i> L.	Turkey	flowers	α -cadinol (20.6), <i>trans</i> - β -ocimene (19.6), carvenone (17.9), carvacrol (16.8), cadinene (10.1), 1,8 cineole (7.6), limonene (4.2), camphene (3.5)	Sahingil, 2019

<i>C. officinalis</i> L.	Turkey	flowers	α -cadinol (31.3), τ -muurolol (9.1), γ -himachalene (4.2), tricosane (4.1), τ -cadinol (4.0), α -pinene (3.8)	Ak et al., 2021
<i>C. officinalis</i> L.	Turkey	leaves	α -cadinol (32.3), δ -cadinene (11.8), τ -muurolol (8.5), γ -himachalene (5.3), τ -cadinol (4.5), phytol (4.5)	Ak et al., 2021
<i>C. suffruticosa</i> Vahl subsp. <i>boissieri</i> Lanza	Algeria	a.p.	limonene (25.0), methyl-cyclohexane (23.7), <i>o</i> -cymene (13.2), (<i>E</i>)-2-hexenal (7.8), methyl-cyclopentane (3.2)	Samai et al., 2023
<i>C. suffruticosa</i> subsp. <i>maritima</i> (Guss.) Meikle (syn. <i>C. incana</i> subsp. <i>maritima</i> (Guss.) Ohle	Sicily, Italy	a.p.	cubebol (35.8), 4- <i>epi</i> -cubebol (23.1), τ -muurolol (13.1), cubenol (12.6)	Basile et al., 2022

a.p. = aerial parts; nr = not reported

***Calendula suffruticosa* subsp. *fulgida* (Raf.) Guadagno**



Figura 40 - *Calendula suffruticosa* subsp. *fulgida*, Rometta, Messina.

C. suffruticosa subsp. *fulgida* è una camefita suffruticosa perenne, alta 20–40 cm. I fusti sono ascendenti, contorti e ampiamente ramificati, pubescenti, con assi fiorali eretti. Le foglie sono oblunگو-spatolate (1–2,5 × 4–9 cm), con margini ondulati o dentato-repandi, talvolta sparsamente villose ai bordi; l'apice è acuto o acuminato. I capolini, di colore arancione e diametro di 3–5 cm, talvolta con ligule rosse all'apice, sono portati da peduncoli brevi provvisti di brattee fogliari e fusti eretti o patentì. Gli acheni esterni sono generalmente provvisti di rostro lungo, debolmente ricurvi, glabri o subglabri. La specie cresce in Sicilia e nelle isole minori del Mediterraneo centrale in zone incolte generalmente su substrati calcarenitici, ma anche su suoli quarzarenitici, (Tutin et al., 1976; Pignatti, 2017).

Analisi OEs *Calendula suffruticosa* subsp. *fulgida*

Dall'idrodistillazione delle parti aeree di *C. suffruticosa* subsp. *fulgida* (CSF), sono stati identificati, mediante GC-MS, quarantaquattro componenti volatili nell'olio essenziale, che rappresentando il 92,2% della composizione totale (tabella 15), espressi in termini di percentuale dell'area dei picchi.

Tabella 15 - Composizione (%) dell'olio essenziale di *Calendula suffruticosa* subsp. *fulgida*, raccolta in Sicilia.

No.	Compounds ^a	LRI ^b	LRI ^c	Area (%)
1	2-Hexenal	841	864	0.6
2	α -Thujene	922	930	10.0
3	α -Pinene	929	931	1.4
4	Dehydrosabinene	939	939	0.7
5	Sabinene	969	972	6.9
6	β -Myrcene	989	992	2.7
7	α -Phellandrene	999	1004	3.6
8	3-Carene	1005	1010	0.2
9	α -Terpinen	1012	1013	3.2
10	<i>p</i> -Cymene	1019	1021	1.4
11	Sylvestrene	1024	1027	2.4
12	β -cis-Ocimene	1036	1037	0.2
13	β -trans-Ocimene	1046	1046	0.2
14	γ -Terpinene	1055	1062	5.0
15	α -Terpinolene	1074	1079	1.4
16	Nonanal	1100	1102	0.1
17	<i>cis</i> -allo-Ocimene	1126	1126	0.1
18	Terpinen-4-ol	1170	1179	0.4
19	Decanal	1201	1202	0.1
20	Thymol methyl ether	1230	1231	0.1
21	Thymol	1290	1290	0.4
22	Carvacrol	1298	1298	0.1
23	α -Cubebene	1346	1351	1.1
24	Cycloisosativene	1361	1366	0.1
25	α -Copaene	1371	1371	0.5
26	Isoledene	1385	1377	0.9
27	β -Elemene	1388	1389	0.6
28	α -Gurjunene	1404	1409	1.4
29	Caryophyllene	1413	1418	0.7
30	α -Guaiene	1435	1439	1.3
31	Humulene	1447	1452	0.5
32	Alloaromadendrene	1454	1458	0.5
33	β -Cadinene	1470	1475	5.0
34	γ -Muurolene	1472	1477	0.4
35	β -Selinene	1480	1481	0.5
36	α -Bulnesene	1483	1486	0.5
37	<i>epi</i> -Bicyclosesquiphellandrene	1486	1490	2.8
38	Viridiflorene	1492	1497	6.3

39	α -Muurolene	1496	1498	1.8
40	δ -Cadinene	1524	1526	15.9
41	Cadina-1,4-diene	1530	1533	3.8
42	Guaiol	1588	1589	2.6
43	Ledol	1595	1595	0.7
44	δ -Cadinol	1637	1640	3.3
Monoterpene Hydrocarbons				39.3
Oxygenated Monoterpenes				1.0
Sesquiterpene Hydrocarbons				44.5
Oxygenated Sesquiterpenes				6.6
Other				0.8
Total				92.2

^a Components listed in order of elution on an DB-5MS column; ^b LRI on a DB-5MS apolar column; ^c LRI based on literature (<https://webbook.nist.gov/>).

La principale classe di composti dell'olio è costituita da idrocarburi sesquiterpenici (44,5%), con δ -cadinene (15,9%), viridiflorene (6,3%) e β -cadinene (5,0%) come costituenti principali, mentre i sesquiterpeni ossigenati (tre componenti, 6,6%) forniscono un contributo minore. Trascurabile risulta la presenza di monoterpeni ossigenati (1,0%), mentre gli idrocarburi monoterpenici (39,3%) sono presenti in quantità simili a quelli sesquiterpenici. I principali costituenti di questa classe sono α -thujene (10,0%), sabinene (6,9%) e γ -terpinene (5,0%).

Confronto con altre specie presenti in letteratura

Il confronto di questi dati con quelli riportati in letteratura per altri oli essenziali di taxa di *Calendula* (Tabella 14) consente alcune interessanti considerazioni.

Per quanto riguarda le uniche altre due sottospecie di *C. suffruticosa* studiate fino ad oggi, ovvero *C. suffruticosa* Vahl subsp. *boissieri* Lanza raccolta in Algeria (**CSB**) e *C. suffruticosa* subsp. *maritima* (Guss.) Meikle (sin. *C. incana* subsp. *maritima* (Guss.) Ohle) raccolta in Sicilia (**CSM**) (Basile et al., 2022), sono stati osservati profili totalmente differenti. **CSB** si è rivelata piuttosto ricca in idrocarburi monoterpenici, con limonene (25,0%) e o-cimene (13,2%) come principali prodotti della classe, e il metilcicloesano (23,7%), metabolita completamente assente in **CSF**. Diversamente da **CSF**, **CSM** si è mostrata molto ricca in sesquiterpeni ossigenati (87,8%), prevalentemente con scheletro cubebanico. **CSF**, invece, si è rivelata ricca in sesquiterpeni biciclici con scheletro carbonioso cadalanico (4-isopropil-1,6-dimetildecadronaftalene) (30,2%), tra cui β -cadinene, γ -muurolene, α -muurolene, δ -cadinene, cadina-1,4-diene e δ -cadinolo. Sesquiterpeni con scheletro cadalanico sono largamente rappresentati negli oli di *C.*

officinalis provenienti da Algeria (Ourabia et al., 2019), Brasile (Gazim et al., 2008), Egitto (Khalid & El-Ghora, 2006; El-Seedi et al., 2017), Estonia (Raal et al., 2016), Francia (Chalchat et al., 1991), Sudafrica (Okoh et al., 2008) e Turchia (Sahingil 2019; Ak et al., 2021). Sia sesquiterpenoidi cubebanici che cadalanici sono stati osservati in *C. arvensis* proveniente dalla Turchia (Servi et al., 2020) e dalla Corsica (Paolini et al., 2010), mentre altre due accessioni di *C. arvensis* L., raccolte in Turchia (Tosun et al., 2012) e in Egitto (Hussein, 2005), non hanno mostrato derivati sesquiterpenici né cubebanici né cadalanici (Tabella 14).

Conclusioni e prospettive future

In conclusione, l'analisi dell'olio essenziale di *C. suffruticosa* subsp. *fulgida* ha evidenziato un profilo piuttosto differente rispetto alle altre due sottospecie, *C. suffruticosa* subsp. *boissieri* e *C. suffruticosa* subsp. *maritima*, studiate finora. A causa dell'elevata presenza di sesquiterpeni cadalanici, CSF mostra una certa somiglianza con *C. officinalis*, mentre la presenza di sesquiterpeni cubebanici indica una relazione più stretta di *C. suffruticosa* subsp. *maritima* con *C. arvensis*. Poiché delle ventisette sottospecie di *C. suffruticosa* solo tre sono state finora investigate, ulteriori studi sulle altre sottospecie potrebbero risultare molto interessanti al fine di una migliore comprensione chemiotassonomica di questo gruppo di piante. Inoltre, considerate le accertate attività insetticide e repellenti di altri taxa di *Calendula*, sarebbe auspicabile testare CSF per tali proprietà.

3.1.3.3. *Centaurea* L.

Centaurea è uno dei generi tassonomicamente più complessi all'interno della tribù Cardueae, comprende tra le 500 e le 700 specie, a seconda della classificazione adottata, tra cui figurano piante annuali, biennali e perenni, raramente arbusti nani, generalmente con foglie prive di spine.

Le regioni mediterranea e irano-turanica rappresentano i centri di distribuzione del genere (Dittrich, 1977; Bancheva & Greilhuber, 2006).

Fin dall'antichità, molte specie di *Centaurea* sono state utilizzate nella medicina popolare di diversi Paesi per il trattamento del diabete, ipertensione, emicrania, dolori muscolari, infezioni microbiche, reumatismi e malaria (Gou et al., 2023).

Le specie di *Centaurea* sono state studiate principalmente per il contenuto in lattoni sesquiterpenici (Bruno et al., 2013; Sokovic et al., 2017), flavonoidi (Formisano et al., 2012)

e alcaloidi (Xia & Tong, 2018) che mostrano diverse attività terapeutiche nel trattamento di infezioni microbiche, disturbi digestivi e infezioni urogenitali.

In particolare, gli oli essenziali (EOs) delle specie di *Centaurea* sono stati recentemente impiegati per la loro ampia gamma di attività biologiche.

Gli EOs ottenuti dalle radici di *Centaurea acaulis* L. sono ricchi in β -cariofillene (6,5%), ossido di cariofillene (6,5%) e aplotaxene (60,3%).

In letteratura è stato riportato che questi oli possiedono attività antifungina contro *Penicillium digitatum* (Pers.) Sacc. e *Penicillium italicum* Wehmer (1894), agenti responsabili della muffa delle arance (Soulimane et al., 1894). Gli oli essenziali di *Centaurea kroumirensis* (Coss.) e *Centaurea sicula* L. subsp. *sicula* sono stati testati per le loro attività antiossidanti, tra cui contenuto fenolico totale, saggio di scavenging dei radicali liberi e potere riducente degli ioni ferrici.

Questi EOs hanno inoltre mostrato un forte effetto protettivo su una linea cellulare di fibroblasti umani cutanei (HS-68) esposta a stress ossidativo indotto da perossido di idrogeno (Dhouibi et al., 2020). Analogamente, l'olio essenziale di *Centaurea behen* L., composto principalmente da β -cariofillene (24,5%), β -selinene (13,9%) e valencene (12,5%), è stato valutato per la sua citotossicità e attività antiossidante su colture cellulari del sangue umano (Celikeyzen et al., 2019).

***Centaurea erycina* Raimondo & Bancheva**



Figura 41 - *Centaurea erycina*, Castello di Venere, Erice.

C. erycina è una specie camefita mesofila e calcifila, a portamento casmofitico, legata alle associazioni rupicole dell'alleanza *Dianthion rupicolae* Brullo & Marcenò 1979. Questo

taxon endemico vegeta solo sulle rocce calcaree del Monte San Giuliano (Sicilia nord-occidentale), intorno e sotto il Castello di Venere (borgo di Erice), a circa 550–750 m s.l.m. L'area è caratterizzata da un clima mesomediterraneo, con temperatura media annua di 16 °C e precipitazioni medie annue di circa 800 mm. L'umidità atmosferica è molto elevata, con frequente presenza di nebbia (Raimondo & Bancheva, 2004).

La pianta è perenne e densamente tomentosa. I fusti (alti 20–140 cm) sono scanalati, ascendenti o eretti, con pochi rami apicali, densamente fogliosi fino all'apice. I capolini sono riuniti in glomeruli da 2 a 21 elementi, o raramente solitari, con peduncoli larghi 3–5 mm con 3-5 foglie alla base. L'involucro è ovoide-globoso, di 16–22 mm × 14–16 mm. Le brattee bianche sono oblungo-lanceolate, tomentose fino ad aracnoidee, con 5–7 nervature dorsali. I fiori sono rosa-lilla, gli acheni grigi, lunghi 4–5 mm e larghi 2 mm.

Come già evidenziato, *C. erycina* appartiene al gruppo di *Centaurea cineraria* (sect. *Pannophyllum* Hayek), uno dei gruppi tassonomicamente più difficili da definire nella flora siciliana (Cela Renzoni & Viegi, 1982).

I taxa della sezione *Pannophyllum* del genere *Centaurea* sono tutti distribuiti esclusivamente nell'area del Mediterraneo occidentale e risultano completamente privi di sesquiterpenoidi del tipo guaiano (Bruno et al., 2013).

Per quanto riguarda i sesquiterpeni, le specie di questa sezione mostrano esclusivamente derivati del germacrene, come in *Centaurea affinis* Friv. (Janačković et al., 2004), *C. cineraria* L. (Gousiadou & Skaltsa 2003; Nowak et al., 2014) e *C. cineraria* subsp. *circae* (Sommier) Cela Renz. & Viegi (Nowak et al., 2014; Gousiadou & Skaltsa, 2003), oppure una combinazione di germacrene ed elemani, come in *C. busambarensis* Guss. (sin. *C. cineraria* subsp. *busambarensis* (Guss.) Dostál (Bruno et al., 1998) e *C. panormitana* subsp. *umbrosa* (Fiori) Greuter (sin. *C. cineraria* subsp. *umbrosa* (Fiori) Pignatti) (Bruno & Herz, 1988; Gousiadou & Skaltsa 2003). In alcuni taxa di questa sezione sono stati identificati anche numerosi flavonoidi, come in *C. affinis* (Janačković et al., 2004), *C. cineraria* (El-Emary et al., 1983) e *C. panormitana* subsp. *umbrosa* (Bruno & Herz, 1988).

Per quanto concerne la composizione chimica degli oli essenziali, solo pochi lavori sono stati pubblicati sui taxa di *Centaurea* appartenenti alla sezione *Pannophyllum*, per tale ragione, nell'ambito delle ricerche in corso sulle specie di *Centaurea*, si è deciso di indagare la composizione chimica dell'olio essenziale di *C. erycina*, in quanto nessuna indagine risultava pubblicata su questa specie.

Analisi OEs *Centaurea erycina*

L'idrodistillazione delle parti aeree fiorite di *C. erycina* ha fornito un olio essenziale di colore giallo pallido (CE). In totale, sono stati identificati quarantasei composti, rappresentanti il 90,0% dei componenti totali, elencati nella tabella 16 secondo i rispettivi indici di ritenzione lineare su una colonna DB-5 MS e classificati in sei gruppi in base alla loro struttura chimica.

Tabella 16 - Composizione (%) dell'olio essenziale di *Centaurea erycina*, raccolta in Sicilia (Italia).

No.	Compounds ^a	KI ^b	KI ^c	Area (%)
1	Hexanal	798	798	11.9
2	<i>trans</i> -2-Hexenal	842	845	10.0
3	1-Hexanol	863	863	0.8
4	Nonane	899	900	2.0
5	α -Pinene	928	930	0.8
6	β -Pinene	969	970	0.4
7	2-Pentylfuran	989	990	2.0
8	Octanal	999	999	1.4
9	α -Terpinene	1012	1015	0.8
10	<i>p</i> -Cymene	1020	1020	0.9
11	β -Phellandrene	1023	1026	0.9
12	Phenylethanal	1034	1032	1.1
13	γ -Terpinene	1055	1054	1.4
14	1-Octanol	1069	1069	0.2
15	Nonanal	1101	1101	5.4
16	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene	1134	1137	0.3
17	1,4-Dimethyl-3-cyclohexenyl methyl Ketone	1142	1145	0.2
18	Nonadienol	1147	1153	0.1
19	<i>trans</i> -2-Nonenal	1155	1157	0.3
20	4-Terpineol	1170	1171	1.4
21	Betula	1185	1187	0.1
22	Isopinocampheol	1190	1190	0.1
23	Dodecane	1200	1200	0.2
24	Decanal	1202	1202	5.1
25	2,4-Nonadienal	1207	1203	0.1
26	<i>trans</i> -2-Decenal	1251	1254	1.6
27	Dihydroedulan I	1287	1289	0.4
28	Isomenthyl acetate	1291	1291	0.1
29	Tridecane	1300	1300	0.1
30	Undecanal	1303	1305	0.8
31	2,4-Decadienal	1310	1317	0.6
32	2-Undecenal	1359	1359	0.7
33	<i>trans</i> - β -Damascenone	1378	1380	1.1
34	Tetradecane	1400	1400	0.5
35	Dodecanal	1405	1407	0.4
36	β -Caryophyllene	1414	1417	13.4
37	α -Ionone	1421	1421	0.2
38	<i>trans</i> - α -Bergamotene	1432	1432	0.5
39	Humulene	1447	1450	0.6
40	Geranyl acetone	1449	1452	0.1
41	<i>trans</i> - β -Farnesene	1455	1455	0.3
42	Tridecanal	1507	1510	1.4
43	Caryophyllene oxide	1575	1579	12.6
44	<i>trans</i> -Longipinocarveol	1618	1618	1.0

45	Alloaromadendrene oxide	1628	1636	5.0
46	Pentadecanal	1711	1711	0.6
Monoterpene Hydrocarbons				5.5
Oxygenated Monoterpenes				3.3
Sesquiterpene Hydrocarbons				14.8
Oxygenated Sesquiterpenes				18.6
Aldehydes				41.4
Other				6.4
Total				90.0

^a Components listed in order of elution on an DB-5MS column; ^b Kovats indices on a DB-5MS apolar column; ^c Kovats indices based on literature (<https://webbook.nist.gov/>).

Le aldeidi (41,4%) rappresentano la classe principale, con esanale (11,9%), trans-2-esenale (10,0%), nonanale (5,4%) e decanale (5,1%) come principali costituenti.

I metaboliti principali dell'olio sono β -cariofillene (13,4%), l'unico idrocarburo sesquiterpenico presente in quantità significativa e ossido di cariofillene (12,6%) che, insieme all'ossido di alloaromadendrene (5,0%), rappresenta la porzione dominante dei sesquiterpeni ossigenati (18,6%). Gli idrocarburi monoterpici (5,5%) e i monoterpini ossigenati (3,3%) sono presenti in quantità limitate.

Confronto con altre specie presenti in letteratura

L'unico altro studio comparabile sui taxa della sezione *Pannophyllum* (tabella 17) riguarda la composizione chimica degli oli essenziali delle parti aeree di *C. panormitana* subsp. *umbrosa*, raccolta in Sicilia (Senatore et al., 2003), di *C. affinis*, raccolta in Grecia (Djeddi et al., 2011), e di *Centaurea gloriosa* Radić (sin. *Centaurea cuspidata* subsp. *multiflora* Radić), endemica della Croazia (Cavar et al., 2011).

Tabella 17 - Composizioni chimiche degli oli essenziali (EOs) di tutti i taxa di *Centaurea* sect.

Pannophyllum presenti in letteratura.

Taxa	Origin	P.	Compounds	Ref.
<i>C. affinis</i> Friv.	Mt Parnassos, Greece	ap	tetracosane (7.8), thymol (6.7), <i>n</i> -dodecanol (6.7), <i>n</i> -eicosane (5.4), hexacosane (4.3), (<i>E</i>)- β -ionone (3.5), ledol (3.5), tricosane (3.0), caryophyllene oxide (2.7), (<i>E</i>)- β -damascenone (2.5), <i>t</i> -muurolol (2.5), neophytadiene (2.4), carvacrol (2.0), pentadecanal (2.0), docosane (2.0)	Djeddi et al., 2011
<i>C. busambarensis</i> Guss.	Mt Busambra, Sicily, Italy	l	germacrene D (31.6), β -caryophyllene (5.2), <i>cis</i> -3-hexen-1-ol (6.2), phenylacetaldehyde (3.3), benzyl alcohol (2.9), <i>trans</i> -2-hexenal (2.3)	Viegi et al., 2014
	Mt Busambra, Sicily, Italy	fl	β -caryophyllene (17.8), germacrene D (17.6), caryophyllene oxide (4.3), phenylacetaldehyde (3.8), dodecanol (3.0), tricocene (3.0), α -humulene (2.60), hexanal (2.5), tetradecanol (2.4), (<i>E</i>)- β -farnesene (2.3),	Viegi et al., 2014

<i>C. gloriosa</i> var. <i>multiflora</i> Radić	Mt Biokovo, Croatia	ap	caryophyllene oxide (16.9), torilenol (12.4), dihydroactinidiolide (5.8), <i>n</i> -hexacosane (5.6), <i>n</i> -heptacosane (5.0), caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 β -ol (8.2), β -eudesmol (3.5), <i>n</i> -pentacosane (3.5), bisabola- 1,3,5,11-tetraene (3.4), <i>n</i> -octacosane (3.0), isogermacrene D (2.9), <i>n</i> -tetracosane (2.8), <i>n</i> -nonacosane (2.4), <i>n</i> -tricosane (2.3)	Cavar et al., 2011
<i>C. gymnocarpa</i> Moris & De Not.	Capraia Island, Italy	l	germacrene D (13.8), 1-pentadecene (7.6), germacra-4(15),5,10(14)trien-1-ol (6.8), β -caryophyllene (4.9), decanal (3.6), α -zingiberene (3.2), phenylacetaldehyde (3.1)	Viegi et al., 2014
	Capraia Island, Italy	fl	germacrene D (20.5), 1-pentadecene (6.9), (<i>E</i>)- α -bergamotene (6.0), β -caryophyllene (4.5), tricocane (3.4), phenylacetaldehyde (2.8), (<i>E</i>)- β -farnesene (2.7)	Viegi et al., 2014
<i>C. panormitana</i> subsp. <i>seguenzae</i> (Lacaita) Greuter	Capo Tindari, Sicily, Italy	l	germacrene D (33.0), β -caryophyllene (4.5), <i>cis</i> -3-hexen-1-ol (3.0), benzyl alcohol (2.7), nonanal (2.3), phenylacetaldehyde (2.3), eugenol (2.0)	Viegi et al., 2014
	Capo Tindari, Sicily, Italy	fl	germacrene D (15.2), β -caryophyllene (10.0), heptacosane (5.1), phenylacetaldehyde (5.0), tricocane (4.7), 2-methylbutanal (4.6), hexanal (4.5), hexadecanoic acid (4.4), 3-methylbutanal (4.3), 1-pentadecene (4.0), nonacosane (3.3)	Viegi et al., 2014
<i>C. panormitana</i> subsp. <i>todaroi</i> (Lacaita) Greuter	Bagheria, Sicily, Italy	l	germacrene D (20.6), <i>cis</i> -3-hexen-1-ol (9.1), 4,5-di-methyl-4-hexen-3-one (7.1), benzyl alcohol (5.5), β -caryophyllene (5.0), 4-methyl-4-hepten-3-one (3.0), 2-phenylethanol (2.9), heptacosane (2.8), nonacosane (2.8), phenylacetaldehyde (2.0)	Viegi et al., 2014
	Bagheria, Sicily, Italy	fl	Germacrene D (23.7), β -caryophyllene (11.3), Phenylacetaldehyde (8.1), 1-pentadecene (3.9), caryophyllene oxide (2.9)	Viegi et al., 2014
<i>C. panormitana</i> subsp. <i>ucraiae</i> (Lacaita) Greuter	Sferracavallo Sicily, Italy	l	germacrene D (11.1), nonacosane (9.0), 4,5-di-methyl-4-hexen-3-one (8.9), eugenol (7.17%), heptacosane (4.8), nonanal (4.1), benzyl alcohol (3.9), phenylacetaldehyde (2.8), <i>trans</i> -2-decenal (2.3), 2-methylbutanal (2.2),	Viegi et al., 2014
	Sferracavallo Sicily, Italy	fl	germacrene D (27.9), β -caryophyllene (8.1), phenylacetaldehyde (7.9), 2-methylbutanal (5.8), tricocane (2.7), 1-pentadecene (2.2), heptacosane (2.0)	Viegi et al., 2014
<i>C. panormitana</i> subsp. <i>umbrosa</i> (Fiori) Greuter	Mt. Gallo, Sicily, Italy	l	germacrene D (16.3), <i>cis</i> -3-hexen-1-ol (5.6), 4,5-dimethyl-4-hexen-3-one (4.0), nonanocosane (3.2), decanal (2.8), β -caryophyllene (2.7), phenylacetaldehyde (2.2), nonanal (2.1), <i>cis</i> -3 hexenyl acetate (2.1)	Viegi et al., 2014
	Mt. Gallo, Sicily, Italy	fl	germacrene D (21.0), phenylacetaldehyde (12.7), β -caryophyllene (7.6), tricocane (4.0), hexanal (3.9), β -elemene (2.4), nonanocosane (2.4), hexadecanoic acid (2.1)	Viegi et al., 2014
	Mt Pellegrino, Sicily, Italy	l	germacrene D (38.5), β -caryophyllene (4.9), nonacosane (3.7), heptacosane (3.3), <i>cis</i> -3-hexenyl acetate (2.4)	Viegi et al., 2014
	Mt Pellegrino,	fl	germacrene D (16.8), β -caryophyllene (14.4), 1-pentadecene (9.2)	Viegi et al., 2014

Sicily, Italy				
	Capo Zafferano, Sicily, Italy	ap	germacrene D (22.0), palmitic acid (20.8), β -caryophyllene (8.6), heptacosane (3.5), α -terpinyl propionate (3.4), caryophyllene oxide (3.2), pentacosane (2.2), tricosane (2.1)	Senatore et al., 2003
<i>C. veneris</i> (Sommier) Bég.	Palmaria Island, Italy	l	Germacrene D (42.6), β -caryophyllene (5.7), phenylacetaldehyde (4.5), bicyclogermacrene (3.3), germacrene-4(15),5,10(14) trien-1-ol (2.4), 4,5-dimethyl-4-hexen-3-one (2.3), nonacosane (2.3), 1-pentadecene (2.1)	Viegi et al., 2014
	Palmaria Island, Italy	fl	germacrene D (30.3), β -caryophyllene (5.8), tricosane (4.4), α -ylangene (4.3), phenylacetaldehyde (3.2), bicyclogermacrene (2.7), guaiaol (2.4), germacrene B (2.1)	Viegi et al., 2014
P.=parts of the plants				

L'olio di *C. panormitana* subsp. *umbrosa* è risultato ricco in germacrene D (22,0%) e acido palmitico (20,8%); tuttavia, come in CE, si è osservata una buona quantità di β -cariofillene (8,6%) e una quantità moderata di ossido di cariofillene (3,2%). I composti aldeidici sono invece presenti in quantità piuttosto basse (2,6%).

L'olio di *C. affinis* è abbastanza ricco in idrocarburi (26,9%), seguito dai sesquiterpeni ossigenati (15,5%), tuttavia, risulta completamente privo di β -cariofillene, mentre l'ossido di cariofillene è presente in quantità modeste (2,7%).

Nell'olio di *C. gloriosa* risulta del tutto privo di aldeidi; l'ossido di cariofillene (16,9%) rappresenta il principale componente, seguito dal torilenolo (12,4%).

Gli oli essenziali di diversi altri taxa raccolti in Sicilia e in alcune isole del Mar Tirreno sono stati studiati da Viegi et al., (2014) e sebbene gli autori abbiano analizzato separatamente foglie e fiori (Tabella 17), in quasi tutte queste specie, tra i principali costituenti figurano β -cariofillene, germacrene D e fenilacetaldide, questi ultimi due assenti in CE. Inoltre, alcune di queste specie presentano, come CE, una quantità rilevante di aldeidi, fino al 24,5%, specialmente nei fiori.

Conclusioni e prospettive future

In conclusione, per la prima volta è stata effettuata una caratterizzazione semiquantitativa dell'olio essenziale ottenuto dalle parti aeree della *C. erycina* (sect. *Pannophyllum*, Asteraceae), endemica della Sicilia.

L'analisi cromatografica ha evidenziato come l'olio essenziale di *C. erycina* sia particolarmente ricco in aldeidi e sesquiterpeni. Solo le specie *C. panormitana* subsp.

umbrosa e *C. affinis* presentano una composizione simile a *C. erycina* per quanto riguarda i principali costituenti.

Lo studio di questo olio essenziale ha permesso di condurre una revisione approfondita dei dati presenti in letteratura per tutte le altre specie di *Centaurea* appartenenti alla stessa sezione, confermando ancora una volta come il confronto tra le composizioni chimiche degli oli essenziali rappresenti uno strumento fondamentale in chiave chemiotassonomica per supportare decisioni tassonomiche relative alla creazione di nuovi taxa o la conferma di quelli esistenti.

***Centaurea tauromenitana* Guss.**



Figura 42 - *Centaurea tauromenitana*, Castelmola, Messina.

C. tauromenitana (= *Colymbada tauromenitana* (Guss.) Holub) è un raro paleoendemismo descritto per la prima volta da Gussone (1844) nella *Florae Siculae Synopsis*. Si tratta di una specie casmofita endemica esclusiva della Sicilia orientale, specificamente del distretto dei Peloritani. Cresce su rupi calcaree a quote comprese tra i 20 e gli 800 m, su pendii con inclinazioni dal 40 al 90%, prevalentemente esposti a est. La sua distribuzione limitata è legata al substrato calcareo, tipico del distretto carbonatico di Taormina.

È una pianta erbacea perenne, diploide ($2n = 2 \times = 20$), con fusti eretti ramificati nella parte superiore, che possono raggiungere un'altezza di 50–120 cm. La fioritura avviene dalla seconda metà di maggio alla prima metà di luglio, mentre la disseminazione dei semi si verifica tra la fine di luglio e l'inizio di agosto. Fa parte dell'associazione *Erucastretum virgati* e della sottoassociazione *Centaurosium tauromenitanae* (De Santis et al., 1976). Questo taxon è stato successivamente riportato con tale nome nelle flore italiane fino alla fine del XX secolo (Fiori 1929; Pignatti, 1982).

Seguendo la proposta di Greuter et al., (2002) di separare la sezione *Acrocentron* dal genere *Centaurea* ed elevarla al rango di genere con il nome *Colymbada* Hill, alcuni autori hanno adottato la nuova combinazione *Colymbada tauromenitana* (Guss.) Holub al posto di *C. tauromenitana* Guss.

Tale separazione è stata successivamente confermata da Garcia-Jacas et al., (2001) e anche nello schema filogenetico proposto da Hellwig nel 2004, basato sulla micromorfologia dei fiori e degli acheni, morfologia pollinica, cariologia e sequenze di DNA (Hellwig, 2004). Successivamente, Bancheva e Greilhuber hanno dimostrato che il genoma di tutte le specie di *Colymbada* è doppio rispetto a quello delle specie di *Centaurea* (Bancheva & Greilhuber, 2006).

L'uso crescente delle tecniche molecolari ha facilitato l'acquisizione di nuove informazioni sulla struttura filogenetica, portando alla revisione di numerosi generi (Garcia-Jacas et al., 2006). Di conseguenza, l'ipotesi precedentemente accettata di ricombinazione di *Centaurea tauromenitana* in *Colymbada tauromenitana* non è più considerata valida secondo gli aggiornamenti più recenti della flora italiana (Conti et al., 2005; Pignatti 2017; Bartolucci et al., 2018; Bartolucci et al., 2024), e anche POWO (POWO, 2025) concorda sul fatto che solo il basionimo *Centaurea tauromenitana* sia valido.

Lo stato di conservazione della specie ha subito una trasformazione significativa negli ultimi 25 anni. Sebbene Conti et al., (1997) abbiano classificato *C. tauromenitana* come a minor preoccupazione (LC) “Least concern” secondo i criteri IUCN, Sciandrello et al., (2014) hanno successivamente proposto una classificazione più cauta come vulnerabile (VU). Questa rivalutazione si è basata su fattori quali la dimensione ridotta della popolazione, l'areale ristretto e l'esposizione a diverse minacce, tra cui specie invasive (soprattutto l'espansione di *Opuntia ficus-indica*), incendi, scavi per fini edilizi e attività estrattive.

Il presente studio ha mirato a indagare, per la prima volta, la composizione chimica degli oli essenziali di *C. tauromenitana*, nonché ad eseguire un confronto con tutti gli altri oli

essenziali di *Centaurea* appartenenti all'ex genere *Colymbada*, attraverso analisi delle componenti principali (PCA) e analisi gerarchica dei cluster (HCA).

Analisi OEs *C. tauromenitana*

L'idrodistillazione delle parti aeree (CAP14), dei fiori (CF16) e delle foglie di *C. tauromenitana* raccolte a Castelmola ha prodotto oli essenziali di colore giallo pallido. Le parti aeree hanno fornito una resa dello 0,07% (p/p) in olio, nel quale sono stati identificati 62 composti, rappresentanti il 94,3% del totale, elencati nella tabella 18 in base ai loro indici di ritenzione su colonna DB-5 MS e classificati in cinque classi secondo la loro struttura chimica.

Tabella 18 - Composizione (%) degli oli essenziali di *Centaurea tauromenitana*, raccolta in Sicilia.

No.	Compounds ^a	KI ^b	KI ^c	Leaves	Flowers	Aerial parts
				Area (%)	Area (%)	Area (%)
					CF16	CAP14
1	2-Ethylfuran	700	703	0.6	1.9	1.0
2	Hexanal	801	801	1.3	2.2	1.7
3	<i>trans</i> -2-Hexenal	847	849	2.1	0.7	1.5
4	1-Hexanol	865	872	0.3	0.6	0.4
5	Heptanal	901	901	0.2	0.3	-
6	Sorbaldehyde	911	909	0.1	-	-
7	2-Thujene	925	931	0.1	0.2	-
8	α-Pinene	933	935	8.0	3.0	5.9
9	Camphene	950	953	0.1	-	-
10	Dehydrosabinene	954	957	0.1	0.2	0.1
11	<i>cis</i> -2-Heptenal	957	964	0.1	-	0.1
12	Sabinene	972	976	0.2	0.3	0.1
13	β -Pinene	976	980	0.3	0.4	0.3
14	6-Methyl-5-hepten-2-one	983	987	0.1	-	-
15	β -Myrcene	987	991	0.5	-	0.4
16	2-Pentylfuran	989	996	-	1.7	0.8
17	<i>trans</i> -2-2-Pentenylfuran	995	1002	0.1	0.4	0.1
18	Octanal	999	1006	0.2	0.1	0.1
19	α -Phellandrene	1002	1005	0.1	0.1	0.1
20	<i>trans,trans</i> -2,4-heptadienal	1011	1012	0.1	-	-
21	α -Terpinene	1015	1021	0.2	0.3	0.3
22	<i>p</i> -Cymene	1021	1022	0.1	0.1	0.1
23	Limonene	1028	1029	0.2	0.2	0.2
24	β -Phellandrene	1030	1032	0.2	0.1	0.2
25	β - <i>cis</i> -Ocimene	1033	1040	0.2	-	0.1
26	β - <i>trans</i> -Ocimene	1045	1050	0.5	0.5	0.5
27	γ -Terpinene	1057	1062	0.2	0.2	0.2
28	Acetophenone	1065	1068	-	0.6	0.4
29	Terpinolene	1083	1087	0.1	0.1	-
30	Linalol	1096	1098	0.3	-	0.2
31	Nonanal	1101	1102	0.9	0.5	0.7
32	1,1-Dimethyl-3-methylene-2-vinylcyclohexane	1108	-	0.3	0.2	0.2

33	1-Methyl-3-cyclohexene-1-carbaldehyde	1115	-	0.3	0.1	0.2
34	Camphenol	1126	1110	0.1	0.1	0.1
35	Pinocarveol	1140	1141	-	0.2	0.1
36	Cosmene	1145	1134	0.1	-	-
37	<i>cis</i> -2-Nonenal	1146	1148	-	0.1	-
38	Pinocarvone	1162	1162	0.1	0.2	0.1
39	Terpinen-4-ol	1180	1176	0.2	0.1	0.2
40	Methyl salicylate	1191	1191	0.2	-	0.1
41	α -Terpineol	1194	1199	0.1	0.1	0.1
42	Safranal	1199	1201	0.1	0.2	0.2
43	Decanal	1201	1207	0.4	0.4	0.4
44	<i>trans</i> -2-decenal	1260	1255	0.1	0.1	0.1
45	<i>trans,trans</i> -2,2-decadienal	1319	1320	-	0.4	0.4
46	δ -Elemene	1330	1339	0.3	0.7	0.5
47	α -Cubebene	1343	1351	0.1	0.1	0.1
48	α -Ylangene	1372	1368	0.2	0.2	0.2
49	β -Damascenone	1375	1375	0.6	-	0.2
50	α -Copaene	1383	1382	0.7	0.2	0.5
51	Dodecanal	1403	1412	0.2	-	0.1
52	α -Gurjunene	1408	1410	-	0.1	-
53	β-Caryophyllene	1417	1420	4.2	4.1	4.1
54	β -Copaene	1425	1428	-	0.6	0.4
55	Patchoulene	1441	1440	0.9	0.5	0.8
56	Humulene	1452	1454	1.6	0.7	1.2
57	γ -Murolene	1477	1478	-	0.2	-
58	Germacrene D	1485	1480	30.4	24.4	27.5
59	α -Murolene	1492	1499	3.3	0.8	2.1
60	γ -Cadinene	1507	1506	0.9	-	0.4
61	δ-Cadinene	1515	1524	4.7	1.8	3.8
62	β -Guaiene	1527	1529	0.4	0.1	0.3
63	α -Cadinene	1531	1533	0.7	0.2	0.5
64	α -Calacorene	1535	1540	0.3	0.1	0.2
65	Germacrene B	1554	1556	1.0	0.4	0.6
66	Spathulenol	1574	1578	0.7	-	0.4
67	Caryophyllene oxide	1581	1578	0.4	1.7	1.0
68	Cubenol	1609	1613	1.0	0.6	0.8
69	τ-Cadinol	1640	1640	5.6	4.7	5.0
70	α-Cadinol	1655	1650	8.4	29.1	18.0
71	8-Cedren-13-ol	1665	1668	-	2.3	1.3
72	Ledene oxide (II)	1684	1682	6.6	5.1	5.7
Monoterpene Hydrocarbons				11.0	5.6	8.4
Oxygenated Monoterpenes				0.6	0.7	0.9
Sesquiterpene Hydrocarbons				49.9	35.4	44.0
Oxygenated Sesquiterpenes				23.1	43.8	32.7
Other				8.1	10.1	8.3
Total				92.7	95.6	94.3

^a Components listed in order of elution on a DB-5MS apolar column; ^b Experimental KIs on a DB-5MS apolar column; ^c

KIs based on literature (<https://webbook.nist.gov/>).

Le classi principali sono gli idrocarburi sesquiterpenici (SH, 44,0%) e i sesquiterpeni ossigenati (OS, 32,7%), con germacrene D (27,5%), α -cadinolo (18,0%), ossido di ledene (II) (5,7%), τ -cadinolo (5,0%), β -cariofillene (4,1%) e δ -cadinene (3,8%) come costituenti principali. Le altre due classi maggioritarie sono gli idrocarburi monoterpici (MH, 8,4%) e la classe “altri composti” (O, 8,3%), tra cui spicca α -pinene (5,9%). I monoterpici

ossigenati (OM) sono presenti solo in quantità molto ridotta (0,9%). Per quanto riguarda le foglie (resa dello 0,07% p/p) e i fiori (resa dello 0,09% p/p), sono stati identificati rispettivamente sessantatré e cinquantanove composti, rappresentanti il 92,7% e il 95,6% del totale dei componenti (Tabella 18). Entrambe le composizioni mostrano similitudini anche con le parti aeree, ma con lievi differenze nelle classi e nelle percentuali dei composti più abbondanti. Nell'olio essenziale delle foglie, la classe predominante è SH (49,9%), seguita da OM (23,1%), con germacrene D (30,4%) e α -cadinolo (8,4%) come principali costituenti. Tuttavia, nell'olio essenziale ottenuto dai fiori, la classe principale risulta essere OS (43,8%), seguita da SH (35,4%), con una percentuale maggiore di α -cadinolo (29,1%) e una inferiore di germacrene D (24,4%). Fino ad oggi, la composizione dell'olio essenziale di *C. tauromenitana* non era mai stata studiata, anche se erano stati pubblicati dati sugli oli essenziali di altre specie di *Colymbada*.

Confronto con altre specie presenti in letteratura

Dal confronto tra gli oli essenziali analizzati in questo studio e quelli riportati in letteratura (Tabella 19-20) è stato possibile ottenere alcuni dati molto interessanti.

Tabella 19 - Principali componenti (>3%) e classi dell'olio essenziale delle parti aeree di *Colymbada*, ottenuti mediante idrodistillazione e riportati in letteratura.

	Name	Origin	Compounds	MH	MO	SH	SO	O	Ref.
CAP1	<i>Colymbada acaulis</i> (L.) Holub	Algeria	M: Limonene (11.1%), τ -muurolol (8.8%), β -caryophyllene oxide (5.9%), hexadecenoic acid (4.6%), viridiflorol (3.7%), germacrene D (3.5%), β -elemene (3.4%), β -muurolene (3.4%)	17.2	6.9	17.9	37.1	14.6	Benhamidat et al., 2022
	<i>Colymbada balansae</i> (Boiss. & Reut.) Holub								
CAP2	<i>Centaurea acaulis</i> L.	Bulgaria							Riccobono et al., 2016
	<i>Colymbada apiculata</i> (Ledeb.) Holub		Caryophyllene oxide (15.8%), spathulenol (14.5%), humulene epoxide II (9.4%), 14-oxy- α -muurolene (4.3%), mintketone (4.1%), β -eudesmol (3.9%), α -eudesmol (3.8%), phytol (3.8%)	0.8	0.2	5.6	73.7	10.8	
CAP3	<i>Centaurea scabiosa</i> subsp. <i>apiculata</i> (Ledeb.) Mikheev	Turkey							Erel et al., 2013
	<i>Colymbada athoa</i> (DC.) Holub		Caryophyllene oxide (17.1%), heptacosane (8.1%), hexadecanoic acid (5.8%), hexahydrofarnesyl acetone (5.0%), dodecanoic	-	-	4.5	33.9	56.4	
	<i>Centaurea athoa</i> DC.								

			acid (5.0%), phytol (4.1%), spathulenol (3.9%)							
CAP4	<i>Colymbada cyrtolepis</i> (Ledeb.) Holub <i>Centaurea urvillei</i> subsp. <i>urvillei</i>	Turkey	Hexadecenoic acid (26.4%), carvacrol (12.4%), dodecanoic acid (9.4%), tetradecanoic acid (4.1%)	-	14.2	1.4	6.0	64.7	Karamenders et al., 2008	
CAP5	<i>Colymbada grinensis</i> (Reut.) Holub <i>Centaurea scabiosa</i> subsp. <i>grinensis</i> (Reut.) Nyman	Croatia	<i>p</i> -Vinyl guaiacol (21.5%), hexadecanoic acid (16.2%), acetophenone (12.5%), spathulenol (3.4%), heptacosane (3.1%)	0.5	1.0	2.2	16.7	70.9	Riccobono et al., 2016	
CAP6	<i>Colymbada immanuelis- loewii</i> (Degen) Holub <i>Centaurea immanuelis- loewii</i> Degen	Bulgaria	β -Caryophyllene (23.2%), germacrene D (13.7%), caryophyllene oxide (12.4%), heptacosane (10.8%), pentacosane (9.5%), spathulenol (5.7%), bicyclogermacrene (4.6%)	1.9	3.8	46.7	20.9	24.5	Bancheva et al., 2021	
CAP7	<i>Colymbada mixta</i> (DC.) Holub <i>Centaurea raphanina</i> subsp. <i>mixta</i> (DC.) Runemark	Greece	Caryophyllene oxide (10.3%), <i>epi</i> - bicyclosesquiphellandrene (6.9%), hexadecanoic acid (6.7%), β -caryophyllene (6.0%), %, β -eudesmol (5.7%), methyl octadecanoate (4.9%), spathulenol (4.0%)	0.2	2.4	18.6	32.2	30.9	Lazari et al., 1999	
CAP8	<i>Colymbada rupestris</i> (L.) Holub <i>Centaurea rupestris</i> L.	Italy	Germacrene D (42.3%), <i>trans</i> - β -farnesene (8.3%), β - caryophyllene (8.0%), <i>trans</i> - α -farnesene (5.2%), bicyclogermacrene (4.5%)	2.0	2.0	71.7	2.8	17.9	Tava et al., 2011	
CAP9	<i>Colymbada rupestris</i> (L.) Holub <i>Centaurea rupestris</i> L.	Croatia	M: Germacrene D (29.7%), heptacosane (14.1%), hexadecanoic acid (11.0%), α -linolenic acid (6.8%), nonacosane (6.0%), phytol (4.7%), β -caryophyllene (4.6%), α -bisabolol (3.7%), pentacosane (3.5%), spathulenol (3.4%)	-	-	26.3	11.3	58.9	Carev et al., 2018	

CAP10	<i>Colymbada salonitana</i> (Vis.) Holub <i>Centaurea salonitana</i> Vis.	Croatia	M: Hexadecanoic acid (27.0%), α -linolenic acid (17.6%), heptacosane (8.0%), spathulenol (5.9%), phytol (4.7%), nonacosane (3.4%), octadecane (3.2%)	0.1	0.2	4.9	9.5	82.6	Carev et al., 2023
CAP11	<i>Colymbada scabiosa</i> (L.) Holub <i>Centaurea scabiosa</i> L.	Croatia	Heptacosane (19.6%), caryophyllene oxide (10.9%), alloaromadendrene epoxide (10.6%), α -cyperone (8.2%), α -bisabolol (5.0%), nonacosane (4.8%), pentacosane (4.7%), hexadecanoic acid (4.0%), benzoic acid methyl ester (3.6%), isospathulenol (3.5%), longifolene aldehyde (3.3%)	-	-	1.2	41.1	47.9	Carev et al., 2022
CAP12	<i>Colymbada sibthorpii</i> (Halácsy) Holub <i>Centaurea achaia</i> subsp. <i>achaia</i>	Greece	Hexadecanoic acid (18.6%), <i>cis</i> , <i>cis</i> -9,12-octadecadienoic acid (12.2%), <i>trans</i> - β -farnesene (10.4%), cyclosativene (9.9%), caryophyllene oxide (3.9%), β -caryophyllene (3.3%)	-	6.5	26.9	6.4	55.3	Formisano et al., 2008
CAP13	<i>Colymbada spruneri</i> (Boiss. & Heldr.) Holub <i>Centaurea spruneri</i> Boiss. & Heldr.	Greece	β -Elemene (27.7%), β -selinene (4.5%), heptacosane (4.4%), <i>epi</i> -bicyclosesquiphellandrene (4.2%), eremophilene (4.1%), bulnesol (3.7%)	1.5	-	46.3	16.3	15.2	Lazari et al., 1999

MH = Monoterpene Hydrocarbons; OM = Oxygenated Monoterpenes; SH = Sesquiterpene Hydrocarbons; OS = Oxygenated Sesquiterpenes; O = others; M = mean values of essential oils obtained from different populations collected in the same location.

Tabella 20 - Principali componenti (>3%) e classi degli oli essenziali dei fiori di *Colymbada*, ottenuti mediante idrodissillazione e riportati in letteratura.

	Name	Origin	Compounds	MH	MO	SH	SO	O	Ref.
CF1	<i>Colymbada acaulis</i> (L.) Holub <i>Colymbada balansae</i> (Boiss. & Reut.) Holub <i>Centaurea acaulis</i> L.	Algeria	β -eudesmol (8.8%), 1,5-epoxysalvial-4(14)-ene (8.6%), β -caryophyllene oxide (5.6%), tricosane (4.3%), 7- <i>epi</i> - α -eudesmol (4.0%), heptacosane (4.0%)	-	4.4	4.4	37.9	28.8	Azzouzi et al., 2016
CF2	<i>Colymbada apiculata</i> (Ledeb.) Holub	Bulgaria	Caryophyllene oxide (14.9%), spathulenol (10.6%),	0.5	1.2	5.9	65.2	16.8	Riccobono et al., 2016

	<i>Centaurea scabiosa</i> subsp. <i>apiculata</i> (Ledeb.) Mikheev		hexadecanoic acid (9.5%), α -cadinol (8.8%), humulene epoxide II (5.3%), β - eudesmol (4.7%), τ - muurolol (4.5%), mintketone (3.2%)								
CF3	<i>Colymbada</i> <i>arachnoidea</i> (Viv.) Banfi, Galasso & Soldano <i>Centaurea</i> <i>arachnoidea</i> Viv.	Italy	β -Caryophyllene (18.5%), germacrene D (18.2%), (<i>Z</i>)- β - farnesene (11.2%), phenylacetaldehyde (6.0%),	0.7	0.7	52.7	4.4	25.9		Viegi et al., 2010	
CF4	<i>Colymbada</i> <i>atropurpurea</i> Holub <i>Centaurea</i> <i>calocephala</i> Willd.	Serbia	M: Germacrene D (21.8%), β - caryophyllene (13.8%), caryophyllene oxide (6.1%), germacrene B (4.4%), 2- pentylfuran (3.6%), α -cadinol (3.3%)	6.7	1.6	51.3	17.2	22.0		Novakovic et al., 2016	
CF5	<i>Colymbada</i> <i>atropurpurea</i> Holub <i>Centaurea</i> <i>calocephala</i> Willd.	Romania	Germacrene D (29.4%), β - caryophyllene (9.9%), α -cadinol (7.0%), limonene (4.0%), τ -cadinol (3.8%), spathulenol (3.7%), δ -cadinene (3.5%), bicyclogermacrene (3.3%)	9.6	0.8	53.6	20.4	13.1		Novakovic et al., 2016	
CF6	<i>Colymbada</i> <i>candelabrum</i> (Hayek & Košanin) Holub <i>Centaurea</i> <i>melanocephala</i> Pančić	Serbia	β -Caryophyllene (9.0%), caryophyllene oxide (8.1%), <i>trans</i> - verbenol (7.1%), <i>p</i> - mentha-1,5-dien-8-ol (5.6%), 11,11- dimethyl- spiro[2,9]dodeca-3,7- dien (5.0%), germacra- 4(15),5,10(14)-trien- 1- α -ol (4.4%), α - pinene (3.9%), hexanal (3.7%), germacrene D (3.6%), verbenone (3.3%), <i>trans</i> - β - farnesene (3.3%)	9.2	20.9	19.0	20.6	27.5		Novakovic et al., 2019	
CF7	<i>Colymbada</i> <i>chrysantha</i> (Wagenitz) Holub <i>Centaurea chrysantha</i> Wagenitz	Turkey	Germacrene D (27.4%), caryophyllene oxide (9.5%), bicyclogermacrene (5.4%), α -bisabolol (4.9%), hexadecanal	-	-	41.8	24.3	21.0		Dural et al., 2003	

			(4.2%), β -caryophyllene (4.2%), spathulenol (3.8%), tricosane (3.7%)								
CF8	<i>Colymbada chrysolepis</i> (Vis.) Holub <i>Centaurea chrysolepis</i> Vis.	Bulgaria	Hexacosane (14.1%), β -caryophyllene (12.8%), germacrene D (12.4%), α -cadinol (9.3%), τ -cadinol (5.1%), caryophyllene oxide (4.7%), δ -cadinene (3.8%), butanoic acid, 2-methyl, pentyl ester (3.0%)	1.2	-	37.1	24.4	35.5			Novakovic et al., 2019
CF9	<i>Colymbada eryngioides</i> (Lam.) Holub <i>Centaurea eryngioides</i> Lam.	Lebanon	Hexadecanoic acid (33.2%), β -eudesmol (6.2%), 9,12-octadecadienoic acid (4.8%), caryophyllene oxide (4.3%), pentadecanoic acid (3.9%), heptacosane (3.6%)	-	4.0	6.5	19.8	65.5			Senatore et al., 2005
CF10	<i>Colymbada grbavacensis</i> (Rohlena) Holub <i>Centaurea grbavacensis</i> (Rohlena) Stoj. & Acht.	Macedonia	β -Caryophyllene (17.9%), hexanal (9.8%), caryophyllene oxide (9.6%), <i>trans</i> -verbenol (6.9%), limonene (4.6%), tricosane (3.7%), <i>p</i> -mentha-1,5-dien-8-ol (3.3%), 2-pentylfuran (3.2%)	9.4	12.0	25.8	13.3	34.8			Novakovic et al., 2019
CF11	<i>Colymbada kotschyana</i> (Heuff.) Holub (sect. <i>Orientalis</i>) <i>Centaurea kotschyana</i> Heuff.	Serbia	β -Caryophyllene (17.1%), <i>cis,cis</i> -2,6-farnesol (10.1%), germacrene D (8.7%), caryophyllene oxide (7.0%), tricosane (6.2%), hexanal (4.4%), 9,10-dehydro-isolangifolene (4.4%), hexacosane (3.2%)	1.1	-	36.0	23.2	25.9			Novakovic et al., 2019

CF12	<i>Colymbada murbeckii</i> (Hayek) Holub	Bosnia and Herzegovina	Germacrene D (14.7%), hexacosane (10.2%), β - caryophyllene (10.2%), caryophyllene oxide (6.8%), <i>cis,cis</i> -2,6- farnesal (6.0%), <i>cis</i> - sesquilandulyl acetate (4.7%), phenylacetaldehyde (3.1%)	0.7	0.6	30.6	22.9	42.1	Novakovic et al., 2019
	<i>Centaurea murbeckii</i> Hayek								
CF13	<i>Colymbada orientalis</i> (L.) Holub	Serbia	Germacrene D (20.8%), α -cadinol (6.6%), β -pinene (3.8%), <i>trans</i> - β - farnesene (3.5%), α - tridecene (3.6%), germacrene B (3.4%), β - caryophyllene (3.1%)	13.3	2.5	38.6	15.3	26.9	Novakovic et al., 2016
	<i>Centaurea orientalis</i> L.								
CF14	<i>Colymbada</i> <i>polymorpha</i> (Lag.) Holub	Spain	Heptacosane (11.5%), nonacosane (10.3%), pentacosane (6.5%), tricosane (4.6%), α -cedrene (3.9%), β -cedrene (3.6%), β -curcumene (3.0%)	-	5.5	20.8	9.0	56.3	Formisano et al., 2006
	<i>Centaurea</i> <i>polymorpha</i> Lag.								
CF15	<i>Colymbada ragusina</i> (L.) Holub	Croatia	Germacrene D (17.1%), γ - muurolene (9.1%), β - caryophyllene (6.6%), tetracosane (4.9%), isopathulenol (4.8%), cycloocta- 1,3-diene (4.6%), α - bisabolol (3.6%), <i>trans</i> - β -farnesene (3.5%), caryophyllene oxide (3.4%), <i>trans</i> - α - bergamotene (3.0%), caryophyllenol II (3.0%)	-	-	48.5	18.1	20.2	Politeo et al., 2012
	<i>Centaurea ragusina</i> L.								

MH = Monoterpene Hydrocarbons; OM = Oxygenated Monoterpenes;

SH = Sesquiterpene Hydrocarbons; OS = Oxygenated Sesquiterpenes; O = other;

M = mean values of essential oils obtained from different populations collected in the same location.

I principali metaboliti dell'olio essenziale delle parti aeree (CAP14) hanno mostrato un profilo volatile simile a quello dei campioni CAP8 e CAP9 di *C. rupestris* provenienti da Italia e Croazia, in cui il germacrene D (29,7–42,3%) e il β -cariofillene (4,6–8,0%) risultavano i principali composti in comune con CAP14 (Tava et al., 2011; Carev et al., 2018). Il germacrene D è stato inoltre individuato come metabolita principale in altri oli

essenziali di fiori di *Colymbada*, come CF4 (21,8%), CF5 (29,4%), CF7 (27,4%) e CF13 (20,8%) (Dural et al., 2003).

I primi due (CF4 e CF5), provenienti da esemplari di *C. atropurpurea* della Serbia e della Romania, presentavano una quantità simile di germacrene D, ma una percentuale inferiore degli altri costituenti principali, tra cui α -cadinolo (3,3–7,0%), che invece risulta il principale metabolita di CF16 (24,4%) (Novakovic et al., 2016).

Nessun altro olio essenziale ha mostrato un contenuto così elevato di α -cadinolo, solo in *C. chrysolepis* CF8 (9,3%) e *C. orientalis* CF13 (6,6%) sono state rilevate le percentuali più alte (Novakovic et al., 2016; Novakovic et al., 2019).

Analisi PCA e HCA della composizione dell'olio essenziale delle parti aeree delle specie di *Colymbada*

Le analisi PCA (Principal Component Analysis) e HCA (Hierarchical Cluster Analysis) hanno rivelato schemi di raggruppamento coerenti tra i campioni di oli essenziali provenienti dalle parti aeree delle specie di *Colymbada*, evidenziando significative somiglianze compositive tra i cluster (Figure 43 e 44).

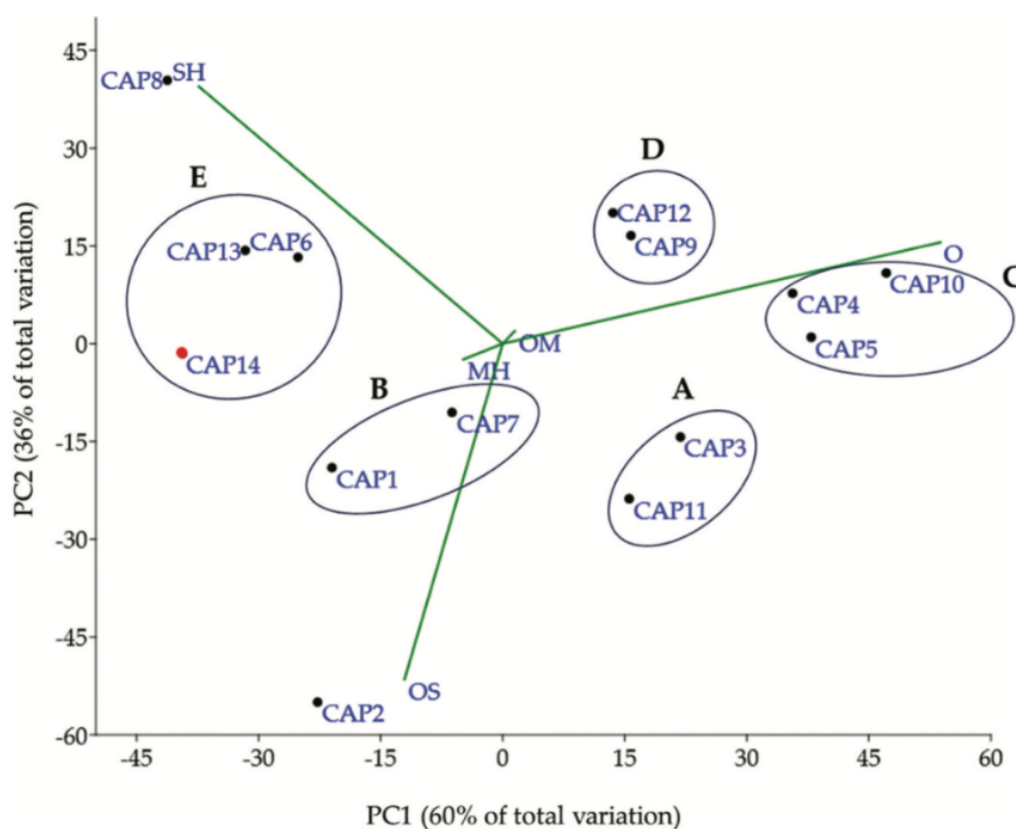


Figura 43 - Analisi delle Componenti Principali (PCA) della composizione dell'olio essenziale delle parti aeree di specie del genere *Colymbada*, basata sulle principali classi di composti. I vettori mostrati rappresentano gli autovettori della matrice di covarianza.

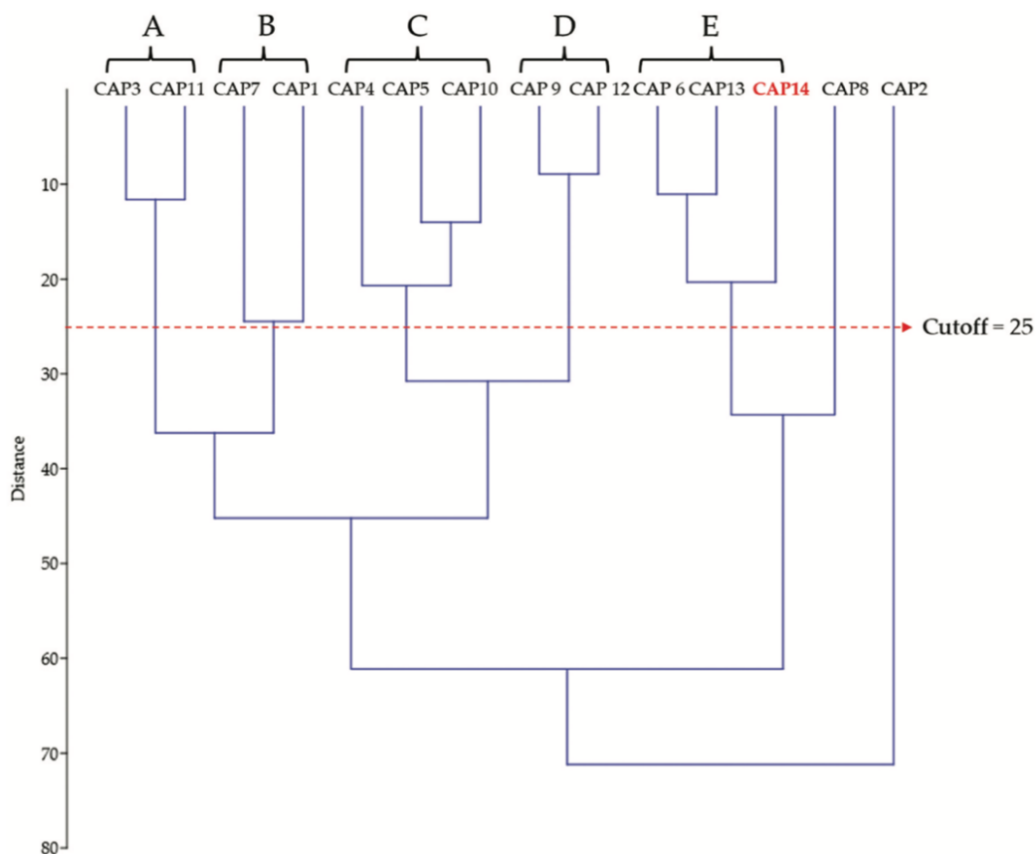


Figura 44 - Dendrogramma della composizione dell'olio essenziale delle parti aeree di specie del genere *Colymbada*, ottenuto mediante analisi gerarchica dei cluster (HCA) basata sulle distanze euclidee tra i gruppi A, B, C, D ed E.

Questi approcci statistici sono stati utilizzati per valutare il contributo delle principali classi di metaboliti, quali idrocarburi monoterpenici (MH), monoterpeni ossigenati (OM), idrocarburi sesquiterpenici (SH), sesquiterpeni ossigenati (OS) e altri composti (O), nella definizione del profilo chimico degli oli essenziali. I risultati della PCA hanno mostrato che la PC1 (60%) è influenzata principalmente dalla classe O, con un contributo secondario da parte dei OM, mentre SH e OS contribuiscono negativamente. La PC2 (36%), invece, ha evidenziato l'importanza di SH e OM nei punteggi positivi, e di OS e MH in quelli negativi. Questa differenziazione sottolinea la variabilità chimica tra i campioni di EO, che riflette i differenti percorsi biosintetici dei metaboliti principali nelle specie di *Colymbada*.

L'analisi HCA ha ulteriormente suddiviso i campioni in cinque cluster (A–E) in base ai loro chemiotipi, con una soglia di similarità $\leq 25\%$ (Figura 44). Il cluster A è caratterizzato da una predominanza della classe O, mentre i cluster B ed E mostrano proporzioni più elevate di SH e OS. Questi risultati sono coerenti con quanto riportato in studi precedenti sulla composizione chimica degli oli di *Colymbada* e di taxa affini, in cui tali classi di metaboliti

risultavano frequentemente dominanti. Di particolare interesse è il cluster E, che include campioni di *C. immanuelis-loewii*, *C. spruneri* e *C. tauromenitana*. Questo cluster si distingue per il contenuto più elevato di SH (variabile tra il 44% e il 46,7%), seguito da OS (dal 16,3% al 32,7%) e O (dall'8,3% al 24,5%), con contributi minimi da parte delle altre classi di metaboliti. Questi risultati evidenziano l'unicità del profilo chimico di *C. tauromenitana*, sottolineandone ulteriormente l'importanza ecologica e chemiotassonomica all'interno del gruppo *Colymbada*.

Analisi PCA e HCA della composizione dell'olio essenziale dei fiori delle specie di *Colymbada*

Per gli oli essenziali derivati dai fiori, le analisi PCA e HCA hanno ugualmente evidenziato raggruppamenti chiari basati sulle principali classi di metaboliti (Figure 45 e 46).

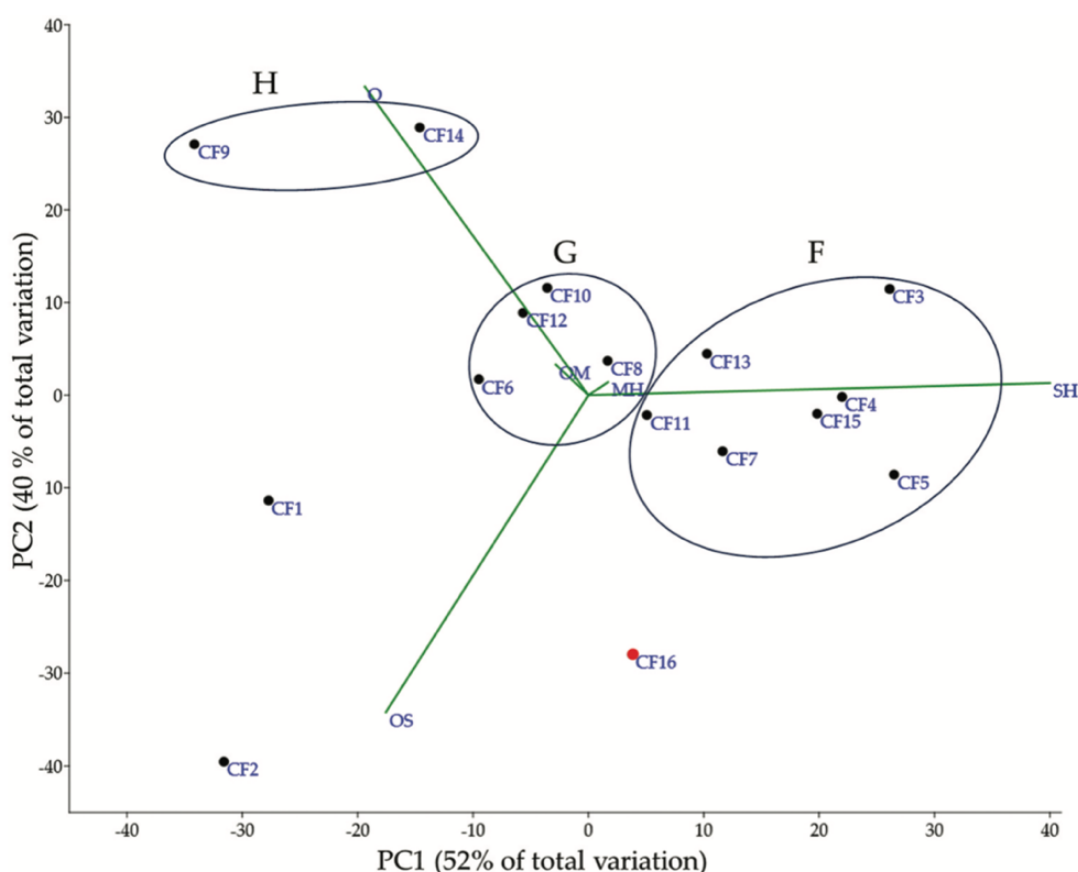


Figura 45 - Analisi delle Componenti Principali (PCA) della composizione dell'olio essenziale dei fiori di specie del genere *Colymbada*, basata sulle principali classi di composti. I vettori mostrati rappresentano gli autovettori della matrice di covarianza.

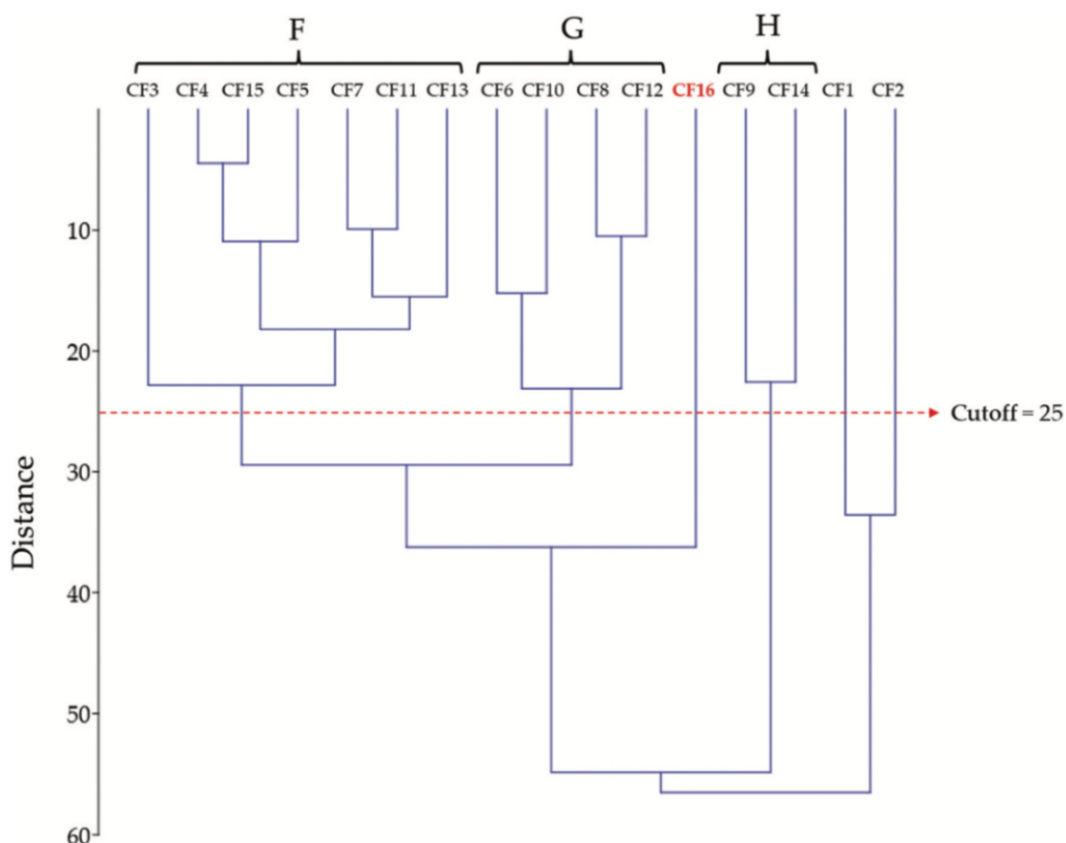


Figura 46 - Dendrogramma ottenuto mediante analisi gerarchica dei cluster (HCA) basata sulle distanze euclidee tra i gruppi F, G e H.

La PC1 (52%) e la PC2 (40%) hanno catturato la variabilità tra i campioni, con SH e O che hanno apportato il maggiore contributo. In particolare, la PC1 ha messo in evidenza SH e MH (idrocarburi monoterprenici) nei punteggi positivi, mentre O e OS (sesquiterpeni ossigenati) dominavano i punteggi negativi, riflettendo l'eterogeneità chimica degli oli essenziali dei fiori. L'analisi HCA ha identificato tre cluster principali (F – H) con chemiotipi distinti, caratterizzati da differenti proporzioni delle classi di metaboliti. Il cluster F mostra un elevato contenuto di SH (36–53,6%), il cluster G (27,5–42,1%) e il cluster H (56,3–65,5%) presentano una predominanza di O.

Questi risultati confermano la possibilità di differenziare gli oli essenziali dei fiori sulla base della composizione chimica dei loro oli, come già riportato in studi precedenti sulle specie di *Colymbada*. Dal confronto tra questi schemi e i risultati ottenuti per le parti aeree, sono emerse differenze significative nei contributi relativi delle classi SH, OS e O, evidenziando ulteriormente l'influenza della specificità dell'organo vegetale sulla composizione dell'olio essenziale. Tali risultati offrono spunti preziosi per la comprensione dell'ecologia chimica e delle potenziali applicazioni degli oli essenziali di *Colymbada*, in particolare in relazione alle loro principali classi di metaboliti.

Conclusioni e prospettive future

In conclusione, il presente studio ha indagato, per la prima volta, la composizione degli oli essenziali delle parti aeree intere e separate di *C. tauromenitana* (*Colymbada tauromenitana*), raccolta in Sicilia. Il profilo volatile di tutti i campioni è risultato caratterizzato da un'elevata presenza di sesquiterpeni, tra cui germacrene D, α -cadinolo, ossido di ledene (II), τ -cadinolo, β -cariofillene e δ -cadinene come metaboliti predominanti. Queste composizioni sono risultate simili a quelle degli oli essenziali di *C. rupestris* provenienti da Italia e Croazia, in cui germacrene D e β -cariofillene rappresentavano i composti principali. Il germacrene D è stato riscontrato anche in altre specie appartenenti al genere *Colymbada*, mentre l' α -cadinolo, secondo composto più abbondante nei campioni siciliani, è stato raramente rilevato. Per confrontare le composizioni ottenute in questo studio con quelle di altre specie appartenenti all'ex genere *Colymbada*, sono state condotte analisi statistiche. Le analisi PCA e HCA delle parti aeree hanno individuato cinque cluster, uno dei quali comprendeva il campione siciliano insieme a *C. immanuelis-loewii* e *C. spruneri*. Analogamente, le analisi PCA e HCA dei fiori hanno evidenziato tre raggruppamenti distinti, con il campione siciliano che non mostrava similitudini significative con gli altri. I risultati ottenuti consentono di formulare ipotesi di somiglianza con un numero limitato di specie del genere *Colymbada*. Questo studio sottolinea l'importanza di conservare questa specie endemica della Sicilia, distinta dalle altre specie di *Colymbada*. Tuttavia, per comprendere appieno il valore di *C. tauromenitana*, saranno necessarie ulteriori indagini sulle sue potenziali attività biologiche.

3.1.3.4. *Echinops* L.

Il genere *Echinops* appartiene alla tribù delle Cardueae ed è caratterizzato dalla presenza di capolini uniflori aggregati in capolini secondari di forma sferica o ovale. Comprende oltre 200 specie, per lo più perenni, distribuite nel Bacino del Mediterraneo, in Africa settentrionale e tropicale, e in Asia (POWO, 2025). Numerosi taxa del genere *Echinops* sono ampiamente utilizzati nella medicina tradizionale per il trattamento di diverse patologie, in particolare quelle associate a infiammazioni, dolori e febbre (Bitew & Hymete, 2019; Elseragy et al., 2024). Nella medicina erboristica etiope, la masticazione delle radici di *E. kebericho* Mesfin è prescritta per alleviare il mal di stomaco nell'uomo, mentre il decotto delle radici è impiegato per curare le malattie intestinali nei bovini. Inoltre, sono stati documentati usi tradizionali della pianta nella preparazione di rimedi contro emicrania, malattie mentali, dolori cardiaci, tubercolosi polmonare, lebbra, malattie renali, malaria,

bilharziosi, sifilide e dissenteria amebica (Tariku et al., 2011). Le radici di *E. grijsii* Hance sono impiegate da lungo tempo nella medicina tradizionale cinese per eliminare il calore, espellere i miasmi e stimolare la secrezione latte, e sono registrate nella Farmacopea Cinese come una delle fonti della droga “Radix Echinopsis” (National Pharmacopoeia Committee, 2005). La radice di *E. latifolius* Tausch (sin. *E. davuricus* Fisch. ex Hornem.) ha una lunga storia d’uso ed è anch’essa inclusa nella Farmacopea Cinese come una delle fonti della droga “Yuzhou Loulu”. Essa presenta attività antinfiammatoria e galattogoga: viene infatti utilizzata per il trattamento di ascessi mammari con infiammazione, mastiti, ipogalattia e tensione mammaria (Liu et al., 2013). *E. polyceras* Boiss. è impiegata nella medicina popolare di numerose culture. Nella regione mediterranea, il decotto delle radici è utilizzato per trattare patologie renali e calcoli. In Arabia Saudita la pianta viene impiegata per disturbi gastrici, indigestione e spasmi. In Algeria è utilizzata per trattare dismenorrea e prostatismo (Hasan et al., 2023). *E. giganteus* var. *lelyi* C. D. Adams (nome volgare “Tchamgue”) è una specie endemica del Camerun e della Nigeria, diffusa nelle savane di alta quota. È usata nella medicina popolare come rimedio contro numerose patologie: l’estratto della pianta è impiegato per calmare il mal di stomaco, come carminativo e per attenuare gli effetti dell’alcol; inoltre, è somministrato per ridurre gli attacchi d’asma (Menut et al., 1997). *E. persicus* Steven ex Fisch. (sin. *E. pungens* Trautv.), noto come “Shakarook” nella botanica persiana, è utilizzato fin dai tempi di Avicenna come rimedio efficace per la tosse e le patologie dell’apparato respiratorio. Nella medicina popolare persiana è ampiamente prescritto per trattare influenza, tosse, febbre, secchezza della gola. (Soori et al., 2019). *E. spinosissimus* Turra è una pianta erbacea perenne originaria dell’Europa sud-orientale (Sicilia, Puglia, Grecia, Albania e Balcani occidentali), dell’Africa settentrionale e dell’Asia sud-occidentale. È una specie pioniera che cresce su ghiaia e sabbia, nel tratto terminale dei corsi d’acqua, all’interno dell’alleanza *Euphorbion rigidae* Brullo & Spampinato 1990, oppure nei prati aridi appartenenti all’ordine *Hyparrhenietalia hirtae* Rivas-Martínez 1978 (Pignatti et al., 2017).

Sono state descritte otto sottospecie: *E. spinosissimus* subsp. *bithynicus* (Boiss.) Greuter (Grecia, Turchia), *E. spinosissimus* subsp. *bovei* (Boiss.) Greuter (Africa settentrionale), *E. spinosissimus* subsp. *chaetocephalus* (Batt.) Sennen & Mauricio (Marocco), *E. spinosissimus* subsp. *fontqueri* (Pau) Greuter (Marocco), *E. spinosissimus* subsp. *macrolepis* (Boiss.) Greuter (Siria, Libano, Israele), *E. spinosissimus* subsp. *neumayeri* (Vis.) Kožuharov (Italia, Grecia, Balcani), *E. spinosissimus* subsp. *spinusus* Greuter (Africa

settentrionale, Sicilia) e *E. spinosissimus* Turra subsp. *spinosissimus*, presente in Grecia, Turchia e Sicilia (Euro+Med Plantbase, 2025).

E. spinosissimus subsp. *spinosus* è ampiamente utilizzata nella medicina popolare come abortivo, diuretico, e per il trattamento di disturbi della circolazione sanguigna, diabete, dolori gastrici, indigestione e problemi spasmolitici (Kheder et al., 2014). In Algeria, le radici o le infiorescenze di questo taxon sono impiegate nella cura del prostatismo, della dismenorrea, come vasocostrittore periferico nel trattamento di emorroidi, vene varicose e varicocele. Gli usi tradizionali e le informazioni etnobotaniche di *E. spinosissimus* subsp. *spinosus* nel Nord Africa sono stati recentemente revisionati (Bouzabata et al., 2018). Sebbene numerosi studi abbiano indagato la composizione fitochimica di differenti sottospecie di *E. spinosissimus* (Dawidar et al., 1990; Dong et al., 2008; Ibrahim & Moaty, 2016; Lam et al., 1991; Ni et al., 2013; Wu et al., 2017; Zitouni-Nourine et al., 2022), soltanto due ricerche riguardano *E. spinosissimus* subsp. *spinosissimus*.

Il primo studio, condotto su piante raccolte in Grecia, ha portato all'isolamento di due derivati del tiofene 2,2':5',2''-terthiophene e 5'-(3-buten-1-ynyl)-2,2'-bithiophene con effetti antifeedant e tossici nei confronti della termite sotterranea *Coptotermes formosanus* (Fokialakis et al., 2006). Un successivo studio, condotto sulle parti aeree di un'altra accessione greca, ha invece permesso l'identificazione di diversi triterpeni (Tsafantakis et al., 2019). Tuttavia, in letteratura, non erano disponibili dati né sulla composizione dell'olio essenziale né su accessioni siciliane di questa sottospecie.

Echinops spinosissimus* Turra subsp. *spinosissimus



Figura 47 - *Echinops spinosissimus* subsp. *spinosissimus*, Capo Milazzo, Messina.

E. spinosissimus subsp. *spinosissimus* presenta fusti alti 50–80 cm, ramificati, densamente tomentosi-aracnoidei e ricoperti di peli ghiandolari. Le foglie mostrano una pubescenza ghiandolare lungo le nervature inferiori. L'infiorescenza ha un diametro compreso tra 3 e 5,5 cm, con brattee acuminate o brevemente spinose, patenti, con quelle mediane della stessa lunghezza di quelle esterne. La corolla è di colore azzurro pallido (Tutin et al., 1976).

Analisi EOs *Echinops spinosissimus* subsp. *spinosissimus*

L'idrodistillazione delle parti aeree di *E. spinosissimus* subsp. *spinosissimus* ha prodotto un olio essenziale di colore giallo (Ess). Complessivamente, sono stati identificati trentasei composti, che rappresentano il 94,4% del totale dei componenti, come riportato nella tabella 21.

Tabella 21 - Composizione (%) dell'olio essenziale di *Echinops spinosissimus* Turra subsp. *spinosissimus* raccolto in Sicilia.

No.	Compounds ^a	LRI ^b	LRI ^c	Area (%)
1	Hexanal	792	805	2.8
2	2-Hexenal	842	854	1.6
3	1-Hexanol	864	865	0.8
4	2-Heptanone	885	889	0.3
5	Heptanal	898	899	0.9
6	α -Thujene	923	931	1.0
7	α-Pinene	929	935	8.1
8	Benzaldehyde	949	955	1.3
9	β -Pinene	969	978	1.9
10	2-Pentyl furan	989	993	3.7
11	3-Carene	1006	1011	4.9
12	α -Terpinene	1012	1016	0.8
13	<i>p</i> -Cymene	1017	1024	2.2
14	Limonene	1024	1030	1.0
15	Benzeneacetaldehyde	1034	1040	3.4
16	γ -Terpinene	1054	1059	0.7
17	Acetophenone	1056	1067	3.5
18	1-Octanol	1070	1068	4.5
19	Terpinolene	1083	1089	1.2
20	Linalool	1098	1097	13.1
21	Nonanal	1101	1103	3.1
22	<i>trans,cis</i> -2,6-Nonadienal	1147	1150	0.4
23	<i>trans</i> -2-Nonenal	1154	1156	0.7
24	4-Terpineol	1169	1179	4.0
25	α-Terpineol	1183	1189	8.3
26	Decanal	1200	1203	1.3
27	<i>trans,trans</i> -2,4-Nonadienal	1205	1211	0.3
28	<i>cis</i> -Geraniol	1222	1228	0.7
29	<i>trans</i> -Geraniol	1249	1247	1.6
30	1-Decanol	1267	1272	1.0
31	<i>trans,trans</i> -2,4-Decadienal	1306	1315	0.9
32	β -Elemene	1384	1388	1.8
33	β -Caryophyllene	1409	1413	2.0
34	α -Caryophyllene	1444	1449	1.1
35	γ -Selinene	1467	1474	1.6

36	Eromophilene	1479	1482	7.9
	Monoterpene Hydrocarbons			21.8
	Oxygenated Monoterpenes			27.7
	Sesquiterpene Hydrocarbons			14.4
	Carbonylic Compounds			20.5
	Alcohols			6.3
	Other compounds			3.7
	Total			94.4

^a Components listed in order of elution on a DB-5MS apolar column; ^b Experimental LRIs on a DB-5MS apolar column, ^c LRIs based on literature (<https://webbook.nist.gov/>).

L'identificazione è stata effettuata sulla base degli indici di ritenzione lineari su colonna non polare DB-5MS e i composti sono stati suddivisi in sei classi.

L'olio essenziale di **Ess** è composto principalmente da monoterpeni ossigenati (27,7%). I metaboliti più abbondanti, sia all'interno della classe che nell'intero olio, sono risultati il linalolo (13,1%) e l' α -terpineolo (8,3%). Tra gli idrocarburi monoterpenici (21,8%), i principali costituenti sono risultati α -pinene (8,1%) e 3-carene (4,9%). Per quanto riguarda gli idrocarburi sesquiterpenici (14,4%), soltanto l'eromofilene (7,9%) merita menzione, mentre i sesquiterpeni ossigenati sono completamente assenti. L'olio è risultato inoltre piuttosto ricco in composti carbonilici (20,5%), tra i quali i principali prodotti sono acetofenone (3,5%), benzeneacetaldeide (3,4%) e nonanale (3,1%).

Confronto con altre specie presenti in letteratura

Il confronto con la composizione degli oli essenziali ottenuti dalle parti aeree di altri taxa appartenenti al genere *Echinops*, riportata in letteratura (tabella 22), ha permesso di trarre alcune considerazioni interessanti.

Tabella 22 - Principali componenti (>3%) e classi degli oli essenziali dei taxa di *Echinops*.

Taxa	Origin, Parts	M	Compounds	Ref.
<i>adenocaulos</i> L.	Jordan ap	a	heyderiol (21.6), (Z)-ternine (8.8)	Al-Ghoul and Al-Qataisheh, 2023
<i>bannaticus</i> Rochel ex Schrad.	Serbia r	a	5-(3-buten-1-ynyl)-2,2'-bithiophene (47.3), α -terthienyl (15.5), modheph-2-ene (4.5), α -isocomene (3.5)	Radulović et al., 2013
<i>ellenbeckii</i> O. Hoffm.	Ethiopia r	b	hexadecanoic acid (7.1), caryophyllene oxide (3.1)	Hymete et al., 2004
<i>ellenbeckii</i> O. Hoffm.	Ethiopia st	b	alkanes (15.0)	Hymete et al., 2004
<i>ellenbeckii</i> O. Hoffm.	Ethiopia lv	b	alkanes (30.8), pentadecanal (4.1)	Hymete et al., 2004

<i>ellenbeckii</i> O. Hoffm.	Ethiopia fl	b	alkanes (62.3), elemicine (9.3), β -bisabolene (4.4)	Hymete et al., 2004
<i>giganteus</i> A. Rich	Cameroon r	a	silphiperfol-6-ene (23.0), presilphiperfolan-8-ol (22.7), presilphiperfol-7-ene (7.8), cameroonan-7- α -ol (7.1), β -caryophyllene (6.3), 7- <i>epi</i> -silphiperfol-5-ene (3.5), modheph-2-ene (3.0)	Pavela et al., 2016
<i>giganteus</i> var. <i>lelyi</i> C. D. Adams.	Cameroon r	a	silphiperfol-6-ene (26.9), presilphiperfol-7-ene (9.4), β -caryophyllene (8.3), presilphiperfolan-8-ol (7.1), 7- <i>epi</i> -silphiperfol-5-ene (6.5), cameroonan-7 β -ol (6.4), modheph-2-ene (4.9)	Menut et al., 1997; Weyerstahl et al., 1998
<i>graecus</i> Miller	Greece fl	a	methyl chavicol (42.5), pentacosane (9.5), cyclopentadecanolide (7.9), camphor (6.5), benzyl benzoate (6.3), heptacosane (6.1), linalool (5.6), (3 <i>Z</i>)-hex-3-enyl-benzoate (5.3), tetradecane (4.6)	Papadopoulou et al., 2006
<i>grijisii</i> Hance	China r		(<i>Z</i>)- β -farnesene (25.2), 5-(3-buten-1-yn-1-yl)-2,2'-bithiophene (19.7), β -bisabolene (12.1), α -terthienyl (8.4), <i>trans</i> - α -bergamotene (4.6)	Guo et al., 1994
<i>grijisii</i> Hance	China r	a	5-(3-buten-1-yn-1-yl)-2,2'-bithiophene (27.6), α -terthienyl (14.9), 1,8-cineole (5.6), <i>cis</i> - β -ocimene (5.1) <i>cis</i> - β -farnesene (4.7), β -pinene (3.9), β -caryophyllene (3.8), caryophyllene oxide (3.5)	Zhao et al., 2017
<i>ilicifolius</i> Bunge	Iran fl	a	linalool (56.8), geraniol (17.4), dodecane (10.9), nerol (5.4), hexadecanoic acid (3.3)	Mohebat & Bidoki, 2018
<i>ilicifolius</i> Bunge	Iran lv	a	hexadecanoic acid (36.2), linalool (16.4), geraniol (8.3), α -terpineol (6.1), 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone (4.3)	Mohebat & Bidoki, 2018
<i>ilicifolius</i> Bunge	Iran r	a	decane (23.1), dodecane (14.5), silphiperfol-4,7(14)-diene (11.1), selin-11-en-4-a-ol (9.5), hexadecanoic acid (7.8), tetradecane (5.3), α -guaiane (3.3)	Mohebat & Bidoki, 2018
<i>kebericho</i> Mesfin	Ethiopia r	a	isoshyobunone (12.6), modephene (10.4), isocomene (8.4), α -pinene (7.0), β -phellandrene (7.0), dehydrocostuslactone (6.2), β -isocomene (6.1), β -pinene (6.3), germacrene-D-4-ol (5.2), α -guaiane (3.3), β -caryophyllene (3.1)	Deyno et al., 2021
<i>kebericho</i> Mesfin	Ethiopia tubers	a	dehydrocostus lactone (41.8), β -phellandrene (10.8), germacrene B (5.4), α -selinene (4.1), β -pinene (3.6), α -pinene (3.6), bornyl acetate (3.1)	Tariku et al., 2011
<i>kebericho</i> Mesfin	Ethiopia r	a	eudesm-7(11)-en-4-ol (14.3%), caryophyllene oxide (9.7), <i>t</i> -cadinol (8.3), (<i>E</i>)-nerolidol (7.2), <i>t</i> -muurolol (3.8), α -cadinol (3.8)	Hymete et al., 2007
<i>latifolius</i> Tausch	China ap	a	1,8-cineole (19.6), (<i>Z</i>)- β -ocimene (18.4), β -pinene (15.6) β -myrcene (4.7), carvone (4.4), β -caryophyllene (3.6), β -eudesmol (3.1), α -terthienyl (1.2), 5-(3-buten-1-yn-1-yl)-2,2'-bithiophene (0.8)	Liu et al., 2013
<i>persicus</i> Steven ex Fisch.	Iran ap	a	γ -eudesmol (16.7), valerianol (9.5), pogostol (8.6), fenchyl acetate (7.0), hexadecane (6.0),	Soori et al., 2019

			hinesol (5.7), isobornyl formate (5.6), dodecane (4.0)	
<i>polyceras</i> Boiss.	Jordan fl	a	(6 <i>E</i> ,10 <i>E</i>)-pseudo phytol (7.8), β -bisabolene (7.5), dolabradiene (5.5), tricosanal (3.8)	Hasan et al., 2023
<i>ritro</i> L.	China ap	a	machilol (9.0), nerolidol (7.6), α -terpineol (4.1), β -cadinene (4.1), α -pinocarvone (3.9), linalool (3.0)	Jiang et al., 2017
<i>ritro</i> L.	Greece fl	a	(<i>E</i>)-hex-2-enal (21.4), 1,8-cineole (16.3), <i>p</i> - cymene (12.1), linalool (9.8), nonal (3.6), 2- amylfuran (3.5), α -thujone (3.2)	Papadopoulou et al., 2006
<i>sphaerocephalus</i> L.	Serbia r	a	5-(3-buten-1-yn-1-yl)-2,2'-bithiophene (48.9), α -terthienyl (13.7), modheph-2-ene (4.6), 7-episilphiperfol-5-ene (4.4), β - isocomene (3.3)	Radulović et al., 2013
<i>spinosissimus</i> ssp. <i>spinosus</i> L.	Algeria r	a	5-(3-buten-1-yn-1-yl)-2,2'-bithiophene (54.4), α -terthienyle (26.3)	Belabbes et al., 2020
<i>spinosissimus</i> ssp. <i>spinosus</i> L.	Tunisia r	a	γ -cadinene (27.2), 5-(3-buten-1-yn-1-yl)- 2,2'-bithiophene (21.3), 2,2',5',2''- terthiophene, (18.0), caryophyllene oxide (5.2)	Yahyaoui et al., 2018

ap = aerial parts; fl = flowers; lv = leaves; st = stems; r = roots. M = methods
(a = Hydrodistillation; b = Stem distillation)

Tra tutti gli oli essenziali di specie del genere *Echinops* studiati finora, il linalolo, principale costituente di **Ess**, è stato rinvenuto in quantità elevate negli oli ottenuti dai fiori di *E. graecus* Miller e *E. ritro* L. della Grecia (Papadopoulou et al., 2006), nonché in quelli estratti da fiori e foglie di *E. ilicifolius* Bunge (Mohebat & Bidoki, 2018). L' α -terpineolo, secondo costituente più abbondante in **Ess**, è stato anch'esso individuato in *E. ilicifolius* (Mohebat & Bidoki, 2018) e nell'accessione cinese di *E. ritro* (Jiang et al., 2017). *E. ritro* raccolto in Grecia (Papadopoulou et al., 2006) ha inoltre mostrato, in maniera analoga a **Ess**, un'elevata presenza di composti carbonilici.

Tali osservazioni suggeriscono una stretta affinità tra *E. spinosissimus* subsp. *spinosissimus* e *E. graecus*, *E. ritro* ed *E. ilicifolius*. Invece, gli oli essenziali estratti dalle parti aeree di altri taxa, quali *E. adenocaulos* L. (Al-Ghoul & Al-Qataisheh, 2023), *E. ellenbeckii* O. Hoffm. (Hymete et al., 2004), *E. latifolius* Tausch (Liu et al., 2013), *E. persicus* Steven ex Fisch. (Soori et al., 2019) ed *E. polyceras* Boiss. (Hasam et al., 2023), mostrano profili compositivi nettamente differenti rispetto a **Ess**. Come evidenziato nella tabella 22, gli oli essenziali ottenuti dalle radici di alcune specie del genere *Echinops* contengono elevate quantità di composti poliacetilenici contenenti zolfo, come riscontrato in *E. bannaticus* Rochel ex Schrad. e *E. sphaerocephalus* L. provenienti dalla Serbia (Radulović et al., 2013), in *E. grijisii* Hance dalla Cina (Guo et al., 1994; Zhao et al., 2017) e in *E. spinosissimus* ssp. *spinosus* del Nord Africa (Belabbes et al., 2020; Yahyaoui et al., 2018). Solo *E. latifolius* ha

mostrato la presenza di questi composti, ma in quantità esigue, anche nell'olio essenziale ottenuto dalle parti aeree (Liu et al., 2013). Questa classe di composti, che può essere considerata un marker chemiotassonomico del genere *Echinops*, ha dimostrato interessanti attività biologiche, tra cui proprietà antimicrobiche, antiossidanti, antifungine e insetticide (Yahyaoui et al., 2018; Li et al., 2019; Belabbes et al., 2020; Fokialakis et al., 2006; Zhao et al., 2017), suggerendo che gli oli essenziali ottenuti dalle radici dei taxa di *Echinops* possano essere impiegati come biopesticidi, offrendo un'alternativa ai pesticidi di sintesi.

Conclusioni e prospettive future

In conclusione, l'analisi dell'olio essenziale ottenuto dalle parti aeree di *E. spinosissimus* subsp. *spinosissimus* (Ess), raccolto in Sicilia e ricco di linalolo e α -terpineolo, ha mostrato un profilo chimico simile a quello degli oli di *E. graecus*, *E. ritro* e *E. ilicifolius*, indicando una stretta affinità tra i quattro taxa.

Considerata la presenza, negli oli essenziali delle radici di numerose specie di *Echinops*, di metaboliti poliacetilenici contenenti zolfo, composti noti per le loro attività insetticide, sarebbe interessante, in futuro, analizzare anche l'olio essenziale delle radici di *E. spinosissimus* subsp. *spinosissimus* e valutarne le potenziali proprietà biologiche.

3.1.3.5. *Jacobaea* Mill.

Jacobaea è un genere appartenente alla tribù delle Senecioneae, secondo il database “Plants of the World Online” (POWO, 2025), il genere include attualmente sessantatre taxa a livello specifico e intraspecifico. Molte specie appartenenti al genere *Jacobaea* erano in precedenza classificati nel genere *Senecio*, ma recenti studi di sistematica molecolare basati sulle relazioni evolutive tra i taxa della tribù Senecioneae hanno portato alla loro riclassificazione (Pelser et al., 2006). *Senecio* è uno dei generi più ampi e complessi della famiglia, comprendente oltre 1480 specie (POWO, 2025) distribuite a livello mondiale, alcune delle quali sono utilizzate nella medicina popolare per trattare ferite, nausea, infiammazioni, infezioni microbiche e come vasodilatatori (Yang et al., 2011).

In Italia, il genere *Jacobaea* è rappresentato da 21 taxa, di cui otto presenti in Sicilia, tra cui *Jacobaea delphiniifolia* (Vahl) Pels & Veldkamp (sinonimi: *Senecio delphiniifolius* Vahl; *Senecio crinitus* Bertol.), presente anche in Sardegna, Abruzzo, Basilicata, Molise e Puglia (Pignatti, 2017), e distribuita principalmente nelle regioni sud-occidentali del Mediterraneo (Marocco, Algeria, Tunisia).

***Jacobaea delphiniifolia* (Vahl) Pelser & Veldkamp**



Figura 48 - *Jacobaea delphiniifolia*, Monte delle Rose, Agrigento.

J. delphiniifolia è una pianta annuale alta 30–60 cm, con fusto eretto generalmente semplice, foglie pennate con peli pluricellulari sparsi nella pagina superiore, glabre in quella inferiore, con 5–7 paia di segmenti sottili dentati, i più grandi a loro volta pennati. I capolini, numerosi, hanno diametro di 12–20 mm e formano un’infiorescenza corimbosa compatta. I fiori centrali sono tubulosi, spesso aranciati; quelli periferici sono ligulati, gialli. Il frutto è un achenio ovoidale lungo 1–1,2 mm, con tubercoli ghiandolari, sormontato da un pappo di setole bianche lunghe 4–6 mm (Pignatti, 2017). I nomi vernacolari sono “Hachichetettolba” in Algeria e “Aumidda, Camumidda, Umidda” in Sicilia, dove, nella medicina tradizionale, si utilizza un decotto o infuso dei fiori e delle parti aeree per le proprietà sedative (Tuttolomondo et al., 2014) o come decongestionante per gli occhi (Leto et al., 2013). Indagini fitochimiche sui metaboliti non volatili di accessioni algerine di questa specie, hanno rilevato la presenza di flavonoidi, polifenoli, terpeni, alcaloidi pirrolizidinici e saponine (Pelser et al., 2005; Zellagui et al., 2012; Tidjani et al., 2013; Arab et al., 2014). Gli estratti delle parti aeree hanno mostrato una buona attività antiossidante e antimicrobica, ma effetti citotossici moderati su alcune linee cellulari tumorali umane. Tuttavia, ad oggi, non vi sono in letteratura pubblicazioni sull’olio essenziale di *J. delphiniifolia*, una specie piuttosto rara in Sicilia, presente solo in aree ristrette nelle province di Palermo e Agrigento (Prizzi, San Giuseppe Jato, Contessa Entellina, Sambuca di Sicilia, Monte delle Rose), nonché nella Riserva Naturale dello Zingaro (Trapani).

Analisi EOs *Jacobaea delphiniifolia*

Dall'idrodistillazione delle parti aeree di *J. delphiniifolia* (**Jd**), sono stati identificati sessanta composti, pari al 93,92% del totale, classificati in sette classi in base alla loro struttura chimica (tabella 23).

Tabella 23 - Composti identificati nell'olio essenziale di *Jacobaea delphiniifolia* mediante GC-MS.

No.	Retention Time (min)	Compounds	KI ^a	KI ^b	Area ^c (%)
1	9.454	Nonane	901	900	t
2	10.853	β -Thujene	927	920	t
3	11.203	α -Pinene	933	935	0.25
4	12.153	Camphene	949	953	0.03
5	13.852	Sabinene	973	976	0.21
6	15.252	β -Pinene	992	981	0.12
7	15.452	1-Decene	994	988	0.42
8	16.252	3-Carene	1005	1011	0.09
9	16.901	Terpinolene	1015	1017	0.06
10	17.501	<i>p</i> -Cymene	1025	1026	0.86
11	17.801	Limonene	1029	1028	1.08
12	18.651	β -cis-Ocimene	1042	1040	0.08
13	18.901	Hyacinthin	1045	1043	0.08
14	20.101	γ -Terpinene	1062	1059	4.22
15	23.999	1-Undecene	1112	1105	63.57
16	24.999	<i>trans-p</i> -Menth-2-en-1-ol	1127	1140	t
17	25.999	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene	1142	1137	t
18	26.199	<i>cis-p</i> -Menth-2-en-1-ol	1145	1140	t
19	28.748	Terpinen-4-ol	1179	1180	0.45
20	29.898	α -Terpinol	1193	1195	0.27
21	30.948	Decanal	1208	1206	0.22
22	31.397	β -Cyclocitral	1215	1224	0.12
23	32.797	Thymol methyl ether	1236	1235	13.65
24	33.097	Isothymol methyl ether	1240	1244	0.08
25	33.347	<i>p</i> -Menth-4-en-3-one	1244	1251	0.05
26	36.046	1,13-Tetradecadien-3-one	1282	-	0.16
27	36.346	1-Dodecen-3-ol	1286	-	0.56
28	36.946	Thymol	1294	1284	0.52
29	37.396	Isothymol	1299	1299	0.06
30	37.946	Undecanal	1308	1310	0.07
31	39.995	α -Longipinene	1341	1343	0.11
32	40.295	TDN	1345	1355	0.07
33	41.445	Longicyclene	1363	1368	0.06
34	41.595	2-Undecenal	1365	1363	0.06
35	42.094	<i>trans</i> -2-Undecen-1-ol	1372	1376	0.21
36	42.244	Damascenone	1374	1388	0.16
37	42.944	β -Elemene	1384	1389	0.07
38	44.144	α -Cedrene	1402	1412	0.11
39	44.644	β -Cedrene	1410	1418	0.46
40	45.044	α -Ionone	1417	1416	t
41	45.644	α -Bergamotene	1427	1428	0.07
42	46.293	α -Himachalene	1438	1433	0.05
43	46.893	Geranyl acetone	1447	1453	0.08
44	48.393	β -Copaene	1471	1462	0.20
45	48.543	β -Ionone	1473	1470	0.09
48	48.943	2-Phenyl-5-methyl-2-hexenal	1480	1482	0.07
49	49.542	β -Himachalene	1489	1497	0.16
50	49.842	1-Pentadecene	1493	1492	0.36

51	53.741	<i>trans</i> -Nerolidol	1560	1564	0.17
52	54.391	Caryophyllene oxide	1571	1580	1.05
53	55.741	Isoaromadendrene epoxide	1593	1590	0.07
54	65.888	Tetradecanoic acid	1768	1776	0.32
55	69.237	Hexahydrofarnesyl acetone	1841	1846	0.08
56	76.085	Palmitic acid	1979	1970	0.58
57	82.583	Linolenic acid	2117	2116	0.28
58	90.581	Tricosane	2300	2300	0.34
59	98.679	Pentacosane	2501	2500	0.74
60	106.127	Heptacosane	2701	2700	0.24
Monoterpene Hydrocarbons					7.03
Oxygenated Monoterpenes					15.28
Sesquiterpene Hydrocarbons					1.27
Oxygenated Sesquiterpenes					1.29
Fatty acids					1.18
Hydrocarbons					65.73
Others					2.14
Total					93.92

^a Kovat's index, obtained through the modulated chromatogram, reported for DB-5MS apolar column; ^b Kovat's index reported for DB-5MS column or equivalents reported in the literature; ^c Content is the peak volume percentage of compounds in the essential oil sample; *t*: traces, < 0.05%. Compounds are classified in order of linear retention time of the apolar column.

Gli idrocarburi rappresentano la classe principale (65,73%), con l'1-undecene (63,57%) come composto predominante.

I monoterpeni ossigenati rappresentano il secondo gruppo più abbondante (15,28%), con l'etere metilico del timolo (13,65%) come principale metabolita. Gli idrocarburi monoterpenici sono presenti in minore quantità (7,03%), con γ -terpinene (4,22%) e limonene (1,08%) come costituenti principali.

Confronto con altre specie presenti in letteratura

Il confronto con gli oli essenziali di altri taxa del genere *Jacobaea* (tabella 24) ha permesso di formulare considerazioni interessanti.

Tabella 24 - Principali componenti (> 3%) e classi degli oli essenziali ottenuti mediante idrodistillazione di taxa di *Jacobaea*.

Taxa	Origin	P.	Components	Ref.
<i>J. argunensis</i> (Turcz.) B.Nord. Syn.: <i>Senecio argunenensis</i> Turcz.	Shkotovsky, Russia	a.p.	germacrene D (46.5), caryophyllene oxide (9.9), (<i>E</i>)-caryophyllene (7.6), β -thujene (7.5), salvial-4(14)-en-1-one (3.4)	Suleimen et al., 2016
<i>J. cannabifolia</i> (Less.) E.Wiebe Syn.: <i>Senecio cannabifolius</i> Less.	China	a.p.	eucalyptol (13.0), camphor (10.6), caryophyllene oxide (6.1), germacrene D (6.0), methyl palmitate (3.6), borneol (3.5), hexadecanoic acid (3.4)	Yang et al., 2021

			<i>n</i> -hexadecanoic acid (27.0), carotol (13.7), 9,12-linoleic acid (10.0), α -pinene (9.3), β -pinene (5.6)	Zhong-Mei al., 2007
<i>J. gigantea</i> (Desf.) Prelser Syn.: <i>Senecio giganteus</i> Desf	Algeria	a.p.	α -pinene (19.4), 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone (19.1), pentacosane (16.9), tricosane (11.9), eicosane (4.0)	Chibani et al., 2013
<i>J. maritima</i> ssp. <i>bicolor</i> (Willd.) B. Nord. & Greuter Syn.: <i>Senecio bicolor</i> (Willd.) Tod	Lipari, Italy	a.p.	hexadecanoic acid (14.6), caryophyllene oxide (9.3), hexahydrofarnesylacetone (6.5), nonacosane (5.5), palustrol (5.3), pentacosane (4.7), undecanal (3.8), tetradecanoic acid (3.6), β -eudesmol (3.7), heptacosane (3.0)	Maggio et al., 2015
<i>J. maritima</i> (L.) Pelsner & Meijden Syn.: <i>Senecio cineraria</i> DC.	Egypt		α -pinene (27.8), camphene (22.9), borneol (7.4)	Grace & Khattab 1999
	Korkula, Croatia	a.p.	pentacosane (15.7), heptacosane (13.1), nonacosane (8.1), caryophyllene oxide (4.8), hexahydrofarnesylacetone (3.9), tricosane (3.9), hentriacontane (3.5)	Maggio et al., 2015
	Korkula, Croatia	r.	pentacosane (13.4), heptacosane (10.6), nonacosane (7.3), caryophyllene oxide (5.4), hexahydrofarnesylacetone (4.3), tricosane (3.3), hentriacontane (3.1)	Maggio et al., 2015
<i>J. trapezuntina</i> (Boiss.) B. Nord. Syn.: <i>Senecio trapezuntinus</i> Boiss.	Turkey	fl.	(<i>E</i>)- β -farnesene (26.3), β -selinene (11.8), eremophilane (9.2), 14-hydroxy-9- <i>epi</i> -(<i>E</i>)-caryophyllene (7.8), γ -gurjunene (7.7), (<i>E</i>)-caryophyllene (7.1), tricosane (4.9)	Üçüncü et al., 2008
	Turkey	l.	(<i>E</i>)- β -farnesene (16.9), β -selinene (11.6), 14-hydroxy-9- <i>epi</i> -(<i>E</i>)-caryophyllene (10.5), eremophilane (9.3), (<i>E</i>)-caryophyllene (8.7), Δ -amorphene (7.3), β -elemene (5.4)	Üçüncü et al., 2008
	Turkey	st.	(<i>E</i>)- β -farnesene (31.2), eremophilane (9.9), γ -gurjunene (8.1), (<i>E</i>)-caryophyllene (5.4), β -selinene (4.2)	Üçüncü et al., 2008
<i>J. vulgaris</i> Gartn. Syn.: <i>Senecio jacobaea</i> L.	Netherlands	a.p.	germacrene D (>10), 1-undecene (5-10), <i>trans</i> - β -ocimene (5-10), (<i>E</i>)-caryophyllene (1-5), myrcene (1-5), 1-nonene (1-5)	Van Dooren et al., 1981

MH = monoterpene hydrocarbons; OM = oxygenated monoterpenes; SH = sesquiterpene hydrocarbons;

OS = oxygenated sesquiterpenes; CO = carbonyl compounds; FA = fatty acids; H = hydrocarbons; O = others.

Sebbene la presenza di idrocarburi sia stata segnalata in *J. maritima*, *J. maritima* ssp. *bicolor* e *J. gigantea*, l'1-undecene è stato segnalato solo in *J. vulgaris* (5–10%) e in *J. maritima* ssp. *bicolor* (2,6%), ma in quantità decisamente inferiori. Analogamente, sebbene i monoterpeni ossigenati siano il gruppo principale in *J. cannabifolia* (Yang et al., 2021), l'etere metilico del timolo, secondo composto più abbondante in **Jd**, è quasi assente negli altri oli essenziali, comparando solo in minima quantità (0,2%) nei fiori di *J. trapezuntina* (Üçüncü et al., 2008). Al contrario, i sesquiterpeni, principali componenti in *J. argunensis* e *J. trapezuntina*, sono scarsamente rappresentati in **Jd** (2,57%).

Conclusioni

In conclusione, il profilo specifico di *J. delphiniifolia* si distingue nettamente rispetto agli altri taxa del genere *Jacobaea*, confermando l'utilità dell'analisi chimica, come utile strumento di supporto tassonomico.

3.1.3.6. *Pulicaria* Gaertn.

Il genere *Pulicaria* comprende ottantuno specie erbacee annuali o perenni, delle quali in Italia sono presenti solo *Pulicaria odora* (L.) Rchb., *P. dysenterica* (L.) Bernh., *P. vulgaris* Gaertn. e *P. sicula* (L.) Moris (Pignatti, 2017). La distribuzione è ampia in Africa, Europa e Asia, con una particolare concentrazione nell'area mediterranea (POWO, 2025).

Le specie del genere *Pulicaria* sono note anche nella medicina popolare per le loro proprietà curative. In particolare, *P. arabica* (L.) Cass., nota anche come *Inula arabica* L., è una pianta aromatica le cui parti aeree fiorite sono tradizionalmente utilizzate in decotto per trattare gonfiori e acne (Djermane et al., 2016). In Iran, i taxa di *Pulicaria* sono conosciuti come “kak kosh” e “shebang” e sono comunemente impiegati come tè, aromatizzanti e piante medicinali per le loro proprietà antinfiammatorie e antidiarroeiche (Shariatifar et al., 2012). *P. stephanocarpa* Balf.f., detta “derbeb” nell'isola di Socotra, è un'erba aromatica le cui foglie vengono utilizzate come rimedio popolare per trattare mal di testa, ascessi, foruncoli e piaghe (Bakthir et al., 2011).

Infusi delle parti aeree di *P. crispa* (Forssk.) Oliv. sono usati in Arabia Saudita e nel sud dell'Egitto per il trattamento di raffreddori, tosse, coliche, infiammazioni e come repellente per le locuste (Al-Yahya et al., 1984; Stavri et al., 2008). Alcune specie sono state impiegate anche come aromatizzanti alimentari, in particolare *P. mauritanica* Coss. (Cristofari et al., 2011), mentre *P. jaubertii* Khooa è utilizzata come cosmetico (Wood, 1997).

In Sicilia, l'impiego di *P. dysenterica* è documentato come coadiuvante nel trattamento delle ulcere e per disturbi gastrointestinali (Barbagallo et al., 2004). Studi chimici hanno evidenziato la presenza di metaboliti secondari quali derivati fenolici, monoterpeni, sesquiterpeni, diterpeni, triterpeni e flavonoidi, di cui è stata pubblicata una rassegna (Liu et al., 2010).

Le specie del genere *Pulicaria* sono anche ricche di oli essenziali, utilizzati per il trattamento di diverse patologie. La loro composizione e attività biologica sono state recentemente oggetto di revisione (Nuzul Hakimi Wan Salleh et al., 2021).

In particolare, sono emerse le seguenti proprietà biologiche: attività antifungina (contro *Candida albicans*, MIC di 1,50 µL/mL), antibatterica (contro *Staphylococcus aureus*, MIC

di 0,625 $\mu\text{g/mL}$), citotossica (sulla linea cellulare leucemica HL-60 con valori di IC_{50} compresi tra 20 e 298 μM) (Liu et al., 2010), antinfiammatoria (riduzione del volume dell'edema indotto da carragenina del 50,38%) (Alghaithy et al., 2011), insetticida (contro *Callosobruchus maculatus*, $\text{LC}_{50} = 1,54 \mu\text{L/mL}$ aria) (Khani & Asghari, 2012), e leishmanicida (inibizione di *Leishmania major* a 1,06 $\mu\text{L/mL}$) (Asghari et al., 2014).

Il carvotanacetone è stato segnalato come componente principale in numerosi oli essenziali di *Pulicaria*, come in *P. crispa* (Dekinash et al., 2019), *P. incisa* (Shahat et al., 2017), *P. jaubertii* (Al-Fatimi et al., 2015), e *P. undulata* (Ali et al., 2012).

L' α -pinene è risultato predominante in oli essenziali iraniani di *P. gnaphalodes* (Shariatifar et al., 2014) e *P. undulata* (Nematollahi et al., 2006).

***Pulicaria odora* (L.) Rchb**



Figura 49 - *Pulicaria odora*, Forte Umbertino di San Jachiddu, Monti Peloritani, Messina.

P. odora è una pianta perenne con corto rizoma e fiori gialli. I fusti (20–70 cm) sono villosi o lanosi, semplici o poco ramificati. Le foglie basali sono ovato-lanceolate, brevemente picciolate, di colore verde all'antesi; quelle cauline sono oblunco-lanceolate, semiamplessicauli, le inferiori auricolate, con margine denticolato, di colore verde e scabro sulla pagina superiore, grigiastro-lanoso su quella inferiore. I capolini (di 2–3 cm di diametro) sono emisferici, con peduncoli lunghi 3–15 cm, ispessiti all'apice, solitamente con più brattee. Le brattee involucrali sono lineari, lungamente acuminate, più o meno lanose e ghiandolose. L'areale naturale di questa specie comprende le Isole Canarie (Gran Canaria), il Portogallo e l'intera regione mediterranea, eccetto la Libia (Tutin et al., 1976). In Marocco, *P. odora*, conosciuta localmente come “Ouden El hallouf”, è ancora oggi utilizzata per le proprietà

antinfiammatorie (Bellakhdar, 1997), infatti, viene impiegata nella medicina popolare per trattare mal di schiena, disturbi intestinali e crampi mestruali. Fa anche parte del rimedio tradizionale chiamato “Mssakhen”, somministrato alle donne dopo il parto (Touati et al., 2018). In Algeria, le foglie di questa pianta, localmente note come “Silmeksa”, sono impiegate esternamente come antisettico (Meddour & Meddour-Sahar, 2015), mentre in Portogallo, dove è nota come “Erva-montã”, “erva-montana”, “montrão”, il cataplasma delle foglie è usato per trattare le ferite (Camejo-Rodrigues et al., 2003) e l’infuso delle sommità floreali essiccate per dolori addominali (Novais et al., 2004).

Studi precedenti hanno portato alla caratterizzazione e all’isolamento dei flavonoidi epidermici e vascolari (Williams et al., 2003) e hanno dimostrato che gli estratti della pianta possiedono attività antibatterica nei confronti di batteri Gram-positivi (*Bacillus subtilis* e *Staphylococcus aureus*).

I risultati hanno mostrato che *S. aureus* è il microrganismo più sensibile, con un diametro massimo di inibizione di 30,5 mm ottenuto con l’estratto acetonic delle radici, mentre *Pseudomonas aeruginosa* è risultato il più resistente (0 mm) rispetto all’estratto cloroformico delle foglie. Gli estratti fogliari sono risultati i più attivi nei confronti sia di *S. aureus* sia di *P. aeruginosa*, con valori di MIC/MBC pari a 1/1,4 mg/mL (Touati et al., 2018).

Nessuna indagine era stata finora pubblicata in Italia, sull’olio essenziale estratto dalle parti aeree di questa specie.

Analisi EOs *Pulicaria odora*

L’idrodistillazione delle parti aeree fiorite di *P. odora* ha fornito un olio di colore giallo pallido (**PO**). Complessivamente sono stati identificati quarantadue composti, rappresentanti il 90,85% del totale dei costituenti, elencati nella tabella 25 secondo i relativi indici di ritenzione su colonna DB-5MS e classificati in sei gruppi in base alla loro struttura chimica.

Tabella 25 - Composizione (%) dell’olio essenziale di *Pulicaria odora* raccolto in Sicilia.

No.	Compounds ^a	KI ^b	KI ^c	Area (%)
1	Hexanal	800	801	4.30
2	<i>trans</i>-2-Hexenal	848	849	14.81
3	<i>cis</i> -2-Hexen-1-ol	868	869	0.50
4	1-Hexanol	872	872	2.42
5	α -Pinene	934	935	1.94
6	Sabinene	974	976	0.36
7	β -Pinene	979	980	3.47
8	<i>trans</i> -2,2-Pentylfuran	997	1002	0.72

9	Octanal	1002	1006	1.44
10	<i>p</i> -Cymene	1021	1022	0.63
11	Limonene	1028	1029	0.44
12	β - <i>cis</i> -Ocimene	1036	1040	0.24
13	Phenylethanal	1047	1041	1.51
14	Nonanal	1102	1102	1.73
15	Santolina epoxide	1162	-	0.44
16	α -Terpineol	1196	1199	0.38
17	Decanal	1203	1207	1.16
18	β -Cyclocitral	1220	1224	0.37
19	Thymol methyl ether	1228	1235	0.31
20	<i>trans</i> -2-Decenal	1252	1255	0.34
21	Bornyl acetate	1282	1286	0.97
22	β -Damascenone	1374	1375	0.59
23	Caryophyllene	1417	1420	1.57
24	β - <i>cis</i> -Farnesene	1447	1451	0.71
25	α -Himachalene	1453	1455	0.70
26	Thymol isobutyrate	1460	1472	11.39
27	β -Ionone	1474	1474	1.42
28	δ -Cadinene	1512	1524	3.36
29	β -Guaiane	1516	1533	1.21
30	α -Calacorene	1537	1540	0.52
31	Nerolidol	1552	1553	0.57
32	Thymol pentanoate	1563	-	3.15
33	Caryophyllene oxide	1577	1578	0.98
34	Thymol 3'-methylbutanoate	1591	-	1.91
35	Cubebol	1604	1613	2.29
36	γ -Eudesmol	1618	1619	2.15
37	α -Acorenol	1624	1630	2.45
38	τ -Muurolol	1638	1647	3.88
39	α - Cadinol	1649	1650	5.67
40	Aromadendrene oxide II	1680	1680	3.28
41	Palmitic acid	1956	1962	2.42
42	Phytol	2094	2105	2.15
Monoterpene Hydrocarbons				6.45
Oxygenated Monoterpenes				18.92
Sesquiterpene Hydrocarbons				8.07
Oxygenated Sesquiterpenes				23.28
Carbonyl Compounds				25.29
Other				8.84
Total				90.85

^a Components listed in order of elution on an DB-5MS column; ^b Kovats indices on a DB-5MS apolar column; ^c Kovats indices based on literature (<https://webbook.nist.gov/>).

La classe più abbondante è risultata quella dei composti carbonilici (25,29%), con trans-2-esenale (14,81%) come principale costituente della classe e dell'intero olio. I sesquiterpeni ossigenati sono presenti in quantità simile (23,28%), con α -cadinolo (5,67%) e τ -muurololo (3,88%) come componenti principali. I monoterpeni ossigenati (18,92%) sono costituiti quasi esclusivamente da derivati del timolo, tra cui isobutirrato di timolo (11,39%), pentanoato di timolo (3,15%), 3'-metilbutanoato di timolo (1,91%) e metiletere di timolo (0,31%). Gli idrocarburi monoterpenici (6,45%) e gli idrocarburi sesquiterpenici (8,07%) sono presenti in quantità simili, con β -pinene (3,47%) e δ -cadinene (3,36%) come principali metaboliti delle rispettive classi.

Confronto con altre specie presenti in letteratura

Le uniche due pubblicazioni precedenti sull'olio essenziale di questa specie riguardano l'analisi dell'olio estratto dalle radici di esemplari raccolti in Marocco (Hanbali et al., 2005; Ezoubeiri et al., 2005).

I principali metaboliti rilevati da Hanbali et al., (2005) sono stati il timolo (47,83%), totalmente assente nel campione **PO**, e l'isobutirrato di timolo (30,05%), mentre Ezoubeiri et al., (2005) hanno isolato due derivati isomerici del timolo: 2-isopropil-4-metilfenolo (isotimolo) e isobutirrato di 2-isopropil-4-metilfenile. Il timolo e alcuni suoi derivati sono stati precedentemente riportati in altre specie del genere *Pulicaria* quali *P. undulata* (Metwally et al., 1986; Mossa et al., 1987), *P. arabica* (Hafez et al., 1987; Abed et al., 2010), *P. sicula* (Zdero et al., 1988), *P. gnaphalodes* (Weyerstahl et al., 1999), *P. dysenterica* (Marco et al., 1992), e in accessioni iraniane di *P. vulgaris* (Sharifi-Rad et al., 2014), mentre l'isobutirrato di isotimolo è stato rilevato nell'olio essenziale delle parti aeree di *P. sicula* raccolta in Sicilia (Maggio et al., 2015). D'altro canto, il trans-2-esenale, principale componente del **PO**, è stato segnalato, in quantità modeste, solo in *P. gnaphalodes* raccolta a Qom, Iran (Kazemi et al., 2013).

Per quanto riguarda gli altri principali costituenti del **PO**, esenale, τ -muurololo e ossido di aromadendrene II non sono stati finora identificati in alcun altro olio essenziale del genere *Pulicaria*. Invece, la presenza di β -pinene (6,43%) è stata segnalata in *P. gnaphalodes* (Khani & Asghari, 2012), mentre δ -cadinene (7,4–9,2%) e α -cadinolo (4,2–11,3%) sono stati rilevati nelle parti aeree di *P. glutinosa* (Yousuf et al., 2001), *P. salvifolia* Bunge (Atazhanova et al., 2017), e *P. undulata* (Boumaraf et al., 2016), sebbene in quantità superiori rispetto a quelle osservate nel **PO**.

Conclusioni e prospettive future

In conclusione, la composizione chimica dell'olio essenziale ottenuto dalle parti aeree di *Pulicaria odora* si caratterizza per la presenza in quantità rilevante di composti carbonilici, una classe chimica finora scarsamente rappresentata negli altri taxa di *Pulicaria* presenti in letteratura. D'altro canto, la presenza significativa di derivati del timolo risulta in accordo con la composizione dell'olio essenziale ottenuto dalle radici di un'accessione africana della stessa specie. Considerata la distribuzione di *P. odora* lungo tutto il bacino del Mediterraneo e la carenza di studi approfonditi sulla sua composizione chimica, risulterebbe auspicabile estendere le indagini ad altre popolazioni presenti sia in Africa che in Europa. Inoltre, sarebbe altrettanto importante condurre studi finalizzati alla determinazione delle proprietà biologiche del suo olio essenziale.

3.1.4. CAPPARACEAE

3.1.4.1. *Capparis* L.

Il genere *Capparis* comprende circa centocinquanta specie, diffuse nelle regioni tropicali e subtropicali del mondo (Jacobs, 1965) e coltivate in Nord Africa, Europa meridionale, Asia centrale e meridionale e Australia (POWO, 2025). In Europa, tale genere, è rappresentato da un complesso polimorfo anticamente riferito a un'unica specie, *Capparis spinosa* L. (Highton & Akeroyd, 1991). La classificazione tassonomica del genere *Capparis* ha subito diverse revisioni nel corso degli anni (Inocencio et al., 2005; Moubasher et al., 2011; Saifi et al., 2011; Nosrati et al., 2012; Bhoyar et al., 2012; Gristina et al., 2014; Liu et al., 2015) a causa dell'estrema diversità fenotipica e della presenza di forme intermedie legate a fenomeni di ibridazione (Zohary, 1960).

Il capperò è una nano-fanerofita con corotipo eurasiatico-subtropicale, una specie eliofila e xerofila con un apparato radicale molto sviluppato e un elevato rapporto radici/fusto (Zuo et al., 2012; Gan et al., 2013), che le consente sia di ridurre l'erosione del suolo e rallentare il processo di desertificazione (Grimalt et al., 2018), sia di avere una elevata efficienza nell'uso dell'acqua. Tale caratteristica rende questa coltura adatta a mantenere la sostenibilità degli agro-ecosistemi minacciati dal riscaldamento globale (Chedraoui et al., 2017). La pianta si presenta come un suffrutice fittamente ramificato con rami dapprima eretti, poi arcuato-ricadenti o prostrati, di lunghezza variabile da 40 cm fino a oltre 1.5 m. Le foglie sono alterne e picciolate, con margine intero e lamina ovale o sub-rotonda e talvolta cuoriforme alla base, di consistenza più o meno carnosa, finemente pelose su entrambe le pagine fogliari. Il nome della specie deriva dalla presenza, alla base del picciolo, di due stipole trasformate in spine

che possono essere persistenti e coriacee o erbacee e precocemente caduche. I fiori sono molto vistosi, ascellari, solitari, portati da lunghi peduncoli. Il calice e la corolla sono tetrameri, composti rispettivamente da 4 sepal verdi ovato-ottusi di 2-3 cm e 4 petali bianchi di 3-7 cm; l'androceo è composto da numerosi stami con sottili filamenti divaricati di 4-5 mm di colore rosa-violaceo, l'ovario è supero, con stimma sessile. Il frutto, noto come "cucuncio" è un anfisarco, bacca carnosa piriforme o cilindrico-ovoide di colore prima verde e poi rossastra con dimensioni variabili fino a 5 cm. Il capperò è una pianta conosciuta fin dall'antichità, probabilmente già dall'epoca preistorica. Sin dalle origini della civiltà, *C. spinosa*, è stata legata all'uomo per le sue proprietà curative e nutritive. Parti della pianta, principalmente i frutti, venivano utilizzati a scopo alimentare, come testimoniano alcune scoperte archeologiche di un sito paleolitico in Egitto, risalente a 17.000 anni fa (Hillman, 1989; Hansen, 1991).

In Siria e in Cina, resti di bottoni fiorali e frutti carbonizzati, rinvenuti all'interno di giare nel sito archeologico di Tell es-Sweyhat e nelle tombe Yanghai del distretto di Turpan nella provincia dello Xinjiang, dimostrano con certezza la pratica degli uomini del passato di conservare le varie parti della pianta (Jiang et al., 2007). In particolare, il ritrovamento cinese fornisce informazioni anche su un possibile uso terapeutico della pianta già a quell'epoca, in quanto i semi sono stati ritrovati insieme a frutti, foglie e rametti di *Cannabis sativa* L., pianta anch'essa utilizzata per i rituali e nella medicina orientale per le sue proprietà psicoattive e curative (Jiang et al., 2006). Oltre alle testimonianze archeologiche, sono state rinvenute numerose testimonianze scritte: Ippocrate, nel IV secolo A.C., descrive le proprietà medicinali delle varie parti della pianta nei suoi trattati sulle malattie; Teofrasto, nella sua opera "*De causis plantarum*", riporta considerazioni legate all'aspetto culinario dei capperi; Plinio il vecchio, nel I sec D.C., nel trattato "*Naturalis historia*", descrive dettagliatamente le tecniche di coltivazione della pianta (Gristina et al., 2011). L'uso alimentare dei boccioli fiorali e dei frutti immaturi, principalmente conservati in salamoia o sott'aceto, è quello più diffuso fin dall'antichità nella maggior parte dei paesi (Rivera et al., 2002). Altra parte utilizzata a scopo alimentare sono i teneri rametti giovani che vengono ancora oggi utilizzati in alcune regioni mediterranee come verdura lessi o conservati sotto aceto. Negli ultimi due secoli vi è stato un interesse sempre crescente per questo condimento, che ha portato alla diffusione di colture intensive, come nelle isole di Pantelleria e Salina, nelle Baleari e nelle regioni meridionali aride della Spagna (Gristina et al., 2011).

Le proprietà medicinali sono state sfruttate sin dal I secolo D.C. (PLINIO, *Naturalis Historia*) e molte ancora oggi in diversi paesi come Iran, Iraq, Libia ed India (Rivera et al.,

2003). Le parti della pianta più utilizzate erano e sono tuttora i frutti, i bottoni fiorali, le radici e la corteccia. Fra i tanti impieghi si ricorda l'uso di decotti della radice come rimedio per i dolori reumatici, come analgesici in generale (contro il mal di denti, il mal di stomaco ecc.), ma anche come tonici (Eddouks et al., 2004; Lemhadri et al., 2007). Gli iraniani usano la radice, la corteccia e i frutti della pianta come diuretici e tonici contro la malaria e le malattie articolari (Afsharypuor et al., 1998). In Pakistan, le foglie di *C. spinosa* sono usate come analgesico, antiemorroidario, antireumatico, depurativo e diuretico (Chopra et al., 1986). In India, invece, le foglie sono impiegate come cataplasma nei gonfiori, mentre la corteccia viene adoperata contro tosse, asma e infiammazioni (Wealth of India, 1992). Nella medicina tradizionale cinese le foglie, i frutti e le radici sono stati usati per il trattamento dell'artrite reumatoide e della gotta (Feng et al., 2011). Ancora oggi il tè alle erbe preparato da bottoni fiorali e foglie di *C. spinosa* è un rimedio popolare contro il raffreddore ed è usato internamente per curare infezioni gastrointestinali, diarrea e dissenteria (Sher & Alyemeni, 2010); nello specifico, in Grecia, la tisana a base di giovani germogli e radici di cappero è considerata benefica contro i reumatismi (Hussain et al., 2007).

I composti biochimici presenti in *C. spinosa* sono stati oggetto di numerosi studi. Nell'ultimo ventennio l'interesse per i metaboliti secondari prodotti da questa specie è cresciuto e si è accertata la presenza di composti quali lipidi, alcaloidi, terpeni, glucosinolati e antiossidanti come i polifenoli (Kulisic-Bilusic et al., 2012; Francesca et al., 2016; Vahid et al., 2017). Tali composti possono rivelarsi molto utili nella sintesi di farmaci per la cura di numerose malattie essendo state dimostrate importanti proprietà: anti-ipertensive (Ali et al., 2007), anti-epatotossiche (El Tanbouly et al., 1989; Gadgoli & Mishra, 1999), anti-diabetiche (Mollica et al., 2017; Vahid et al., 2017), anti-obesità (Lemhadri et al., 2007), espettoranti e broncorilassanti (Benzidane et al., 2013), proprietà antiallergiche e antistaminiche (Angelini et al., 1991; Trombetta et al., 2005), antinfiammatorie (Al-Said et al., 1988; Zhou et al., 2010) e antibiotiche (Abraham et al., 2011; Mahboubi & Mahboubi, 2014). Le varie parti del cappero sono ricche soprattutto in composti fenolici e flavonoidi (Yang et al., 2010; Zhang et al., 2018); tali metaboliti secondari sono composti polifenolici, antiossidanti naturali presenti nelle piante come glicosidi, costituiti da una componente zuccherina (glicone) e una non zuccherina (aglicone). Essi interagiscono con le vie dei segnali cellulari controllando la proliferazione, la differenziazione e l'apoptosi cellulare; infatti, sono stati testati come protezione contro i danni ai tessuti indotti dai radicali liberi e per limitare lo stress ossidativo (Carratù et al., 2005). È stato accertato che l'assunzione di flavonoidi riduce il rischio di malattie cardiovascolari e l'insorgenza di alcuni tipi di cancro (Hertog et al.,

1993; Nijveldt et al., 2001). Nel cappero, i principali flavonoidi sono derivati glicosilati della quercetina e del kaempferolo.

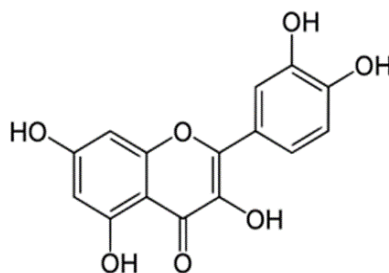


Figura 50 - Struttura chimica quercetina.

La quercetina fa parte di una sottoclasse di flavonoidi chiamati flavonoli, che da tempo ha ricevuto notevole attenzione per il suo impatto benefico sulla salute dell'uomo. È presente in estratti erboristici di piante medicinali quali *Ginkgo biloba* L. e *Hypericum perforatum* L., e anche in innumerevoli alimenti vegetali che vengono comunemente consumati nella nostra alimentazione. La sua attività biochimica è molto ben documentata ed è considerata come uno dei più potenti antiossidanti tra i polifenoli, (Formica et al., 1995; Rice-Evans et al., 1997) nota per le sue proprietà antinfiammatorie, antivirali, antiossidanti e psicostimolanti (Haslberger et al., 2020). L'assunzione di quercetina riduce il rischio di malattie cardiovascolari grazie alle proprietà antipertensive e antiaggreganti piastriniche e diminuisce anche le lipoproteine a bassa densità (LDL) riducendo i livelli di colesterolo (Gupta et al., 2016). Essa inoltre esplica anche una azione antistaminica, in quanto è stata accertata la sua capacità di ridurre il rilascio di istamina e di diminuire i livelli di prostaglandine e leucotrieni pro-infiammatori derivati dal metabolismo dell'acido arachidonico (Mlcek et al., 2016). Diversi studi hanno dimostrato che la quercetina ha delle enormi potenzialità anticancerogene; infatti, gli estratti acquosi delle parti aeree essiccate del cappero, ricchi di tale composto, possono inibire la proliferazione cellulare o sopprimere la via di attivazione del NF-κB, un fattore di trascrizione associato all'infiammazione e alla carcinogenesi, che regola l'espressione di diversi geni implicati nella risposta immunitaria; in particolare, è stata accertata la capacità di indurre l'apoptosi nelle cellule tumorali del colon umano HT-29 (Kulisic-Bilusic et al., 2012). Peraltro, l'importanza della quercetina è recentemente aumentata, poiché è stato dimostrato che può agire come inibitore specifico del virus responsabile del COVID-19, esercitando un effetto destabilizzante sulla 3CLpro, una delle proteine chiave per la replicazione virale (Abian et al., 2020; Mangiavacchi et al., 2021).

Proprio in relazione alla rinnovata importanza attribuita alla quercetina nella prevenzione e trattamento del SARS-CoV-2, l'obiettivo di questa ricerca è stato di definire la quantità di

tale flavonolo nelle parti epigee delle due specie di *Capparis* presenti nelle popolazioni siciliane e nelle isole *circumsiciliane* attraverso l'utilizzo della (LC-ESI/QTrap/MS/MS), cromatografia liquida accoppiata a spettrometria di massa con sorgente a elettrospray e analizzatore di massa ibrido triplo quadrupolo— a trappola ionica lineare, operante in modalità *multiple reaction monitoring* (MRM). Il lavoro, sviluppato in diverse fasi, è stato finalizzato all'acquisizione di dati sulle aree di crescita e sulla distribuzione delle due specie di *Capparis* presenti in Sicilia, considerando le possibili differenze chemiotassonomiche e correlando la quantità di quercetina nelle parti epigee (fiori, foglie, rami, boccioli fiorali e frutti) con le caratteristiche pedoclimatiche delle diverse popolazioni analizzate. Nel territorio siciliano, sono presenti solo due specie (POWO 2025), distinte dal punto di vista ecologico, morfologico e genetico (Figura 50-51).



Figura 51 - *Capparis spinosa*, Casalgirdano, Gangi.

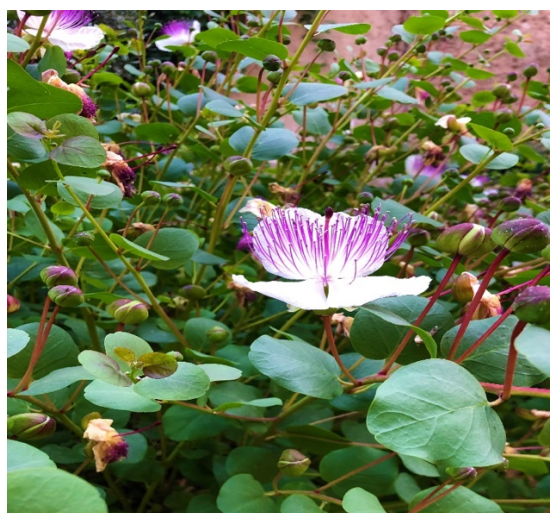


Figura 52 - *Capparis orientalis*, Palermo.

***Capparis spinosa* L.**

C. spinosa, principalmente diffusa in aree xerofile su regosuoli e litosuoli e su altri substrati Miocenici di origine sedimentaria come marne e argille (Fici & Gianguzzi, 1997). Questo taxon, da un punto di vista fitosociologico, è specie caratteristica della classe *Pegano-salsoletea* Br.-Bl. & O. Bolòs 1958, cui afferiscono l'ordine *Salsolo-Peganelalia* Br.-Bl. & O. Bolòs 1954 e l'alleanza *Salsolo-Peganion* Br.-Bl. & O. Bolòs 1954 (Brullo et al., 2002). Differisce da *C. orientalis* poiché possiede un portamento procombente-prostrato ed è munita di stipole trasformate in spine; inoltre, l'apparato epigeo, molto ramificato e scarsamente lignificato, viene ricostruito all'inizio di ogni stagione dal corno ipogeo della pianta e va incontro a disseccamento completo in inverno.

Capparis orientalis Veill.

C. orientalis (sinonimo: *Capparis spinosa* subsp. *rupestris* (Sm.) Nyman) diffusa in ambienti rocciosi, falesie e rupi presso la costa, su calcari compatti mesozoici e oligocenici, marne, gessi e substrati di origine vulcanica. Questo taxon è dominante nell'associazione *Capparidetum rupestris* Bolòs e Molinier 1958, cenosi casmo-nitrofila appartenente alla classe *Parietarietea judaicae* Oberd. 1977, rappresentata nel territorio italiano dall'ordine *Tortulo-Cymbalarietalia* Segal 1969 e dall'alleanza *Parietarion judaicae* Segal 1969 piuttosto comune in Sicilia (Gianguzzi et al., 1993). Differisce da *C. spinosa* poiché vegeta prevalentemente in ambiente rupestre, assumendo un portamento principalmente pendulo, con ramificazioni persistenti; inoltre, è priva di spine e può mantenere le foglie anche nel periodo invernale. Con l'obiettivo di quantificare la quercetina nelle parti epigee di *C. spinosa* e *C. orientalis*, sono state selezionate 22 stazioni ricadenti sia in Sicilia che nelle isole circumsiciliane (Figura 53), tenendo conto delle diverse caratteristiche pedoclimatiche, come riportato nelle tabelle 26-27.



Figura 53 - Distribuzione geografica delle popolazioni di *Capparis* campionate.

Tabella 26 - Stazioni di campionamento *Capparis spinosa*.

Sample	Station	Sampling Site Description
1	Casalgiordano, Gangi, Palermo	Roadside along SP14 Gangi–Casalgiordano on regosols, south exposure, at 590 m a.s.l., slope 20/40°. Coordinates: 37°43'35'' N 14°11'24'' E.
2	Ex oleificio Gianni, Torremuzza, Messina	Coastal area Villa Margi–Torremuzza, on flat ground, southwest exposure, at 10 m a.s.l. Coordinates: 38°0'40'' N 14°19'26'' E.

3	Contrada Chianchitelle, Alia, Palermo	Roadside near the Technical Institute Luigi Sturzo, southwest exposure, on flat ground, at 630 m a.s.l. Coordinates: 37°46'5'' N 13°43'45'' E.
4	Stazione ferroviaria Marianopoli, Caltanissetta	Railway embankment SS121, northeast exposure, at 310 m a.s.l., slope 20°. Coordinates: 37°37'18'' N 13°53'56'' E.
5	Valle dei Templi, Agrigento, Caltanissetta	Field margins on calcareous tuff rocks, southwest exposure, at 90 m a.s.l., slope 90°. Coordinates: 37°17'45'' N 13°35'15'' E.

Tabella 27 - Stazioni di campionamento *Capparis orientalis*.

Sample	Station	Sampling Site Description
6	Spiaggia Morghella, Pachino, Siracusa	Roadside along SP84 on calcareous tuff rocks, south exposure, at 20 m a.s.l., slope 10–20°. Coordinates: 36°42'16'' N 15°7'16'' E.
7	Centro abitato Alia, Palermo	Old roadside retaining walls, south exposure, at 650 m a.s.l., slope 30–90°. Coordinates: 37°46'41'' N 13°42'50'' E.
8	Riserva dello Zingaro, Scopello, Trapani	Trail margin on lithosols near the Natural History Museum, east exposure, at 30 m a.s.l., slope 10–20°. Coordinates: 38°5'11'' N 12°48'25'' E.
9	Contrada Fico, Alcamo, Trapani	Calcareous tuff rock wall along SS113, northwest exposure, at 170 m a.s.l., slope 90°. Coordinates: 37°59'29'' N 13°0'18'' E.
10	Orto Botanico, Palermo	Giardino dei Semplici, northeast exposure, at 20 m a.s.l., flat ground. Coordinates: 38°6'44'' N 13°22'20'' E.
11	Contrada Scauri, Pantelleria, Trapani	Roadside on volcanic rocks, southwest exposure, at 70 m a.s.l., slope 20°. Coordinates: 36°45'2'' N 11°58'55'' E.
12	Contrada Nicà, Pantelleria, Trapani	Caper grove, La Nicchia farm, west exposure, at 170 m a.s.l., flat ground. Coordinates: 36°45'22'' N 11°59'6'' E.
13	Lago di Venere, Pantelleria, Trapani	Roadside on volcanic rocks, north exposure, at 50 m a.s.l., slope 20–40°. Coordinates: 36°49'10'' N 11°59'18'' E.
14	Spiaggia dei conigli, Lampedusa, Agrigento	Trail margin on calcarenites, southwest exposure, at 20 m a.s.l., slope 0–20°. Coordinates: 35°30'50'' N 12°33'26'' E.
15	Faraglioni, Linosa, Agrigento	Trail margin on volcanic rocks, east exposure, at 10 m a.s.l., slope 0–30°. Coordinates: 35°51'51'' N 12°52'52'' E.
16	Cala Mannarazza, Linosa, Agrigento	Roadside on volcanic rocks, north exposure, at 50 m a.s.l., slope 10–30°. Coordinates: 35°52'26'' N 12°52'35'' E.
17	Cala Azzurra, Favignana, Trapani	Calcarenitic rocky slope, southeast exposure, at 10 m a.s.l., slope 20°. Coordinates: 37°54'34'' N 12°21'41'' E.
18	Castello di Santa Caterina, Favignana, Trapani	Roadside margin on calcarenitic rocks, east exposure, at 100 m a.s.l., slope 10°. Coordinates: 37°55'39'' N 12°19'3'' E.
19	Spiaggia De Rotolo, Marettimo, Trapani	Roadside margin on lithosols with outcropping rock, northeast exposure, at 10 m a.s.l., slope 50–80°. Coordinates: 37°57'42'' N 12°4'38'' E.
20	Malfa, Salina, Messina	Caper grove, north exposure, at 60 m a.s.l., slope 10–20°. Coordinates: 38°34'42'' N 14°50'14'' E.
21	Pollara, Salina, Messina	Roadside on volcanic rocks, southwest exposure, at 60 m a.s.l., slope 90°. Coordinates: 38°34'53'' N 14°48'26'' E.
22	Caletta acquario, Ustica, Palermo	Roadside margin on volcanic rocks, west exposure, at 10 m a.s.l., slope 0–20°. Coordinates: 38°42'10'' N 13°9'26'' E.

Per definire la quantità di quercetina nelle specie campionate è stata condotta un'analisi LC-ESI/QTrap/MS/MS in modalità MRM. L'MRM rappresenta una tecnica spettrometrica selettiva e sensibile, in cui viene monitorata una specifica transizione da uno ione precursore a uno ione prodotto (cerulli et al., 2021; Masullo et al., 2022). La quercetina ha mostrato uno ione pseudomolecolare $[M-H]^-$ a m/z 301, caratterizzato da una frammentazione diagnostica a m/z 151, derivata dalla reazione Retro-Diels–Alder (RDA) (Li et al., 2018); di conseguenza, questa transizione chiave è stata scelta per l'analisi MRM. Sulla base di tale transizione è stata determinata la quantità di quercetina ($\mu\text{g/g}$ di pianta secca) negli estratti ottenuti da *C. spinosa* e *C. orientalis* (Figura 54, Tabelle 28-29).

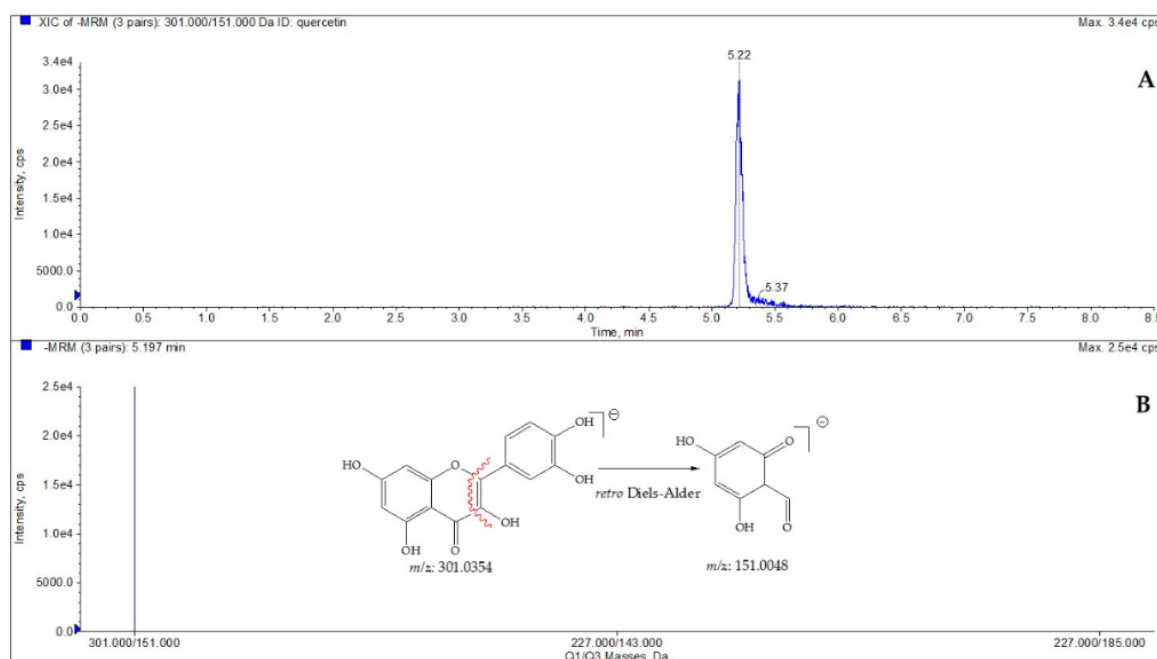


Figura 54 - Spettro LC-ESI/QTrap/MS/MS della quercetina. Cromatogramma rappresentativo degli ioni estratti (XIC) in modalità multiple reaction monitoring (MRM). Cromatogramma della quercetina (A) e spettro MRM-MS della quercetina con la frammentazione diagnostica a m/z 151,0048 (B).

Tabella 28 - Contenuto quercetina (μg) nelle parti epigee di *C. spinosa*.

<i>Capparis spinosa</i> μg Quercetin/g Dry Plant					
Sample	Flowers	Leaves	Branches	Flower Buttons	Fruits
1	44.0	135.0	13.0	55.0	13.0
2	14.0	44.0	9.0	37.0	18.0
3	19.0	14.0	2.0	3.0	3.0
4	128.0	7.0	4.0	18.0	2.0
5	22.0	7.0	1.0	7.0	2.0

Tabella 29 - Contenuto quercetina (μg) nelle parti epigee di *C. orientalis*.

<i>Capparis orientalis</i> μg Quercetin/g Dry Plant					
Sample	Flowers	Leaves	Branches	Flower Buttons	Fruits
6	35.0	19.0	9.0	25.0	22.0
7	121.0	21.0	14.0	29.0	15.0
8	281.0	144.0	2.0	12.0	9.0
9	333.0	21.0	6.0	12.0	3.0
10	274.0	17.0	1.0	15.0	7.0
11	7.0	264.0	15.0	908.0	4.0
12	9.0	5.0	6.0	114.0	2.0
13	277.0	93.0	2.0	180.0	3.0
14	33.0	787.0	1.0	178.0	3.0
15	66.0	5.0	3.0	245.0	4.0
16	4.0	6.0	1.0	35.0	3.0
17	159.0	5.0	3.0	39.0	5.0
18	72.0	38.0	10.0	24.0	7.0
19	10.0	185.0	3.0	4.0	7.0
20	169.0	230.0	6.0	14.0	5.0
21	46.0	11.0	3.0	16.0	14.0
22	393.0	11.0	8.0	25.0	20.0

I risultati delle analisi chimiche condotte sulle ventidue popolazioni hanno evidenziato differenze quantitative significative tra le due specie, tra le diverse parti della pianta e tra le differenti stazioni di campionamento. Infatti, come si evince dalla tabella 28, le popolazioni di *C. spinosa* contengono una quantità media di quercetina inferiore, in tutte le parti della pianta, rispetto a *C. orientalis* (Tabella 29). La minore quantità di quercetina è stata riscontrata nei rami e nei frutti di entrambe le specie, con valori medi pari a 5,5 e 7,7 $\mu\text{g/g}$, mentre i valori più elevati sono stati registrati nei fiori, nelle foglie e nei boccioli fiorali, con valori medi rispettivamente di 114,4, 94,0 e 90,7 $\mu\text{g/g}$ per entrambe le specie. Con riferimento alle stazioni di campionamento, il valore più alto è stato osservato nei boccioli fiorali del campione 11, pari a 908,0 $\mu\text{g/g}$. Tale valore differisce in modo significativo sia da quelli registrati nelle altre stazioni, inclusi i due campioni della stessa isola (12 e 13), sia da quelli delle diverse parti della pianta. Un'elevata quantità di quercetina è stata rilevata anche nelle foglie delle varie stazioni di campionamento; in particolare, il campione 14 presenta la concentrazione più alta (787,0 $\mu\text{g/g}$), seguito dal campione 11, con un valore pari a 264,0 $\mu\text{g/g}$. Inoltre, dai dati ottenuti, è stato possibile evincere che le piante vegetanti in stazioni collinari (1, 3, 4, 5 e 7) presentano valori di quercetina compresi tra 19,0 e 128,0 $\mu\text{g/g}$ nei fiori, tra 7,0 e 135,0 $\mu\text{g/g}$ nelle foglie e tra 3,0 e 55,0 $\mu\text{g/g}$ nei boccioli fiorali. Le stazioni costiere (2, 6, 8, 9 e 10), invece, mostrano quantità di quercetina comprese tra 14,0 e 333,0 $\mu\text{g/g}$ nei fiori, tra 17,0 e 144,0 $\mu\text{g/g}$ nelle foglie e tra 12,0 e 37,0 $\mu\text{g/g}$ nei boccioli fiorali. Confrontando le piante presenti solo nelle isole minori (dal campione 11 al campione

22), sono stati rilevati valori di quercetina compresi tra 7,0 e 393,0 µg/g nei fiori, in particolare nelle stazioni con esposizione a nord (13, 20) e a ovest (22); tra 4,0 e 908,0 µg/g nei boccioli fiorali, e tra 5,0 e 787,0 µg/g nelle foglie, in misura maggiore nelle popolazioni con esposizione a sud-ovest (11, 14) e a nord (19, 20). Inoltre, è stato possibile evincere che nelle foglie delle popolazioni insulari, la concentrazione più elevata è stata riscontrata nei suoli calcarei, con un valore pari a 787,0 µg/g (campione 14), seguita dal campione 11 (264,0 µg/g) su suolo vulcanico. Nei fiori, invece, la quantità di quercetina è risultata maggiore nei suoli vulcanici (campioni 13, 22) rispetto a quelli calcarei (campioni 14, 17 e 18).

Le analisi chimiche effettuate hanno evidenziato che la quercetina è presente principalmente in fiori, foglie e boccioli fiorali, sebbene siano state osservate discrepanze tra i risultati delle analisi nelle diverse stazioni di campionamento. Queste differenze possono essere dovute all'impossibilità di raccogliere i materiali vegetali nello stesso giorno e, di conseguenza, di standardizzare le condizioni climatiche antecedenti la raccolta. Tali risultati sono in accordo con quanto riportato da Moghaddasian et al., (2012) in Iran, pur differendo nei valori assoluti di quercetina riscontrati nelle singole parti epigee. È noto, infatti, che i composti presenti nelle piante di capperro sono fortemente influenzati da condizioni geografiche e ambientali, periodo di raccolta, modalità di conservazione, genotipo, nonché dal metodo di estrazione e di lavorazione (Sozzi & Vicente, 2006; Tlili et al., 2010, La Bella et al., 2021). Le differenze osservate nei boccioli fiorali raccolti a Pantelleria, in particolare tra i campioni 11 (908,0 µg/g) e 12 (114,0 µg/g), potrebbero essere dovute sia al fatto che il campione 11 corrisponde a individui spontanei di *C. orientalis*, mentre il campione 12 proviene da un cappereto sottoposto ogni stagione a differenti trattamenti di fertilizzazione e insetticidi, sia alla diversa altitudine delle due stazioni di campionamento. D'altra parte, le differenze riscontrate tra i campioni 11 (908,0 µg/g) e 13 (180,0 µg/g) possono essere attribuite sia a una diversa esposizione sia, nel caso del campione 13, a una maggiore distanza dal mare.

È inoltre importante sottolineare che i dati ottenuti non tengono conto della differenza di calibro dei boccioli fiorali raccolti, parametro che, come evidenziato da Giuffrida et al., (2002), influenza la quantità media di flavonoidi, la cui sintesi risulta maggiore nei boccioli più piccoli e giovani, poiché tali composti svolgono un'azione protettiva e difensiva nelle parti della pianta in accrescimento.

I risultati hanno messo in luce che la concentrazione di quercetina presente in fiori, foglie e boccioli fiorali sembri essere correlata anche ai fattori di stress ai quali le piante sono sottoposte: esposizione, altitudine, distanza dal mare e caratteristiche del suolo. È quindi possibile affermare che, nei fiori, la maggiore quantità di quercetina è associata a siti

geografici caratterizzati da maggiore umidità, mentre, in generale, nelle foglie e nei boccioli fiorali essa è correlata a stazioni più secche e aride. Inoltre, la quantità di quercetina risulta correlata al tipo di suolo su cui le piante crescono; infatti, nei boccioli fiorali è stata riscontrata una maggiore concentrazione in suoli vulcanici, in particolare nelle stazioni delle isole situate a sud-ovest della Sicilia (campioni 11, 12, 13, 15 e 16), con i valori più elevati registrati nei boccioli dei campioni 11 (908,0 µg/g) e 15 (245,0 µg/g), sottoposti a esposizioni calde sud-occidentali ed orientali.

Conclusioni e prospettive future

In conclusione, i dati acquisiti possono costituire una solida base per ulteriori indagini scientifiche volte a supportare l'identificazione di possibili ecotipi come fonte di quercetina per scopi alimentari o farmaceutici. Ciò potrebbe rappresentare un importante impulso per lo sviluppo socioeconomico delle aree rurali in ambienti mediterranei aridi o semi-aridi, poiché il capperò presenta una notevole adattabilità agli ambienti ostili e ai terreni poveri e tale caratteristica la rende una coltura sostenibile per far fronte agli impatti del cambiamento climatico.

3.1.5. FABACEAE

3.1.5.1. *Astragalus* L.

Astragalus è il genere più ampio della famiglia delle Fabaceae (sottofamiglia Papilionideae, tribù Galegeae), comprende, secondo POWO (2025), oltre tremila specie accettate. L'areale originario del genere si estende dalle regioni temperate e subtropicali del Vecchio Mondo alle montagne tropicali africane, dal Nord America fino all'Honduras, e dall'Ecuador al Sud America meridionale. Le specie del genere *Astragalus* sono erbe annuali o perenni con fusti eretti o piccoli arbusti fino a 150–200 cm di altezza, che si sviluppano a partire da radici sotterranee. Le foglie sono alterne, imparipennate o paripennate, talvolta terminanti in una spina. I fiori sono riuniti in infiorescenze racemose o ascellari, sessili o pedunculati. Il frutto è un legume generalmente deiscente, contenente semi reniformi. Le specie europee (oltre centotrenta) sono suddivise in nove sottogeneri: *Trimeniaeus* Bunge, *Epiglottis* (Bunge) Willk., *Hypoglottis* Bunge, *Phaca* (L.) Bunge, *Caprinus* Bunge, *Tragacantha* Bunge, *Calycophysa* Bunge, *Cercidothrix* Bunge e *Calycystis* Bunge (Tutin et al., 1972).

I taxa del genere *Astragalus* possono essere suddivisi in due gruppi principali: le specie tossiche e quelle di interesse medicinale. All'interno del primo gruppo sono presenti piante che possiedono metaboliti come, l'alcaloide indolizidinico swainsonina, composti nitroalifatici e i relativi glicosidi, come la miserotossina, nonché taxa in grado di accumulare

livelli tossici di metaboliti del selenio. Queste specie, per la presenza di tali composti, sono note come “locoweed”, ossia erbe che provocano la pazzia, poiché determinano una forma di tossicodipendenza animale nota come locoismo. Peraltro, sono stati osservati diversi casi di tossicità anche per l’uomo, determinati dalla carne e dal latte provenienti dagli animali che si cibano di tali specie (Pistelli, 2002). Attualmente, in Asia occidentale, diverse specie di *Astragalus*, come *A. gummifer* Lab., risultano commercialmente sfruttate per la produzione della gomma tragacanto, un essudato gommoso ottenuto dalle radici o dai fusti, dotato di proprietà idrofile e colloidali, impiegato come emulsionante, stabilizzante e addensante in campo farmaceutico e alimentare (Amiri et al., 2020). Altre specie sono state utilizzate a scopo alimentare, come *A. canadensis* L. (radici crude e cotte), *A. caryocarpus* Torr. (legumi), *A. edulis* Durand ex Bunge (semi), *A. glycyphyllos* L. (foglie per infusi). Numerosissime sono le segnalazioni relative all’uso medicinale.

Le radici essiccate di *A. membranaceus* Bunge, vantano una lunga tradizione nella farmacopea cinese, dove vengono utilizzate per le proprietà epatoprotettive, antiossidanti, immunostimolanti e antivirali, ma principalmente come antisudorale, diuretico e tonico. (Tang & Eisenbrand, 1992). Alcune specie sono impiegate anche nella medicina popolare dei Paesi del Mediterraneo. In Libano, le radici di *A. angustifolius* Lam., note come “*Kotad Haramon*”, sono usate come astringenti; quelle di *A. coluteoides* Willd., “*Kitad e Kansouri*” e di *A. cruentiflorus* Boiss., “*Kotad Ahmar*”, sono assunte per via orale contro diabete e ittero, mentre il decotto delle radici di *A. oleifolius* DC. “*Kotad Jareh*”, è utilizzato oralmente come emolliente e rimedio per diabete e ittero (Arnold et al., 2015). In Turchia, il decotto delle radici di *A. brachycalyx* Fisch. ex Boiss. e *A. gummifer* Labill. è impiegato contro il diabete (Polat et al., 2013; Mükemre et al., 2015), l’infuso delle radici di *A. lamarckii* Boiss. possiede proprietà antiulcera (Polat et al., 2013), mentre quello di *A. longifolius* Lam. è utilizzato per disturbi cardiaci e diabetici (Mükemre et al., 2015). In Montenegro, le parti aeree di *A. glycyphyllos* L., “*Orlovi nokti*”, sono impiegate per aumentare la potenza sessuale maschile (Menković et al., 2011), mentre in Italia le sue radici e foglie, insieme a quelle di *A. monspessulanus* L., sono utilizzate per le proprietà rinfrescanti, depurative e diuretiche, nonché contro disturbi renali, gotta e reumatismi (Guarino et al., 2008). Le radici di *A. mongholicus* Bunge, in Grecia, sono impiegate per trattare ipertensione, dispepsia e raffreddore (Hanlidou et al., 2004). Gli usi più estesi delle specie di *Astragalus* sono stati documentati per la medicina tradizionale asiatica e sono stati recentemente oggetto di revisione (Lysiuk & Darmohray, 2016; Amiri et al., 2020).

***Astragalus nebrodensis* (Guss.) Strobl**



Figura 55 - *Astragalus nebrodensis* Monte Quacella, Polizzi Generosa.

A. nebrodensis appartiene alla sezione *Rhacophorus* Bunge (Podlech, 2008), sottogenere *Tragacantha* Bunge (Pignatti et al., 1980; Nimis, 1981), successivamente ricondotto al sottogenere *Astragalus* (Zarre-Mobarakeh, 2000; Pirani et al., 2006; Zarre & Azani, 2012). Questa sezione, al pari di *Tragacantha* DC. e di *Pterophorus* Bunge, include taxa che formano fitocenosi caratteristiche nelle aree alpine e subalpine dell'Asia sud-occidentale (Pirani et al., 2006), ma anche altri orofiti distribuiti nell'area mediterranea, quali *A. granatensis* Lam. nella Penisola Iberica e in Marocco, *A. creticus* Lam. e *A. dolinicola* Brullo & Giusso endemici di Creta, *A. cylleneus* Boiss. & Heldr. in Grecia, *A. rumelicus* Bunge in Albania e Grecia, *A. psilodontius* Boiss., *A. bethlehemiticus* Boiss. e *A. argyrothamnos* (Boiss.) Greuter in Libano, *A. siculus* Biv. endemico dell'Etna (Sicilia) (Podlech, 2008;), *A. sirinicus* Ten. negli Appennini centro-meridionali, *A. genargenteus* Moris e *A. gennarii* Bacch. & Brullo endemici della Sardegna (Cogoni et al., 2014; Sau et al., 2014), *A. parnassi* subsp. *calabricus* (Fisch.) Maassoumi, endemico della Calabria (Italia meridionale) (Peruzzi et al., 2015; Lombardo et al., 2020). *A. nebrodensis* è un piccolo arbusto perenne, un orofita con portamento pulvinato, distribuito in diverse aree del massiccio delle Madonie (Portella Colla, Monte Quacella, Monte Mufara, Piano Battaglia, Monte San Salvatore, Piano Zucchi, Pizzo Carbonara) (Peruzzi et al., 2015). La pianta raggiunge fino a 60 cm di altezza, con fusti prostrati o ascendenti. Le foglie, lunghe 0,7–5 cm, sono obliquamente erette, composte da 5–8 paia di foglioline di colore grigiastro, strettamente oblunghie, ottuse e mucronate, ricoperte su entrambe le pagine da peli brevi e arricciati. I fiori sono riuniti in sinflorescenze

globose di 1,5–2,5 cm di diametro. Il calice è sottile, membranoso, biancastro-giallognolo, densamente peloso e glabro alla base. I petali presentano un'unghia biancastra o giallastra, con margini della lamina talora sfumati di rosa o viola. Gli stami sono lunghi 10–14 mm. I frutti sono legumi ovoidi-ellissoidali, lunghi 4–5 mm, provvisti di un rostro peloso (Pignatti et al., 1980; Podlech, 1986; Podlech, 2008; Giardina, 2010; Lombardo et al., 2020).

Si tratta di una specie pioniera, che vegeta all'interno della fascia bioclimatica supramediterranea e oromediterranea, su pendii pietrosi con elevata esposizione solare, in radure di faggete o al di sopra del limite della vegetazione forestale a quote comprese tra i 1300 e i 2000 m s.l.m, in particolare su crinali ventosi e suoli erosi ricchi di scheletro, prevalentemente calcarei o costituiti da argille scagliose (Brullo et al., 2005; Guarino et al., 2005; Bonanno & Veneziano, 2016; Lombardo et al., 2020). Questa specie è caratteristica dell'alleanza *Cerastio-Astragalion nebrodensis* Pignatti & Nimis ex Brullo 1984 e dell'associazione pioniera *Astragaletum nebrodensis* (Schicchi et al., 2013). Finora non era mai stata indagata la composizione dell'olio essenziale ottenuto dalle parti aeree dell'endemico *A. nebrodensis*.

Analisi EOs *Astragalus nebrodensis*

L'idrodistillazione delle parti aeree fiorite di *A. nebrodensis* ha prodotto un olio essenziale di colore giallo (**An**). Complessivamente sono stati identificati quarantatré composti, rappresentanti il 95,2% del totale dei componenti, elencati nella tabella 30 secondo i loro indici di ritenzione lineare su colonna DB-5MS e classificati in nove classi sulla base della struttura chimica.

Tabella 30 - Composizione (%) dell'olio essenziale delle parti aeree di *Astragalus nebrodensis*, raccolto in Sicilia.

No.	Compounds ^a	KI ^b	KI ^c	Area (%)
1	Hexanal	795	795	15.3
2	<i>trans</i> -2-Hexenal	842	846	16.4
3	1-Hexanol	863	865	1.2
4	Heptanal	896	903	4.0
5	1-Octen-3-ol	977	978	7.1
6	3-Octanone	983	980	0.7
7	2-Pentyl furan	989	989	14.2
8	<i>trans</i> -2-(2-Pentenyl)-furan)	998	1003	5.0
9	<i>trans,trans</i> -2,4-Heptadienal	1004	1008	1.2
10	Limonene	1024	1029	1.3
11	Benzacetaldehyde	1034	1044	0.6
12	<i>trans</i> -2-Octenal	1052	1052	0.7
13	2-Nonel-1-ol	1065	1051	0.8
14	1-Octanol	1069	1070	0.1
15	α -Terpinolene	1083	1084	0.3
16	Linalool	1097	1098	0.2

17	Nonanal	1101	1102	3.7
18	2-Nonenal	1155	1161	0.7
19	Estragole	1192	1188	3.3
20	Decanal	1202	1206	1.7
21	<i>trans,trans</i> -2,4-nonadienal	1207	1211	0.1
22	β -Cyclocitral	1212	1220	0.4
23	2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexene-1-acetaldehyde	1250	1253	0.2
24	<i>trans</i> -2-Decenal	1257	1259	0.2
25	<i>trans,trans</i> -2,4-Dodecadienal	1288	1295	0.1
26	tridecane	1300	1300	0.8
27	Undecanal	1304	1308	0.4
28	2-Undecenal	1359	1369	0.2
29	1-Undecanol	1371	1374	0.2
30	Methyl eugenol	1399	1401	1.6
31	Dodecanal	1405	1412	2.3
32	β -Caryophyllene	1413	1413	0.4
33	Geranyl acetone	1449	1453	0.3
34	β -Ionone	1480	1470	1.7
35	Methyl isoeugenol	1491	1480	0.8
36	Pentadecane	1500	1500	0.1
37	Tridecanal	1507	1513	0.7
38	Elemicin	1552	1554	0.3
39	<i>trans</i> -Nerolidol	1560	1564	0.1
40	Tetradecanal	1608	1611	1.4
41	Pentadecanal	1710	1713	1.4
42	Benzyl benzoate	1753	1760	0.3
43	Hexadecanal	1813	1830	0.1
Monoterpene Hydrocarbons				1.6
Oxygenated Monoterpenes				2.9
Sesquiterpene Hydrocarbons				0.4
Oxygenated Sesquiterpenes				1.8
Alcohols				9.4
Aldehydes and Ketones				52.5
Fatty acids and their esters				0.3
Hydrocarbons				0.9
Other				22.8
Total				92.6

^a Components listed in order of elution on a DB-5MS apolar column; ^b Experimental KIs on a DB-5MS apolar column.

^c KIs based on literature (<https://webbook.nist.gov/>).

La classe principale è risultata quella delle aldeidi e chetoni (52,5%, 20 composti), con *trans*-2-esenale (16,4%) ed esanale (15,3%) come componenti maggioritari.

Tra i composti inclusi nella categoria “altri” (22,8%), seconda classe per quantità, si segnala la presenza di due derivati furanici: 2-pentilfurano (14,2%) e *trans*-2-(2-pentenil)-furano (5,0%). La classe degli alcoli è rappresentata principalmente da octen-3-olo (7,1%), mentre gli idrocarburi terpenici e i terpeni ossigenati sono presenti in quantità modeste (rispettivamente 2,0% e 4,7%). I diterpeni sono risultati completamente assenti.

Confronto con altre specie presenti in letteratura attraverso Analisi PCA e HCA

Negli ultimi venti anni, sono stati pubblicati numerosi lavori scientifici riguardanti la composizione chimica degli oli essenziali di altre specie del genere *Astragalus* (Tabella 31).

Tabella 31 - Principali componenti (>3%) degli oli essenziali delle parti aeree di *Astragalus* riportati in letteratura.

Taxa	Origin	Method	Compounds	Ref.
<i>A. alopecurus</i> Pall.	Iran, fr	HD	α -pinene (18.4%), humulene epoxide II (12.8%), α -humulene (11.8%), caryophyllene oxide (6.3%), selina-3,11-dien-6- α -ol (6.0%), β -caryophyllene (4.4%), <i>trans</i> -nerolidol (4.3%), (<i>E</i>)-cinnamaldehyde (3.1%)	Ghahiri et al., 2018
<i>A. alopecurus</i> Pall. (syn. <i>A. maximus</i> Willd.)	Iran, ap	HD	myristicin (29.4%), benzaldehyde, 3-methyl (15.3%), 1-tridecanol (10.9%), acetophenone (10.7%), 2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl (7.9%)	Ghasemian-Yadegari et al., 2015
<i>A. brachycalyx</i> Fish. (syn. <i>A. adscendens</i> Boiss. & Hausskn.)	Iran, ap	HD	phytol (13.8%)	Ghorbani et al., 2023
<i>A. campylotrichus</i> Bunge	Uzbekistan, ap	HD	tetradecanoic acid (9.9%), <i>n</i> -triacontane (8.6%), phytol (7.5%), benzene acetaldehyde (5.8%), 1-octen-3-ol (6.9%), nonanal (3.3%), <i>trans</i> - β -ionone (3.3%)	Gad et al., 2021
<i>A. chiwensis</i> Bunge	Uzbekistan, ap	HD	(<i>E</i>)-2-hexenal (10.1%), butyl hexadecanoate (7.2%), butyl hexanoate (6.8%), <i>trans</i> -linalool oxide (6.8%), 1-hexanol (5.3%), <i>n</i> -octacosane (5.3%), <i>n</i> -pentacosane (4.9%), <i>n</i> -hexacosane (4.7%), tetradecanoic acid (4.5%), <i>n</i> -tetracosane (3.8%), <i>n</i> -hexadecanoic acid (3.6%), benzaldehyde (3.1%), <i>n</i> -triacontane (3.1%)	Gad et al., 2021
<i>A. corniculatus</i> M. Bieb	Bulgaria, ap, lv stage	LN	phytol (13.2%), squalene (4.8%)	Krasteva et al., 2008
<i>A. corniculatus</i> M. Bieb	Bulgaria, ap, fl stage	LN	phytol (9.5%), squalene (8.6%), docodane (4.2%)	Krasteva et al., 2008
<i>A. corniculatus</i> M. Bieb	Bulgaria, ap, fr stage	LN	1,3-butanediol (4.8%)	Krasteva et al., 2008
<i>A. gombo</i> Coss. & Durieu ex Bunge	Tunisia, Sbitla	HD	phytol (32.0%), 9,12-octadecadienoic acid (10.0%), hexadecanoic acid (8.8%), ethyl linoleolate (6.6%), hexadecanoic acid methyl ester (5.6%), 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone (4.8%), <i>trans</i> - β -ionone (3.8%),	Teyeb et al., 2012
	Tunisia, Sidi Bouzid	HD	phytol (31.1%), hexadecanoic acid (14.6%), ethyl linoleolate (7.1%), 4-terpineol (4.1%), 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone (3.2%)	Teyeb et al., 2012
<i>A. gomboeformis</i> Pomel	Tunisia, lv, fl stage	HD	phytol (19.6%), 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone (11.0%), camphor (10.5%), <i>trans</i> - β -ionone (6.5%), borneol ((3.7%), α -eudesmol (3.7%), hexadecanoic acid (3.2%), 1,8-cineole (3.0%)	Teyeb et al., 2010
	Tunisia, fl, fl stage	HD	dillapiol (30.0%), butylated hydroxytoluene (10.9%), 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone (10.5%), hexadecanoic acid (3.4%), phytol (3.4%)	Teyeb et al., 2010
	Tunisia, lv, fr stage	HD	phytol (17.6%), camphor (8.2%), 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone (7.0%), <i>trans</i> - β -ionone (6.1%), α -eudesmol (4.2%), hexadecanoic acid (4.0%), borneol ((3.9%),	Teyeb et al. 2010

	Tunisia, fr, fr stage	HD	hexadecanoic acid (32.8%), 9,12-octadecadienoic acid (8.1%), 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone (7.5%), phytol (4.6%), hexadecanoic acid methyl ester (4.4%), α -eudesmol (3.5%),	Teyeb et al., 2010
	Tunisia, ap, ve stage	HD	phytol (28.0%), ethyl linoleolate (6.5%), 2,5-diformyl thiophene (5.5%), 4-terpineol (3.9%), pentadecanal (3.2%)	Teyeb et al., 2011
	Tunisia, ap, fl stage	HD	phytol (35.8%), ethyl linoleolate (7.8%), hexadecanoic acid (7.6%), 4-terpineol (6.2%), 6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone (3.7%)	Teyeb et al., 2011
	Tunisia, ap, fr stage	HD	phytol (32.0%), hexadecanoic acid (27.0%), 9,12-octadecadienoic acid (10.0%)	Teyeb et al., 2011
<i>A. hamzaoglui</i> Ketenoglu & Menemen	Turkey, fl	HD	eugenol (29.4%), 1-octen-3-ol (11.3%), hexadecanoic acid (7.1%), pentadecanal (5.5%), hexahydrofarnesyl acetone (4.0%), nonanal (3.3%), eugeno acetate (3.3%)	Iskender et al., 2013
	Turkey, lv	HD	1-octen-3-ol (45.5%), 3-octanol (4.7%), <i>cis</i> -phytol (4.6%), 3-octanone (3.6%), limonene (3.5%), linalool (3.2%), nonanal (3.0%)	Iskender et al., 2013
	Turkey, st	HD	1-octen-3-ol (32.6%), hexadecanoic acid (6.1%), limonene (5.8%), <i>cis</i> -phytol (5.4%), pentadecanal (5.1%), ethyl linoleolate (4.8%), geraniol (3.9%), linalool (3.4%)	Iskender et al., 2013
	Turkey, fl	MD	hexahydrofarnesyl acetone (12.2%), hexadecanoic acid (12.1%), pentadecanal (11.7%), 1-octen-3-ol (8.8%), limonene (5.8%), ethyl linoleolate (5.0%), nonanal (4.4%), octanal (3.8%), farnesene (3.3%), <i>cis</i> -phytol (3.0%)	Iskender et al., 2013
	Turkey, lv	MD	<i>cis</i> -phytol (21.7%), hexahydrofarnesyl acetone (19.1%), ethyl linoleolate (7.8%), pentadecanal (6.8%), tricosane (5.3%), 1-octen-3-ol (3.3%)	Iskender et al., 2013
	Turkey, st	MD	<i>cis</i> -phytol (14.5%), hexahydrofarnesyl acetone (12.3%), ethyl linoleolate (9.1%), pentadecanal (8.8%), 1-octen-3-ol (6.9%), nonanal (3.9%)	Iskender et al., 2013
<i>A. lehmannianus</i> Bunge	Uzbekistan, ap	HD	(<i>E</i>)-2-hexenal (10.0%), sylvestrene (5.6%), benzaldehyde (5.5%), β -linalool (3.5%), pentadecanal (3.4%), butyl hexadecanoate (3.3%), 1-hexanol (3.1%)	Gad et al., 2021
<i>A. macronyx</i> Bunge	Uzbekistan, ap	HD	sylvestrene (10.6%), 1-octadecanol (7.9%), nonanal (4.7%), (<i>E</i>)-2-hexenal (4.6%), <i>n</i> -triacontane (4.3%), benzene acetaldehyde (3.5%), 1-hexadecanol (3.5%), 1,8-cineole (3.2%), phytol (3.1%)	Gad et al., 2021
<i>A. microcephalus</i> Willd.	Iran, ap	HD	hexadecanoic acid (31.9%), heneicosane (9.1%), α -cadinene (7.7%), tridecanol (6.1%), benzyl benzoate (6.1%), (<i>Z,E</i>)-farnesyl acetate (6.0%), undecanol (3.5%)	Rezaee et al., 2006
<i>A. mucidus</i> Bunge	Uzbekistan, ap	HD	sylvestrene (14.1%), (<i>E</i>)-2-hexenal (4.4%), 1-hexadecanol (3.5%), 1,8-cineole (3.1%)	Gad et al., 2021
<i>A. oocephalus</i> Boiss ssp. <i>stachyophorus</i> Hub.-Mor. & Chamb.	Turkey, ap	HD	camphor (18.2%), γ -terpineol (16.7%), 1,8-cineole (16.3%), α -pinene (12.8%), bornyl acetate (5.8%), borneol (5.3%), <i>iso</i> -sylvestrene (4.2%), camphene (3.9%), <i>cis</i> -sabinol (3.4%)	Gecibesler et al., 2017

<i>A. sahendi</i> Buhse ex Fisch.	Iran fl	HD	α -terpinolene (19.6%), 2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl (10.8%), α -terpineol (4.4%), <i>trans</i> -geraniol (4.3%)	Movafeghi et al., 2010
<i>A. schahrudensis</i> Bge.	Iran, fl	HD	germacrene D (47.6%), germacrene B (17.8%), γ -elemene (9.0%), myrcene (6.8%)	Akhlaghi et al., 2007
	Iran, st	HD	β -selinene (29.4%), δ -guaiene (21.7%), α -guaiene (13.4%), α -selinene (10.9%), germacrene D (5.4%)	Akhlaghi et al., 2007
	Iran, lv	HD	α -pinene (33.8%), bornyl acetate (14.2%), limonene (12.2%), α -fenchyl acetate (10.0%), β -caryophyllene (8.9%), camphene (4.5%), sabinene (3.4%)	Akhlaghi et al., 2007
	N. Iran, ap	HD	benzyl benzoate (54.4 %), δ -cadinene (7.4 %), α -humulene (5.0%), α -cadinol (5.0%), 2-pentadecanone (4.6%), β -pinene (3.4%), 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone (3.1%)	Akhlaghi, 2009
<i>A. sericans</i> Freyn & Sint.	Turkey, ap	HD	α -pinene (19.2%), 1,5,5-trimethyl-6-methylene-cyclohexene (16.3%), 2,5,5-trimethyl-1,3,6-heptatriene (9.6%), 1,8-cineole (8.7%), camphor (8.0%), 1,6-dimethylhepta-1,3,5-triene (6.5%), <i>p</i> -cymene (4.1%), butanoic acid (3.5%), camphene (3.4%), pentanoic acid (3.1%)	Gecibesler et al., 2017
<i>A. sieversianus</i> Pall.	Uzbekistan, ap	HD	sylvestrene (64.6%), β -linalool (3.8%),	Gad et al., 2021
<i>A. sinicus</i> L.	Japan, fl	HD	o-benzyl toluene (20.0%), geraniol (7.0%)	Kameoka et al., 1975
<i>A. verus</i> Olivier	Iran, ap	HD	phytol (38.0%), linolenic acid, ethyl ester (8.6%)	Ghorbani et al., 2023

ap = aerial parts; fl = flowers; st = stems; lv = leaves; fr = fruits; ve = vegetative; HD= hydrodistillation; MD = microwave distillation; LN = distillation-extraction in a Licken–Nickersson apparatus

Al fine di evidenziarne eventuali somiglianze o differenze, è stata effettuata un’analisi delle componenti principali (PCA) e un’analisi gerarchica dei cluster (HCA).

Le analisi, hanno incluso l’olio **An** ottenuto da *A. nebrodensis* e i dati presenti in letteratura (Tabella 32).

Tabella 32 - Classi di composti degli oli essenziali delle parti aeree di *Astragalus* ssp., ottenuti mediante idrodistillazione (HD).

	Taxa	Origin	MH	OM	SH	OS	DI	AL	AK	FE	HY	O	Ref.
A1	<i>A. alopecurus</i> . (syn. <i>A. maximus</i>)	Iran	-	1.6	-	-	2.3	11.3	45.2	0.6	-	29.4	Ghasemian-Yadegari et al., 2015
A2	<i>A. brachycalyx</i> (syn. <i>A. adscendens</i>)	Iran	-	0.2	1.1	1.8	13.8	0.6	5.0	5.0	5.6	-	Ghorbani et al., 2023

A3	<i>A. campylotrichus</i>	Uzbekistan	-	-	-	7.2	9.9	15.6	15.3	12.5	8.6	13.8	Gad et al., 2021
A4	<i>A. chiwensis</i>	Uzbekistan	-	9.3	-	0.4	-	5.3	16.3	29.3	26.4	9.9	Gad et al., 2021
A5	<i>A. gombo</i>	Tunisia, Sbitla	-	-	-	3.8	32.0	-	8.6	36.1	-	1.5	Tayeb et al., 2012
A6	<i>A. gombo</i>	Tunisia, Sidi Bouzid	2.7	8.4	-	0.8	31.1	1.6	9.6	25.6	0.7	5.0	Tayeb et al., 2012
A7	<i>A. gomboeformis</i>	Tunisia, ve	2.2	10.0	-	4.6	29.4	3.4	12.6	9.1	4.5	5.8	Tayeb et al., 2011
A8	<i>A. gomboeformis</i>	Tunisia, fl	2.3	11.6	-	2.6	39.5	1.3	4.4	17.5	1.4	2.9	Tayeb et al., 2011
A9	<i>A. gomboeformis</i>	Tunisia, fr	4.5	2.9	-	1.4	32.6	-	5.8	41.8	0.3	1.5	Tayeb et al., 2011
A10	<i>A. lehmannianus</i>	Uzbekistan	6.1	5.8	-	2.7	-	9.3	33.3	12.1	4.5	11.5	Gad et al., 2021
A11	<i>A. macronyx</i>	Uzbekistan	11.8	15.1	-	4.7	4.1	16.5	20.8	3.9	5.8	7.4	Gad et al., 2021
A12	<i>A. microcephalus</i>	Iran	-	1.3	9.5	12.2	-	15.4	2.0	40.6	16.9	2.0	Rezaee et al., 2006
A13	<i>A. mucidus</i>	Uzbekistan	16.1	9.4	-	4.4	1.5	11.0	18.0	8.6	11.1	8.2	Gad et al., 2021
An	<i>A. nebrodensis</i>	Sicily	1.6	2.9	0.4	1.8	-	9.4	52.5	0.3	0.9	22.8	Present paper
A14	<i>A. oocephalus</i> ssp. <i>stachyophorus</i>	Turkey	43.6	51.0	0.1	0.1	-	0.1	-	-	0.2	-	Gecibesler et al., 2017
A15	<i>A. schahrudensis</i>	N. Iran	4.8	3.7	18.3	5.0	-	-	7.7	54.4	0.4	-	Akhlaghi, 2009
A16	<i>A. sericans</i>	Turkey	53.2	9.2	7.6	0.2	-	1.3	-	6.5	16.5	0.4	Gecibesler et al., 2017
A17	<i>A. sieversianus</i>	Uzbekistan	65.1	8.4	-	2.6	0.8	5.2	4.2	2.4	2.4	2.0	Gad et al., 2021
A18	<i>A. verus</i>	Iran	0.7	0.4	2.1	2.8	38.0	-	5.6	10.0	5.6	-	Ghorbani et al., 2023

MH = Monoterpene hydrocarbons; OM = Oxygenated monoterpene; SH = Sesquiterpene hydrocarbons;

OS = Oxygenated sesquiterpene; DI = Diterpenes; AL = Alcohols; AK = Aldehydes and ketones;

FE = Fatty acids and their esters; HY = Hydrocarbons; O = Other; ve = vegetative stage; fl = flowering stage;

fr = fructification stage

Le analisi sono state condotte considerando le classi di composti con contributo significativo, ovvero: monoterpeni idrocarburici (MH), monoterpeni ossigenati (OM), sesquiterpeni idrocarburici (SH), sesquiterpeni ossigenati (OS), diterpeni (DI), alcoli (AL), aldeidi e chetoni (AK), acidi grassi e relativi esteri (FE), idrocarburi (HY) e altri composti (O). Per

quanto riguarda gli oli essenziali del genere *Astragalus*, come evidenziato in figura 56, tutte le variabili hanno influenzato le componenti PC1 e PC2.

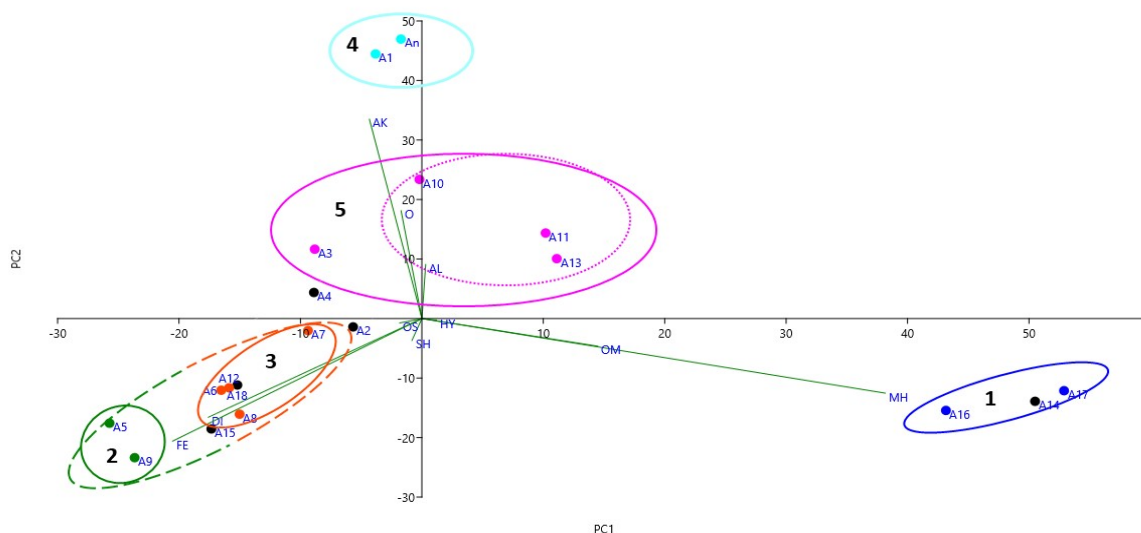


Figura 56 - Analisi delle Componenti Principali (PCA) della composizione dell'olio essenziale di diverse specie di *Astragalus*, basata sulle principali classi di composti. I vettori riportati rappresentano gli autovettori della matrice di covarianza. La linea continua corrisponde al cut-off dell'HCA = 25; la linea tratteggiata al cut-off = 30; la linea punteggiata al cut-off = 20.

La PC1 (39,6%) è stata influenzata principalmente da MH e OM nel punteggio positivo, seguiti da contributi minori di HY e AL; nel punteggio negativo, la PC1 è risultata invece dominata da DI e FE. La PC2 (29,6%) ha evidenziato un punteggio positivo per AK, O e AL, mentre nel punteggio negativo sono nuovamente prevalenti DI e FE.

L'analisi HCA, basata sulla distanza euclidea tra i gruppi, ha evidenziato la formazione di cinque cluster (Figura 57), identificati in base ai rispettivi chemiotipi degli oli essenziali, con una similarità ≤ 25 ; gli altri campioni non sono risultati raggruppabili tra loro.

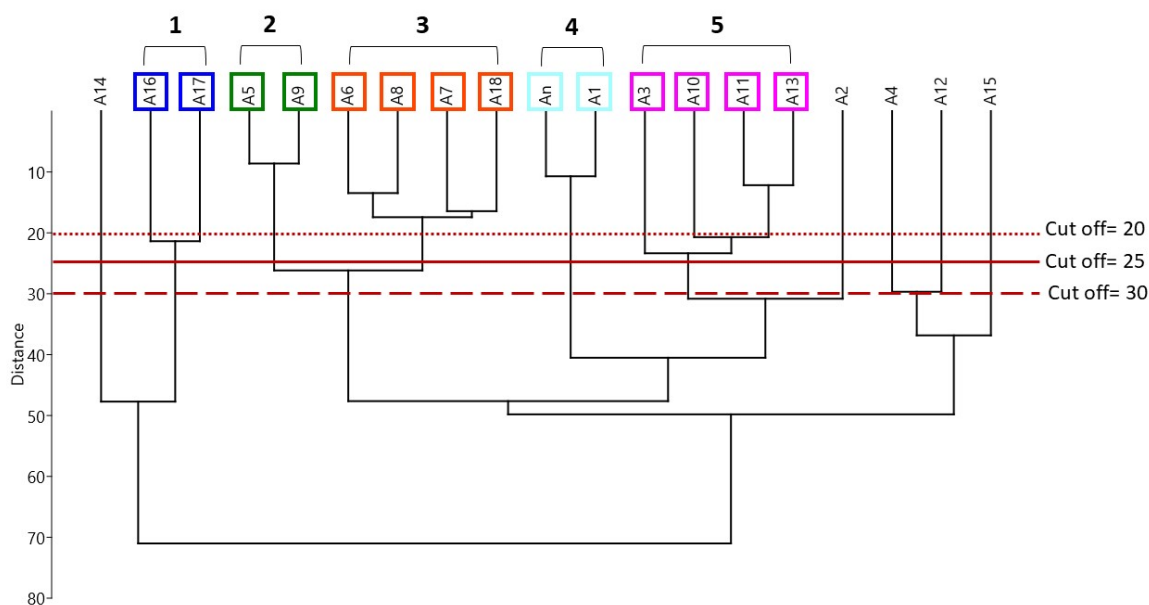


Figura 57 - Dendrogramma ottenuto mediante HCA basata sulle distanze euclidee tra i gruppi 1, 2, 3, 4 e 5. La linea rossa continua corrisponde al cut-off = 25; la linea rossa tratteggiata al cut-off = 30; la linea rossa punteggiata al cut-off = 20.

Il cluster 1 è composto da soli due campioni (A16 e A17). In questi campioni, la classe MH è quella predominante, con valori leggermente superiori al 50% della composizione totale (53,2%–65,1%), mentre la parte residua è caratterizzata da basse percentuali delle altre classi. Come si osserva nella figura S10, il campione A14 appare piuttosto vicino a quelli appartenenti al cluster 1, ma non vi rientra secondo l'analisi HCA, che considera una soglia di similarità ≤ 25 . Sebbene il campione A14 presenti livelli elevati di MH (46,6%), la classe principale è costituita dai MO (51,0%). Un secondo piccolo gruppo, il cluster 2, è rappresentato dai campioni A5 e A9, caratterizzati da un elevato contenuto di FE (36,1–41,8%), classe più abbondante, seguita da una percentuale significativa di DI (32,0–32,6%). Il cluster 3, che include i campioni A6, A7, A8 e A18, presenta una composizione dominata da un'elevata quantità di DI (29,4–39,5%). Confrontando la composizione dei cluster 2 e 3, è possibile affermare che appaiono simili, nonostante non risultino raggruppati tra loro secondo la soglia di similarità ≤ 25 (Figura 56). Tuttavia, tale similarità è confermata dall'analisi statistica: infatti, incrementando leggermente il range di similarità nell'HCA, con un valore soglia di 30, è possibile osservare come i cluster 2 e 3 si uniscono in un unico gruppo (Figure S10-S11, linea tratteggiata). Diversamente dagli altri, il cluster 4, che include i campioni A1 e A_n, è caratterizzato da alte percentuali di AK (45,2–52,5%), che costituiscono la classe principale. La seconda classe per abbondanza è O (22,8–29,4%).

Tuttavia, pur presentando valori comparabili tra i due campioni per quanto riguarda le classi, si evidenziano differenze nella composizione dei singoli composti predominanti. Infatti, relativamente alle aldeidi, il composto principale in **An** è trans-2-esenale (16,4%), mentre in A1 è 3-metilbenzaldeide (15,3%). Per quanto riguarda la classe “other”, il campione A1 presenta come composto principale la miristicina (29,4%), a differenza di **An**, in cui prevalgono composti furanici (19,2%). Tra questi, il 2-pentilfurano, è comunemente presente in alimenti e bevande sottoposti a trattamenti termici. Questo composto svolge molteplici ruoli biologici ed ecologici: è un metabolita fungino (ad esempio di *Aspergillus* spp.), un metabolita urinario umano, nonché un metabolita batterico. Inoltre, possiede proprietà repellenti per insetti, in particolare contro *Drosophila suzukii* (Cha et al., 2021). Il 2-pentilfurano è stato anche identificato come principale costituente dell’olio essenziale di *Cytisus aeolicus* (Sgadari et al., 2025c), altra specie appartenente alla famiglia delle Fabaceae, ed è stato rilevato, seppur in quantità limitate, anche in oli essenziali di specie appartenenti alle Asteraceae (Savoca et al., 2025). Il cluster 5, costituito dai campioni A3, A10, A11 e A13, è caratterizzato da valori bassi o medi nelle diverse classi considerate. Tra questi, A10, A11 e A13 mostrano una maggiore somiglianza reciproca rispetto al campione A3. Essi presentano AK come classe predominante e basse percentuali di MH e OM, completamente assenti in A3. Tale distinzione è ulteriormente confermata dall’analisi della similarità: infatti, applicando una soglia ≤ 20 , il campione A3 non rientra nel cluster 5 (Figure 56-57).

Conclusioni e prospettive future

In conclusione, l’olio essenziale ottenuto dalle parti aeree fiorite di *A. nebrodensis* (**An**) presenta un profilo chimico distintivo, dominato da aldeidi e chetoni, in particolare trans-2-esenale ed esenale, seguiti da una quantità significativa di derivati furanici, tra cui spiccano il 2-pentilfurano e il trans-2-(2-pentenil)-furano. Questi composti, raramente riportati in elevate quantità negli oli essenziali del genere *Astragalus*, potrebbero suscitare interesse per ulteriori studi farmacologici o industriali, in virtù della loro nota attività biologica.

Le analisi statistiche multivariate (PCA e HCA) hanno fornito un chiaro contributo chemiotassonomico alla comprensione della diversità compositiva tra le specie di *Astragalus*, consentendo il raggruppamento dei campioni in cinque cluster distinti. L’olio di **An** è stato incluso nel cluster 4, insieme al campione A1, in base all’elevato contenuto di aldeidi/chetoni e altri composti, sebbene le composizioni specifiche presentino differenze rilevanti.

I risultati ottenuti hanno evidenziato l'unicità chimica dell'olio essenziale di *A. nebrodensis* all'interno del genere e supportano l'importanza dell'impiego di metodi statistici avanzati per una più approfondita comprensione della variabilità fitochimica e delle sue potenziali implicazioni in ambito tassonomico, ecologico e bioattivo.

3.1.5.2. *Cytisus* Desf.

La tribù Cytiseae Bercht. & J. Presl [= Genisteae (Adans.) Benth.] e il genere *Cytisus* sono stati oggetto di numerosi studi tassonomici negli ultimi cinquanta anni (Polhill, 1976; Frodin & Heywood, 1968; Talavera et al., 1999; Cubas et al., 2001; Cristofolini & Troia, 2006; Giardina et al., 2007; Pignatti, 2017), con il riconoscimento di diversi generi più piccoli (ad es. *Chamaecytisus* Link, *Calicotome* Link, *Sarothamnus* Wimm., *Coroethamnus* (W.D.J. Koch) C. Presl, *Chronanthus* (DC.) C. Koch, *Spartocytisus* Webb & Berthel., *Lembotropis* Griseb.). Gli studi tassonomici basati su pochi caratteri e/o su un numero limitato di specie si sono spesso rivelati contraddittori, a causa della complessità e della grande diversificazione della tribù Cytiseae (Cristofolini & Troia, 2006), verosimilmente legati all'origine poliploide della maggior parte delle specie (Cubas et al., 2001).

Attualmente, solo trenta taxa del genere *Cytisus* sono riconosciuti come specie (POWO, 2025), le quali hanno un areale di distribuzione che comprende le Isole Canarie, l'Europa, il Marocco, l'Algeria e la Tunisia. Numerosi taxa sono utilizzati nella medicina tradizionale di diversi paesi. In Portogallo, ad esempio, *Cytisus multiflorus* (L'Hér.) Sweet, *C. scoparius* (L.) Link e *C. striatus* (Hill) Rothm. sono impiegate nella medicina popolare per le loro proprietà biologiche e talvolta anche come condimento alimentare. Infusi, decotti e tonici ottenuti da fiori freschi o essiccati sono utilizzati per trattare disturbi respiratori, gastrointestinali e cutanei. Inoltre, sono impiegati nel controllo del diabete e del colesterolo (Pinela et al., 2011). I fiori di *C. multiflorus* ("Xesta branca") sono tradizionalmente utilizzati in Portogallo come diuretici, per il trattamento dei disturbi dell'apparato urinario e contro l'ipertensione (Giao et al., 2007). *Cytisus scoparius*, noto anche come *Sarothamnus scoparius* (L.) Wimm., è una pianta ben conosciuta nell'Ayurveda. È impiegata come diuretico, ipnotico e sedativo, antidiabetico e protettore epatico (Raja et al., 2007). Inoltre, è un'erba tradizionale ampiamente utilizzata nella medicina cinese per nutrire lo Yin e tonificare cuore e fegato. È nota anche come tonico stimolante cardiaco e diuretico, ed è stata indicata come rimedio utile nella gestione dell'insufficienza cardiaca e dell'edema cardiaco (Bouziane et al., 2018). Sull'isola di Madeira, l'infuso delle parti aeree di *Genista tenera* (Jacq. ex Murray) Kuntze (sin. *Cytisus tener* Jacq. ex Murray) è utilizzato per il

trattamento del diabete (Rauter et al., 2009). *Cytisus triflorus* L'Hérit (oggi accettato come *Cytisus villosus* Pourr.) è comunemente noto in Algeria con i nomi “Ilougui”, “Gikio”, “bouharis”, “el lougui” o “tellouguit”; le sue foglie sono impiegate nella medicina tradizionale per trattare dolori addominali, favorire la cicatrizzazione delle ferite, come antimicotico e come emostatico. Inoltre, le foglie vengono usate come “henné” per trattare e tingere i capelli (Ait-Kaci Aourahoum et al., 2015, 2016). L'uso tradizionale di *C. villosus* è documentato anche in Marocco per il controllo dell'ipertensione (Bouziane et al., 2018). Le indagini fitochimiche condotte su specie di questo genere hanno evidenziato la presenza di numerosi metaboliti appartenenti a gruppi strutturali molto diversificati dotati di proprietà farmacologiche e tossicologiche, tra cui alcaloidi, carotenoidi, vitamine, zuccheri, acidi grassi, composti fenolici e terpenoidi (Kurhara & Kikuchi, 1980; Sundararajan & Koduru, 2014; Larit et al., 2018a). Secondo Euro+Med PlantBase, 2025; POWO 2025; Giardina et al., 2007, in Sicilia (Italia) sono presenti tre specie del genere *Cytisus* oggetto di questo studio: *C. scoparius* (L.) Link, *C. villosus* Pourr. e *C. aeolicus* Guss. Tuttavia, secondo Pignatti (2017), sono da includere anche due specie precedentemente assegnate al genere *Calicotome*: *Cytisus infestus* (C. Presl) Guss. e *Cytisus spinosus* (L.) Lam.

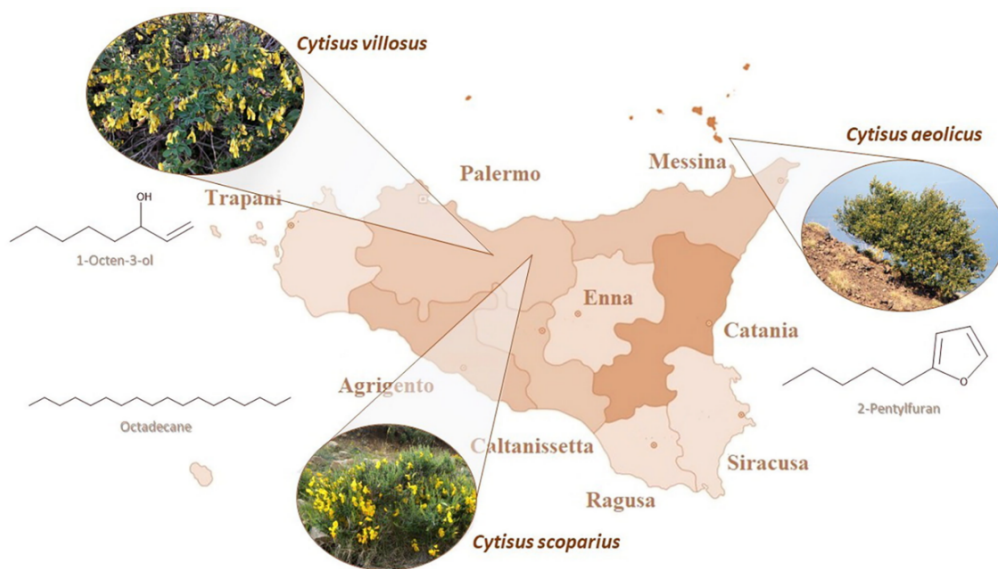


Figura 58 - *Cytisus scoparius* (Vallone Madonna degli Angeli, Polizzi Generosa), *C. villosus* (Contrada Tre Denari, Alia) e *C. aeolicus* (Isola di Vulcano, Sicilia)

***Cytisus scoparius* (L.) Link**

C. scoparius noto anche come ginestra dei carbonai, è un arbusto perenne che può raggiungere un'altezza compresa tra uno e tre metri. Le foglie sono decidue, stipolate e trifogliate, con picciolo appiattito. Il picciolo e la pagina inferiore delle foglie presentano

una fine pubescenza costituita da peli corti e ricurvi. L'infiorescenza è formata da fiori isolati con calice campanulato e corolla gialla, disposti all'ascella delle foglie (Pignatti, 2017).

Il frutto è un legume nero appiattito e deiscente, villosa ai margini. La specie è originaria dell'Europa e dell'Africa occidentale e cresce tipicamente in brughiere e boschi radi su suoli acidi. È considerata una specie guida della classe *Cytisetea scopario-striati* Rivas-Martínez 1975. Negli habitat primari colonizza pendii erosi e scarpate di frane nella fascia dei boschi decidui di querce e faggi, su substrati silicei o fortemente lisciviati (Williams, 1983; Pignatti, 2017).

***Cytisus villosus* Pourr**

C. villosus è un arbusto sempreverde molto ramificato, che può raggiungere i 2 metri di altezza. I rami sono eretti e tipicamente flessuosi, con corteccia verde oliva o biancastra-sericea nei giovani germogli per la presenza di un denso tomento. Le foglie sono trifogliate, brevemente picciolate, con pagina superiore verde scuro e pagina inferiore bianca-sericea. Le infiorescenze sono costituite da fiori papilionacei, raggruppati in fascetti di 1–3 fiori all'ascella delle foglie. Il frutto è un legume compresso, lineare-ellittico, glabrescente o con peli sparsi (Pignatti, 2017). La specie è caratteristica dell'*Erico arboreae-Quercion ilicis* Brullo, Di Martino & Marcenò 1977, vegetando nei boschi sempreverdi del litorale o delle aree collinari, su suoli acidi o subacidi poveri di nutrienti, generalmente su substrati silicei.

***Cytisus aeolicus* Guss.**

C. aeolicus è una fanerofita scaposa o cespugliosa che può crescere come arbusto o piccolo albero sempreverde, raggiungendo i 2–6 metri di altezza. I rami sono glauchi, pruinosi, pubescenti all'apice; le foglie sono ellittiche, coriacee e pubescenti su entrambe le pagine. I fiori, raccolti in gruppi di 5–9, presentano un calice villosa e una corolla gialla. Il frutto è un legume scuro, glabro, lungo 50–70 mm, appuntito all'apice. La fioritura avviene da febbraio ad aprile. La specie cresce prevalentemente su depositi piroclastici incoerenti e soggetti a frane, da 0 a 500 m s.l.m., facendo parte della suballeanza *Calicotomo villosae-Genistion tyrrhenae* Biondi 2000, in cui definisce un aspetto semi-arido descritto come *Cytisetosum aeolici* Brullo, Di Martino & Marcenò 1977 (Pignatti, 2017).

C. aeolicus è un paleoendemismo di antica differenziazione, attualmente presente esclusivamente nell'Arcipelago delle Eolie, nelle isole di Stromboli, Vulcano e Alicudi. La specie è classificata come “prioritaria” ai sensi della Direttiva Habitat dell'Unione Europea (Direttiva 92/43/CEE) ed è inserita nella Lista Rossa IUCN come specie in pericolo di estinzione (EN). Per evidenziarne i numerosi caratteri distintivi e la notevole distanza

genetica dai suoi parenti più prossimi, la specie è stata collocata da Cristofolini & Troia (2006) nella sezione monotipica *Dendrocyttisus*. Da un punto di vista fitogeografico, l'origine di questo taxa, descritto dal botanico greco Teofrasto già nel IV secolo a.C., è tuttora incerta; si ritiene che si sia differenziata in altre aree del Mediterraneo centrale ben prima della formazione dell'arcipelago vulcanico eoliano, che è successivamente divenuto la sua unica area rifugio (Troia, 2012; Guarino & Pasta, 2018). *C. aeolicus* fu "riscoperta" nelle isole di Stromboli e Vulcano nella primavera del 1828. Alcuni decenni dopo fu osservata anche a Lipari, ma questa popolazione si estinse probabilmente già alla fine del XIX secolo. Attualmente, la popolazione più numerosa si trova sull'isola di Stromboli (migliaia di individui); a Vulcano si contano circa 150 esemplari, per lo più ai margini dei campi coltivati, dove viene utilizzata a scopo ornamentale; ad Alicudi, invece, sono presenti circa 30 individui.

Negli ultimi decenni, le popolazioni di questa specie hanno mostrato notevoli fluttuazioni numeriche. I dati storici e bibliografici suggeriscono che sia le metapopolazioni sia gli individui isolati abbiano subito un progressivo declino, verosimilmente legato ad attività antropiche (raccolta di legna da ardere, pali e attrezzi agricoli), nonché ad eventi vulcanici che hanno danneggiato numerosi esemplari. Tuttavia, recenti indagini di campo condotte sull'isola di Stromboli nel triennio 2017–2019 hanno rilevato la presenza di oltre 7000 individui maturi, cioè da 14 a 20 volte in più rispetto all'ultimo censimento effettuato 25 anni prima (Zaia et al., 2020).

In letteratura sono presenti diversi lavori scientifici sui metaboliti secondari di queste tre specie. In particolare, in *C. scoparius*, sono stati identificati oltre settanta composti, tra cui alcaloidi chinolizidinici, composti benzenoidi, fenilpropanoidi, flavonoli, carotenoidi, composti aliciclici, steroidi e lipidi e sono state attestate numerose proprietà biologiche, le quali sono state oggetto di revisione da parte di Sundararajan & Koduru, (2014).

Studi sui metaboliti volatili e non volatili sono stati inoltre condotti su *C. villosus*, comprendendo l'analisi dell'olio essenziale (Aourahoum et al., 2013; Daghbouche et al., 2020) e l'identificazione di flavonoidi, terpenoidi e composti fenolici, oltre alla valutazione delle sue attività antiossidante, antimicrobica, antiproliferativa, antimalarica, antileishmanica (Ait-Kaci Aourahoum et al., 2015; Bouziane et al., 2018; Larit et al., 2018a, 2018b, Larit et al., 2019; Benabderrahmane et al., 2020). Tuttavia, non risulta pubblicato alcuno studio relativo alle accessioni siciliane di queste specie e, in particolare, *C. aeolicus* non è mai stato oggetto di alcuna indagine chimica.

Analisi e confronto EO*s* *Cytisus scoparius*, *Cytisus villosus*, *Cytisus aeolicus*

Dall'idrodistillazione delle parti aeree fiorite di *C. scoparius* (CS), sono stati identificati ventotto composti, rappresentanti il 94,1% dei componenti totali, elencati nella tabella 33 secondo i loro indici di ritenzione su colonna DB-5MS e classificati in sei gruppi sulla base delle loro strutture chimiche.

Tabella 33 - Composizione (%) degli oli essenziali dei *Cytisus* endemici siciliani.

No.	Compounds ^a	KI ^b	KI ^c	<i>Cytisus scoparius</i> Area (%)	<i>Cytisus villosus</i> Area (%)	<i>Cytisus aeolicus</i> Area (%)
1	Hexanal	800	800	10.7	-	-
2	2-hexenal	842	847	4.3	-	-
3	α -Pinene	934	935	-	-	1.4
4	Sabinene	972	975	-	-	1.1
5	β -Pinene	973	979	-	0.9	-
6	3-octanone	983	984	0.6	-	-
7	2-Pentylfuran	991	996	6.6	-	39.9
8	1-Octen-3-ol	992	998	45.9	3.7	-
9	(Z)-2-(2-Pentenyl)furan	999	1004	-	-	10.5
10	<i>p</i> -Cymene	1025	1026	-	-	1.6
11	Limonene	1023	1029	0.4	1.6	5.5
12	Phenylethanal	1036	1041	-	-	1.1
13	β -trans-Ocimene	1047	1050	0.8	0.7	3.4
14	γ -Terpinene	1056	1058	-	-	1.4
15	2-Octenal	1058	1059	0.3	-	-
16	Acetophenone	1059	1060	0.7	-	-
17	2-octen-1-ol	1066	1066	3.8	-	-
18	1-octanol	1070	1071	0.5	-	-
19	Linalol	1095	1100	2.9	1.5	-
20	Nonanal	1100	1102	3.7	-	18.5
21	Pinocarveol	1138	1141	-	-	0.9
22	(E,Z)-2,6-Nonadienal	1148	1153	0.3	-	-
23	2-nonenal	1155	1160	0.4	-	-
24	α -Terpineol	1184	1184	0.2	-	-
25	Methyl salicylate	1185	1192	0.2	-	-
26	Verbenone	1200	1204	-	0.4	-
27	Decanal	1202	1205	0.3	-	-
28	β -Cyclocitral	1212	1224	0.5	-	-
29	<i>cis</i> -Verbenol	1239	1244	-	0.9	-

30	Ionene	1248	1255	0.1	-	-
31	<i>cis</i> -Geraniol	1252	1260	0.3	-	-
32	<i>trans</i> -2-Decenal	1257	1261	0.4	-	-
33	<i>trans</i> -Chrysanthenyl acetate	1277	1284	-	3.3	-
34	Theaspirane	1292	1298	2.7	-	-
35	Eugenol	1341	1348	5.5	9.0	-
36	3,4-Dimethoxystyrene	1349	1354	-	2.4	-
37	β -Damascenone	1376	1384	1.0	5.3	5.7
38	Jasmone	1391	1395	0.5	-	-
39	α -Ionone	1414	1416	-	-	1.1
40	Dihydropseudoionone	1449	1451	0.3	-	-
41	β -Copaene	1453	1460	-	0.9	-
42	β -Ionone	1468	1470	0.2	-	0.5
43	Heptadecane	1692	1700	-	4.7	-
44	Myristic acid	1757	1762	-	14.0	-
45	Octadecane	1794	1800	-	15.8	-
46	Nonadecane	1897	1900	-	8.8	-
47	<i>n</i> -Hexadecanoic acid	1972	1974	-	-	1.3
48	Eicosane	1993	2000	-	9.4	-
49	Docosane	2199	2200	-	13.3	-
Monoterpene Hydrocarbons				1.2	3.2	12.8
Oxygenated Monoterpenes				9.4	15.1	0.9
Sesquiterpene Hydrocarbons				0.1	0.9	-
Oxygenated Sesquiterpenes				1.5	5.3	7.3
Hydrocarbons				-	52.0	-
Carbonyl Compounds				22.2	-	19.6
Acids and derivatives				0.2	14.0	1.3
Other				59.5	6.1	52.0
Total				94.1	96.6	93.9

^a Components listed in order of elution on an DB-5MS column; ^b Kovats indices on a DB-5MS apolar column; ^c Kovats indices based on literature (<https://webbook.nist.gov/>)

La classe “Other” è risultata la più abbondante (59,5%), con 1-octen-3-olo (45,9%) come metabolita principale, seguito da 2-pentilfurano (6,6%). I composti carbonilici rappresentano la seconda classe più abbondante (22,2%), con esanale (10,7%) e 2-esenale (4,3%) come costituenti principali. I monoterpeni ossigenati sono presenti per il 9,4%, con eugenolo (5,5%) come composto dominante. Il primo studio sulla composizione chimica dell’olio essenziale ottenuto dai fiori di *C. scoparius* risale al 1980 (Kurhara & Kikuchi, 1980).

Anche in quel caso, 1-octen-3-olo ed eugenolo risultavano tra i principali componenti, come in CS, sebbene altri metaboliti riportati nello studio originale, come (E)-3-esen-1-olo, alcol benzilico, alcol feniletilico, fenolo, cresoli, guaiacolo, acido isovalerico, acido benzoico, acido palmitico, otto acidi grassi e n-paraffine, non fossero presenti in CS. Inoltre, alcuni composti aggiuntivi furono isolati dal residuo successivo all'estrazione dell'olio essenziale, tra cui orobolo, genisteina, quercetina, kaempferolo, esculetina, acido p-cumarico e acido caffeico. Uno studio del 1997 si concentrò invece su un composto aromatico rilasciato dagli steli della pianta, responsabile di un odore caratteristico (Tominaga & Dubourdieu, 1997). Questo composto fu identificato come tiolo, il 4-mercapto-4-metilpentan-2-one, la cui concentrazione massima poteva raggiungere i 16 ng/g di stelo fresco.

Dall'idrodistillazione delle parti aeree fiorite di *C. villosus* (CV), sono stati identificati diciotto composti, pari al 96,6% dei componenti totali, elencati nella tabella 33 e classificati in sei gruppi. In questo caso, la classe più abbondante è quella degli idrocarburi (52,0%), con ottadecano (15,8%), docosano (13,3%), eicosano (9,4%) e nonadecano (8,8%) come metaboliti principali. I monoterpeni ossigenati rappresentano il 15,1%, con eugenolo (9,0%) come componente prevalente. Gli acidi e derivati (14,0%) sono rappresentati esclusivamente dall'acido miristico, il secondo composto più abbondante dell'olio.

L'olio essenziale delle parti aeree di *C. villosus* raccolto nel nord dell'Algeria (Aourahoum et al., 2013) ha mostrato un profilo chimico nettamente diverso rispetto a CV. In quel caso, i monoterpeni ossigenati rappresentavano la classe principale (39,1%) con linalolo (20,9%), geraniolo (6,5%) e α -terpineolo (6,4%) come costituenti dominanti. Gli idrocarburi erano presenti in quantità limitata (6,8%), e tra gli acidi e derivati (11,9%) l'acido esadecanoico (5,6%) era il principale. Un altro studio ha analizzato la composizione chimica dell'olio essenziale delle parti aeree fiorite di *C. villosus* proveniente dal sud dell'Algeria (Daghbouche et al., 2020). Quest'accessione è particolarmente ricca in monoterpeni ossigenati (65,9%), con linalolo (28,2%), geraniolo (27,7%) e carvacrolo (3,1%) come principali costituenti. I monoterpeni idrocarburici (5,7%) erano presenti in quantità moderata, con γ -terpinene (4,9%) come composto predominante; mentre idrocarburi (2,7%) e acidi e derivati (6,4%) risultavano scarsamente rappresentati.

Infine, dall'idrodistillazione delle parti aeree fiorite di *C. aeolicus* (CA), sono stati identificati quindici composti, rappresentanti il 93,9% del totale, elencati nella tabella 33 e classificati in cinque gruppi. L'olio si caratterizza per un'elevata presenza di derivati furanici: 2-pentilfurano (39,9%) e (Z)-2-(2-pentenil) furano (10,5%), entrambi appartenenti alla classe "Other" (52,0%), che risulta essere la principale. I composti carbonilici

rappresentano il 19,6%, con nonanale (18,5%) come principale componente. Limonene (5,5%) è il monoterpene idrocarburico più abbondante (12,8%), mentre idrocarburi, sesquiterpeni idrocarburici, monoterpene ossigenati (0,9%) e acidi e derivati (1,3%) risultano praticamente assenti. Il 2-pentilfurano, costituente principale dell'olio di CA, è presente in molti alimenti e bevande sottoposti a trattamento termico. Riveste un ruolo come metabolita di *Aspergillus*, agente aromatizzante, metabolita batterico e repellente per insetti, in particolare nei confronti di *Drosophila suzukii* (Cha et al., 2021).

Conclusioni e prospettive future

In conclusione, dall'analisi comparativa della composizione chimica degli oli essenziali emerge una netta somiglianza tra *C. scoparius* e *C. aeolicus*, in entrambi i casi con una predominanza della classe "Other" (59,5–52,0%), seguita dai composti carbonilici (22,2% in CS e 19,6% in CA). Al contrario, l'olio essenziale ottenuto da *C. villosus* ha mostrato una composizione diversa, caratterizzata da una netta dominanza della classe degli idrocarburi (52,0%), totalmente assenti negli oli delle altre due specie. La presenza di una quantità rilevante di derivati furanici nell'olio essenziale di *C. aeolicus* suggerisce l'opportunità di testarne in futuro le potenziali proprietà insetticide, nonostante la bassa resa in olio essenziale.

3.1.6. PAEONIACEAE

3.1.6.1. *Paeonia* L.

Il genere *Paeonia* è l'unico appartenente alla famiglia delle Paeoniaceae e comprende, secondo POWO (2025), 37 specie accettate a livello mondiale, con diverse sottospecie. I taxa di questo genere sono diffusi principalmente nelle regioni temperate dell'Asia, dell'Europa meridionale e dell'America settentrionale occidentale, con la Cina considerata il centro di origine, evoluzione, differenziazione, sviluppo e diversità del genere. Attualmente, il genere *Paeonia* è suddiviso in tre sezioni:

- *Sect. Moutan*, costituita da arbusti originari della Cina e ampiamente distribuiti in Asia orientale;
- *Sect. Onaepia*, comprendente specie erbacee perenni diffuse principalmente in America e Messico;
- *Sect. Paeonia*, costituita da specie erbacee perenni distribuite dalla Spagna al Nord Africa fino alla Cina e al Giappone (Li et al., 2021).

La *Paeonia* è anche conosciuta come “la regina delle erbe”, per la bellezza dei suoi fiori e le sue riconosciute proprietà medicinali (Stearn & Davis, 1984). Il nome *Paeonia* (Paionia) fu attribuito alla pianta dagli antichi greci per commemorare Paeon, una delle più antiche divinità della medicina, si narra, infatti, che abbia guarito Ade e Ares dopo essere stati feriti nella battaglia di Troia (Baumann, 1996). Dioscoride fornì una descrizione dettagliata di due tipi di peonia, uno definito “maschile” e l’altro “femminile”, corrispondenti rispettivamente ai gruppi botanici *Paeonia mascula* (L.) Mill. e *P. officinalis* L.. Le radici essiccate venivano somministrate alle donne come antisettico, mentre Plinio ne citava l’uso contro gli incubi (Baumann, 1996). Le radici di *Paeonia* costituiscono anche una fonte importante di droghe grezze nella medicina tradizionale cinese. Esse sono descritte come dotate di proprietà analgesiche, sedative, antinfiammatorie e antimicrobiche e sono utilizzate come rimedi per disturbi cardiovascolari e ginecologici. Una rassegna aggiornata sulle proprietà etnofarmacologiche delle specie del genere è stata recentemente pubblicata (Li et al., 2021). Le indagini fitochimiche sui metaboliti non volatili hanno evidenziato la presenza di glucosidi monoterprenici, flavonoidi, tannini, stilbeni, triterpenoidi, steroidi e fenoli (Li et al., 2021). Diversi studi sono stati inoltre pubblicati sulla composizione degli oli essenziali di taxa del genere *Paeonia*. La tabella 34 riporta la composizione chimica degli oli essenziali, ottenuti mediante idrodistillazione (HD), dei taxa finora studiati.

Tabella 34 - Costituenti principali (>3%) degli oli essenziali dei taxa di *Paeonia* riportati in letteratura, ottenuti mediante idrodistillazione.

	Taxa	Origin, parts	Compounds	Ref.
	<i>P. anomala</i> L.	Siberia, Russia, r	methyl salicylate (88.0), <i>p</i> -hydroxybenzaldehyde (11.0)	Kalinkina, 1993
	<i>P. arietina</i> G. Anderson	Stvas, Turkey, r	methylsalicylate (52.2), <i>cis</i> -myrtanal (16.7), salicylaldehyde (10.0), myrtenal (4.2), hexadecanoic acid (4.0)	Orhan et al., 2010
	<i>P. clusii</i> subsp. <i>clusii</i>	Crete, Greece, r	salicylaldehyde (32.6), paenol (32.6), myrtanal (6.7), benzoic acid (7.7), nopinone (3.1)	Papandreou et al., 2002
	<i>P. daurica</i> Andrews	Mersin, Turkey, r	salicylaldehyde (59.0), hexadecanoic acid (11.4), methyl salicylate (10.1), <i>cis</i> -myrtanal (9.7)	Orhan et al., 2010
P1a	<i>P. daurica</i> Andrews	Mesudiye, f Turkey,	salicylaldehyde(20.7),nonanal (17.1), cyclopentadecanolide (7.7), khusimone (7.5), eugenol (6.8), germacrene D (4.6), <i>n</i> -dodecanol (3.6), <i>E</i> -caryophyllene (3.4)	Tosum et al., 2011

P1b	<i>P. daurica</i> Andrews	Mesudiye, Turkey, l	linalool (31.4), neryl formate (10.0), nerol (4.3), salicylaldehyde (3.4), methyl salicylate (24.7), myrtanal (6.1)	Tosum et al., 2011
P1c	<i>P. daurica</i> Andrews	Mesudiye, st Turkey,	salicylaldehyde (79.5), methyl salicylate (5.1)	Tosum et al., 2011
	<i>P. daurica</i> subsp. <i>macrophylla</i> (Albov) D.Y.Hong	Alborz, Iran, r	thymol acetate (61.1), salicylaldehyde (20.3), β -pinene-oxide (13.3)	Vazirian et al., 2018
	<i>P. daurica</i> subsp. <i>tomentosa</i> (Lomakin) D.Y.Hong	Iran, r	salicylaldehyde (45.5), myrtanal (13.9), 2-hydroxy methyl benzoate (10.1), norinone (7.0), <i>trans</i> -myrtanol (5.5), β -pinene oxide (4.0)	Mahdavi Fikejvar et al., 2019
P2a	<i>P. daurica</i> subsp. <i>tomentosa</i> (Lomakin) D.Y.Hong	Iran, st	decane (17.6), salicylaldehyde (16.0), sclareol (15.1), dodecane (8.4), drimenol (4.8), tricosane (4.1)	Mahdavi Fikejvar et al., 2019
P2b	<i>P. daurica</i> subsp. <i>tomentosa</i> (Lomakin) D.Y.Hong	Iran, l	2-methyl-tricosane (21.1), tetradecanal (13.4), Hexadecanal (9.6), decane(6.7), 4,7-dimethyl benzofurane (3.4), dodecane (3.3),	Mahdavi Fikejvar et al., 2019
P2c	<i>P. daurica</i> subsp. <i>tomentosa</i> (Lomakin)D.Y.Hong	Iran, fr	decane (14.8), tetradecanal (13.4), hexadecanal (10.8), dodecane (6.6), salicylaldehyde (6.0), linalool (5.3), 4,7-dimethyl benzofurane (3.4), aneto (3.4)	Mahdavi Fikejvar et al., 2019
	<i>P. daurica</i> subsp. <i>wittmanniana</i> (Hartwiss ex Lindl.) D.Y.Hong	Rize, Turkey, r	salicylaldehyde (79.8), <i>cis</i> -myrtanal (7.2), hexadecenoic acid (3.3)	Orhan et al., 2010
P3	<i>P. emodi</i> Royle	Himalaya, India, ap	salicylaldehyde (85.5), <i>cis</i> -myrtanal (4.9)	Verma et al., 2015
	<i>P. kesrounensias</i> J. Thiébaud	Hatay, Turkey, r	Hexadecenoic acid (34.1), salicylaldehyde (30.4), nopinone (10.2), α -methyl cinnamaldehyde (3.4), <i>cis</i> -myrtanal (3.3)	Orhan et al., 2010
	<i>P. kesrounensias</i> J. Thiébaud= <i>P. turcica</i> P.H.Davis & Cullen	Antalya, Turkey, r	salicylaldehyde (65.5), hexadecanoic acid (5.6), <i>cis</i> -myrtanal (5.5), nopinone (4.7)	Orhan et al., 2010
	<i>P. lactiflora</i> Pall.	Japan, cultivated, r	benzoic acid (37.2-44.4), alchol (6.6-5.2) paenol (12.3-13.3), benzyl	Miyazawa et al., 1984
	<i>P. mascula</i> (L.) Mill.	Gümüşhane, Turkey, r	salicylaldehyde (94.4)	Orhan et al., 2010
	<i>P. mascula</i> (L.) Mill.	Konya, Turkey, r	salicylaldehyde (76.8), <i>cis</i> -myrtanal (10.3), hexadecenoic acid (4.1)	Orhan et al., 2010
P4	<i>P. mascula</i> (L.) Mill.	Torul-Gümüşhane, Turkey, ap	<i>E</i> -phytol (33.0), hexahydrofarnesyl acetone (13.7), <i>Z</i> -phytol (9.1), geraniol (4.7), <i>p</i> -cymene (3.8), <i>Z</i> - β -damascone (3.6), salicylaldehyde (3.5), geranial (3.3), carvacrol (3.0)	Yayli et al., 2008

	<i>P. mascula</i> subsp. <i>arasicola</i> (Kaynak, Daykin & Yilmaz) subsp. nov.	Afyonkarahisar, Turkey, r	salicylaldehyde (29.1), <i>cis</i> -myrtanal (27.9), methyl salicylate (15.9), nopinone (5.0), myrtenal (3.9), α -methyl cinnamaldehyde (3.6), <i>trans</i> -myrtanal (3.2)	Orhan et al., 2010
	<i>P. mascula</i> subsp. <i>bodurii</i> Özhatay	Çanakkale, Turkey, r	Salicylaldehyde (42.0), methyl salicylate (20.5), hexadecanoic acid (13.1), <i>cis</i> -myrtanal (7.4), α -methyl cinnamaldehyde (4.2)	Orhan et al., 2010
	<i>P. mascula</i> subsp. <i>hellenica</i> Tzanoud.	Eubolia, Greece, r	salicylaldehyde (74.7), methyl salicylate (5.2), myrtenal (4.0)	Papandreou et al., 2002
	<i>P. parnassica</i> Tzanoud.	Mt Greece, Parnassos, r	salicylaldehyde (58.4), methyl salicylate (24.7), myrtenal (6.1)	Papandreou et al., 2002
	<i>P. officinalis</i> L.	Çanakkale, Turkey, r	<i>cis</i> -myrtanal (42.2), methyl salicylate (17.8), salicylaldehyde (14.9), <i>trans</i> -myrtanal (5.1), <i>trans</i> -myrtanal (3.7), nopinone (3.5), myrtenal (3.4), <i>cis</i> -myrtanol (3.4), α -methyl cinnamaldehyde (3.1)	Orhan et al., 2010
	<i>P. peregrina</i> Mill.	Bursa, Turkey, r	<i>cis</i> -myrtanal (45.7), hexadecanoic acid (14.9), salicylaldehyde (14.7), <i>trans</i> -myrtanal (6.6), myrtenal (3.5), methyl salicylate (3.3), α -methyl cinnamaldehyde (3.1)	Orhan et al., 2010
	<i>P. peregrina</i> Mill.	Manisa, Turkey, r	salicylaldehyde (41.0), <i>cis</i> -myrtanal (16.6), salicylate (16.1), hexadecanoic acid (6.3)	Orhan et al., 2010
P5	<i>P. rockii</i> T.Hong & J.J.Li ex D.Y.Hong	China, fl	geraniol (5.1-13.9), tetradecane (6.0-9.9), 7-dodecen-1-ol-acetate (35.2-25.0), dodecane (6.3-7.3), tricosane (6.4-8.1)	Wu et al., 2020
P6a	<i>P. suffruticosa</i> Andrews (ZhaoFen)	China, fl	2-phenylethanol (38.2), 2,7-dimethyl-2,6-octadi-4-ol (13.4), <i>E,E</i> -10,12-hexadeca-dien-1-ol (10.8), 3,7-dimethyl-6-octen-1-ol (7.8)	Yin et al., 2012
P6b	<i>P. suffruticosa</i> Andrews (RouFu- rong)	China, fl	2-phenylethanol (26.2), 2-hydroxy-4,4,6, 6-tetramethyl- 2-cyclohexen-1-one (21.3), translinaloloxide (5.6), tetrahydro-2, 2-dimethyl-5-(1-methylpropenyl) furan (3.9), eugenol (3.7), 2,7-dimethyl-2,6-octadi-4-ol (3.6)	Yin et al., 2012
	<i>P. suffruticosa</i> Andrews	Japan, cultivated, r	paenol (93.1-97.8)	Miyazawa et al., 1983

P7a P7b P7c	<i>P. Xsuffruticosa</i> Andrews 11 cultivars	China, cultivated, fl	Citronellol (25.8-0), 6,9-heptadecadiene (15.5-0), tricosane (14.3-4.8), nonadecane (13.3-1.5), pentadecane (13.2-1.9), geraniol (13.0-0), heptadecane (10.1-0.9), pentacosane (7.9-2.6), nonanal (7.2-0), heicosane (5.5-0.8), cis-3-hexen-1-ol (4.2-1.7), nerol (4.2-0)	Lei et al., 2022
	<i>P. tenuifolia</i> L.	Edirne, Turkey, r	cis-myrtanal (59.7), methylsalicylate (10.6), hexadecenoic acid (8.4), trans-myrtanal (6.9), salicylaldehyde (6.4)	Orhan et al., 2010
P8a	<i>P. lactiflora</i>	fl, before sunrise	pentacosane (21.1), octacosane (10.5), tricosane (9.3), palmitic acid (9.1), linoleic acid (8.4), tetracosane (6.7), 3-dodecyl-2,5-furandione (4.1), heneicosane (3.6), farnesyl acetone (3.5), hexacosane (3.2)	Hailiang, 2017
P8b		fl, after sunrise	pentacosane (22.5), palmitic acid (11.8), octacosane (10.3), tricosane (8.3), hexahydrofarnesyl acetone (8.8), farnesyl acetone (7.4), tetracosane (6.1), hexacosane (4.0), heneicosane (3.9), β -4,8,13-duvatriene-1,3-diol (3.4)	Hailiang, 2017
	<i>Paeonia officinalis</i> «Alba plena»	r	methylsalicylate, myrthanol, myrthanal	Sakhatskaya et al., 2013
		fl	palmitic acid, pentacosane, tricosane	Sakhatskaya et al., 2013
	<i>Paeonia officinalis</i> «Rosea plena»	r	salicylic aldehyde, capronic acid, methylsalicylate	Sakhatskaya et al., 2013
		fl	pentacosane, tricosane, hexahydrofarnesylacetone	Sakhatskaya et al., 2013

HD = hydrodistillation; ap = aerial parts; r = roots; fl = flowers; st = stems; lv = leaves; fr = fruits

P. mascula è una specie originaria di Albania, Bulgaria, Cipro, Isole dell'Egeo orientale, Francia, Grecia, Iran, Iraq, Italia, Libano-Siria, Palestina, Sicilia, Spagna e Turchia.

Le radici e i fiori di *P. mascula* sono utilizzati per il trattamento di ulcere, tosse ed epilessia (Özhatay et al., 1997), per la guarigione e pulizia delle ferite, grazie alle sue proprietà antisettiche e come farmaco antispasmodico (Papandreou et al., 2002; Papandreou et al., 2002b). Questa specie appartiene alla sezione *Paeonia*, in cui tutti gli individui sono geofite rizomatose erbacee perenni, con fusto tuberoso e radici carnose che fungono da riserva durante il periodo di quiescenza. La parte aerea muore ciclicamente a fine estate per poi

rigenerarsi verso la fine dell'inverno. Il fiore, generalmente unico, è spirociclico, dialisepalo e dialipetalo, ermafrodita, con numerosi stami e diversi carpelli liberi, disposti su un disco carnoso.

I caratteri morfologici delle peonie mostrano un'ampia variabilità, che ha portato alla descrizione di numerose entità tassonomiche non ben definite e difficili da distinguere (Passalacqua & Bernardo, 2004). Secondo POWO (2025), sono attualmente accettate a livello mondiale quattro sottospecie: *Paeonia mascula* subsp. *mascula*; *Paeonia mascula* subsp. *bodurii* Özhatay (endemica della Turchia); *Paeonia mascula* subsp. *hellenica* Tzanoud. (endemica della Grecia); *Paeonia mascula* subsp. *russoi* (Biv.) Cullen & Heywood (presente in Italia e in Sicilia). Per quanto riguarda le specie italiane, un quadro tassonomico aggiornato è fornito nella monografia di Passalacqua & Bernardo (2004). Secondo quest'opera, e anche secondo Pignatti (2017) e Bartolucci et al., (2018), in Italia sono presenti quattro specie di *Paeonia*: *Paeonia peregrina* Mill.; *Paeonia morisii* Cesca, Bernardo & N.G. Passal.; *Paeonia officinalis*; *Paeonia mascula*. Relativamente a *P. mascula*, Passalacqua & Bernardo, (2004); Bartolucci et al., (2018) concordano nel riconoscere due sottospecie: *P. mascula* subsp. *mascula* e *P. mascula* subsp. *russoi* (Biv.) Cullen & Heywood; mentre Pignatti (2017) distingue, invece, due varietà: *Paeonia mascula* var. *mascula* e *Paeonia mascula* var. *russii* (Biv.) N.G. Passal. et Bernardo. In questo studio è stata adottata la nomenclatura proposta da Passalacqua & Bernardo (2004); Bartolucci et al., (2018); POWO (2025).

***Paeonia mascula* subsp. *russoi* (Biv.) Cullen & Heywood**



Figura 59 - *Paeonia mascula* subsp. *russoi* a fiori rosa (Piano Torre, Isnello) e *P. mascula* subsp. *russoi* a fiori bianchi (Contrada Volpignano, Collesano).

P. mascula subsp. *russoi* (sinonimi: *Paeonia russoi* Biv.; *Paeonia officinalis* var. *russoi* (Biv.) Fiori; *Paeonia corallina* subsp. *russoi* (Biv.) Nyman; *Paeonia flavescens* C. Presl) è una pianta erbacea perenne alta 50–80 cm, con fusti eretti, ramificati, striati e spesso arrossati. Le foglie, in numero da 4 a 7, sono biternate; quelle inferiori presentano (9–13–18) segmenti principali ovato-ellittici, interi o biforcuti, sparsamente pubescenti anche nella pagina inferiore e lanosi sul rachide. La pagina superiore è verde, quella inferiore glabra e irsuta. I fiori, del diametro di 8–12 cm, hanno sepali ellittici lunghi 2–3 cm. I petali, che possono essere bianchi con venature porporine o completamente rossi, sono spatolati-tondeggianti (2,5–4 × 4–5 cm). I frutti sono follicoli tomentosi con una lanuggine bianca e setosa, lunghi 20–25 mm e larghi 25–35 mm, arrotondati all’apice e arcuati verso l’esterno (Pignatti, 2017).

In Sicilia, la specie si rinviene soprattutto all’interno di boschi decidui e sempreverdi tra i 500 e 1900 m s.l.m., all’interno delle associazioni vegetazionali *Oleo sylvestris–Quercetum virgilianae* Brullo 1984 e *Aceri campestris–Quercetum ilicis* Brullo 1984.

In questo lavoro, è stata indagata la composizione dell’olio essenziale di due popolazioni differenti di *P. mascula* subsp. *russoi*, a fiori bianchi e fiori rosa, raccolte in Sicilia. Le parti aeree fiorite delle due differenti popolazioni, a fiori rosa (**PMRP**) e a fiori bianchi (**PMRW**), sono state raccolte all’interno del Parco Regionale delle Madonie, in provincia di Palermo, Sicilia, Italia. Sebbene entrambe le popolazioni vegetassero su suolo calcareo, le analisi pedologiche condotte nei due siti hanno evidenziato valori di pH differenti: rispettivamente 7,4 per **PMRP** e 8,3 per **PMRW** (Tabella 35).

Tabella 35 - Analisi del suolo di due stazioni differenti di *Paeonia mascula* subsp. *russoi* raccolte in Sicilia.

	u.m.	Piano Torre	Volpignano
pH	-	7.4	8.3
E.C.	μS cm ⁻¹	577.3	359.7
Total carbonates	%	2.0	6.0

Tali differenze sono attribuibili al diverso grado di lisciviazione cui è stato sottoposto il substrato nel tempo e al differente spessore del suolo. Probabilmente, la diversa colorazione dei fiori delle due popolazioni (rosa e bianca, rispettivamente) può essere ricondotta proprio ai differenti valori di pH. Infatti, nei fiori di peonia è presente una antocianidina O-metilata derivata dalla cianidina, la peonidina, che conferisce sfumature rosso-violacee a fiori come le rose, nonché alle peonie, da cui prende il nome. La peonidina, come la maggior parte delle antocianidine, è sensibile al pH e tende a virare dal rosso al blu all’aumentare del pH.

Le antocianidine sono cromofori altamente coniugati; quando il pH cambia, si modifica l'estensione della coniugazione dei doppi legami, alterando la lunghezza d'onda della luce assorbita dalla molecola. È noto che le antocianidine assumano una colorazione più rossa a pH bassi, mentre a pH 8,0 o superiori tendano a diventare incolori (Khoo et al., 2017).

Analisi EOs *Paeonia mascula* subsp. *russoi* a fiori bianchi e rosa

L'idrodistillazione delle parti aeree di *P. mascula* subsp. *russoi* a fiori rosa (**PMRP**) ha prodotto un olio essenziale di colore giallo pallido. In totale sono stati identificati 34 composti, rappresentanti il 95,94% dei componenti totali, elencati nella tabella 36 secondo i loro indici di ritenzione lineare su colonna DB-5 MS e classificati in cinque classi sulla base della struttura chimica.

Tabella 36 - Composizione (%) degli oli essenziali di *Paeonia mascula* subsp. *russoi*, raccolti in Sicilia.

No.	Compounds ^a	KI ^b	KI ^c	PMRP ^d (%)	PMRW ^e (%)
				P9a	P9b
1	2-Hexenal	855	857	10.17	1.41
2	Heptanal	901	903	2.71	0.23
3	α -Pinene	935	935	0.65	0.13
4	Camphene	952	953	0.42	-
5	2-Pentylfuran	990	996	0.70	-
6	<i>p</i> -Cymene	1019	1022	-	0.13
7	Limonene	1029	1029	0.61	0.21
8	Salicylaldehyde	1041	1045	34.31	12.21
9	3,4-Dimethylstyrene	1090	1099	-	0.18
10	Linalol	1098	1099	1.54	1.64
11	Nonanal	1101	1102	16.95	4.92
12	Nopinone	1136	1138	1.63	1.76
13	Myrtanal	1185	1188	4.84	14.14
14	1,3,4-Trimethyl-3-cyclohexenyl-1-carboxaldehyde	1194	-	1.73	2.93
15	4,7-Dimethylbenzofuran	1218	1220	2.36	0.70
16	<i>trans</i> -Chrysantenyl acetate	1231	1235	0.95	0.37
17	<i>cis</i> -myrtanol	1245	1252	2.03	4.89
18	<i>trans</i> -myrtanol	1255	1258	0.55	1.32
19	Perillol	1292	1295	0.94	0.73
20	Eugenol	1345	1348	0.29	14.02
21	Dodecanal	1404	1412	0.56	-
22	Caryophyllene	1415	1420	1.04	0.48
23	Geranyl acetone	1442	1448	0.22	0.41
24	γ -Muurolene	1476	1477	-	4.86
25	α -Himachalene	1495	1500	-	0.37
26	Tridecanal	1503	1518	0.21	-
27	Lauryl acetate	1597	1606	0.41	-
28	τ -Cadinol	1630	1640	-	0.70
30	Myristyl acetate	1796	1797	1.67	-
31	Hexadecanal	1805	1807	1.80	-
32	Hexahydrofarnesyl acetone	1838	1846	0.28	1.99
33	Nonadecane	1887	1900	0.21	0.65
34	Heptadecanal	1905	1920	1.00	-
35	Farnesyl acetone	1914	1927	-	1.01
36	Palmitic acid	1958	1962	0.83	1.57

37	Octadecanal	2007	2018	1.33	1.31
38	Phytol	2097	2105	-	12.77
39	Tricosane	2292	2300	0.66	1.33
40	Pentacosane	2495	2500	1.09	2.31
41	Heptacosane	2693	2700	1.25	1.66
Monoterpene Hydrocarbons				1.68	0.34
Oxygenated Monoterpenes				11.36	37.52
Sesquiterpene Hydrocarbons				1.04	6.41
Oxygenated Diterpenes				-	12.77
Aldehydes				70.77	23.01
Other				11.09	13.29
Total			95.94	93.34	

^a Components listed in order of elution on an DB-5MS column; ^b Kovats indices on a DB-5MS apolar column; ^c Kovats indices based on literature (<https://webbook.nist.gov/>); ^d **PMRP** for *Paeonia mascula* subsp. *russoi* with pink flowers; ^e **PMRW** for *Paeonia mascula* subsp. *russoi* with white flowers.

Le aldeidi (70,77%) costituiscono la classe principale, con salicilaldeide (34,31%), nonanale (16,95%) e 2-esenale (10,17%) come componenti principali.

I monoterpeni ossigenati sono presenti in quantità inferiore (11,36%), con il mirtenale (4,84%) come principale metabolita della classe. Idrocarburi monoterpenici e sesquiterpenici sono presenti in quantità molto ridotte (rispettivamente 1,68% e 1,04%). Invece, nella popolazione a fiori bianchi (**PMRW**) sono stati identificati complessivamente trentatré composti, rappresentanti il 93,34% del totale, elencati nella tabella 36 e classificati in sei classi sulla base della struttura chimica.

In questo olio, i monoterpeni ossigenati (37,52%) costituiscono la classe principale, con mirtenale (14,14%), presente in quantità minore in **PMRP** (4,48%), ed eugenolo (14,02%) come principali costituenti della classe e dell'olio essenziale. Le aldeidi (23,01%) risultano meno rappresentate rispetto a **PMRP**, con salicilaldeide (12,21%) e nonanale (4,92%) come principali componenti. Di particolare rilievo è la presenza di fitolo (12,77%), unico metabolita della classe dei diterpeni ossigenati, completamente assente in **PMRP**.

Confronto con altre specie presenti in letteratura

Tra gli oli essenziali ottenuti dalle parti aeree di altri taxa di *Paeonia* (Tabella 34), in accordo con i nostri risultati, la presenza di salicilaldeide è stata osservata in *P. daurica* Andrews (Tosun et al., 2011), *P. emodi* Royle (Verma et al., 2015), *P. daurica* subsp. *tomentosa* (Lomakin) D.Y. Hong (Mahdavi Fikejvar et al., 2019) e *P. mascula* (L.) Mill. (Yayli et al., 2008). Inoltre, tale metabolita è risultato uno dei principali costituenti degli oli essenziali ottenuti dalle radici di diversi taxa, tra cui: *P. arietina* G. Anderson, *P. daurica* Andrews, *P. daurica* subsp. *wittmanniana* (Hartwiss ex Lindl.) D.Y. Hong, *P. kesrounensis* J. Thiébaud, *P. officinalis* L., *P. peregrina* Mill., *P. tenuifolia* L., *P. mascula* (L.) Mill., *P. mascula* subsp.

bodurii Özhatay, *P. mascula* subsp. *hellenica* Tzanoud. (Orhan et al., 2010), *P. clusii* subsp. *clusii*, *P. parnassica* Tzanoud. (Papandreou et al., 2002), *P. daurica* subsp. *macrophylla* (Albov) D.Y. Hong (Vazirian et al., 2018) e *P. daurica* subsp. *tomentosa* (Lomakin) D.Y. Hong (Mahdavi Fikejvar et al., 2019). La salicilaldeide è una molecola di notevole importanza, utilizzata nell'industria profumiera come materiale di partenza per la sintesi della cumarina ed è anche impiegata come agente antimicrobico, proprietà che può giustificare gli usi etnofarmacologici dei taxa di *Paeonia*. Inoltre, è un importante intermedio nella produzione di erbicidi e pesticidi (Verma et al., 2015). Il mirtenale, principale costituente di **PMRW**, è stato anch'esso identificato tra i componenti principali degli oli essenziali, sia delle parti aeree che delle radici di diverse altre specie di *Paeonia* (Tabella 34), mentre nonanale ed eugenolo sono stati rilevati solo in *P. daurica* Andrews e *P. suffruticosa* Andrews (Tosun et al., 2011; Yin et al., 2012; Lei et al., 2022). La presenza di fitolo, abbondante in **PMRW**, è stata precedentemente segnalata solo in una popolazione turca di *P. mascula* (L.) Mill. (Yayli et al., 2008). Pertanto, la presenza di salicilaldeide o dei suoi derivati e di mirtenale potrebbe assumere significato chemiotassonomico per i taxa del genere *Paeonia*.

Analisi PCA e HCA della composizione dell'olio essenziale di *Paeonia*

Le analisi PCA (Figura 60) e HCA (Figura 61) hanno evidenziato una chiara suddivisione dei campioni in gruppi coerenti.

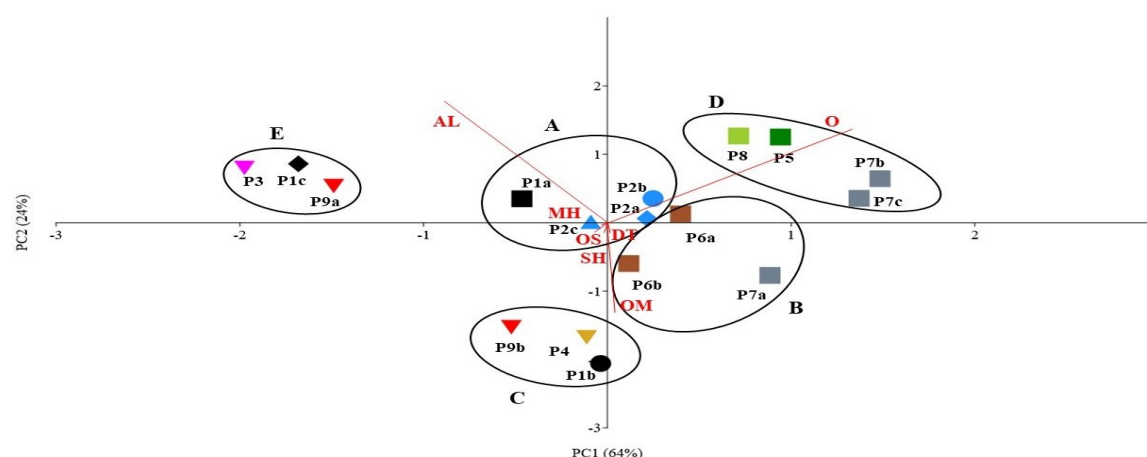


Figura 60 - Analisi delle componenti principali (PCA) della composizione dell'olio essenziale di diverse specie appartenenti al genere *Paeonia*, basata sulle principali classi di composti. Le prime due componenti principali rappresentano il sistema con l'88% della variabilità cumulativa. I simboli rappresentano la parte vegetativa: triangolo rovesciato = parte aerea, quadrato = fiori, triangolo = frutti, punto = foglie, rombo = fusti. I colori rappresentano la diversa classificazione botanica delle piante.

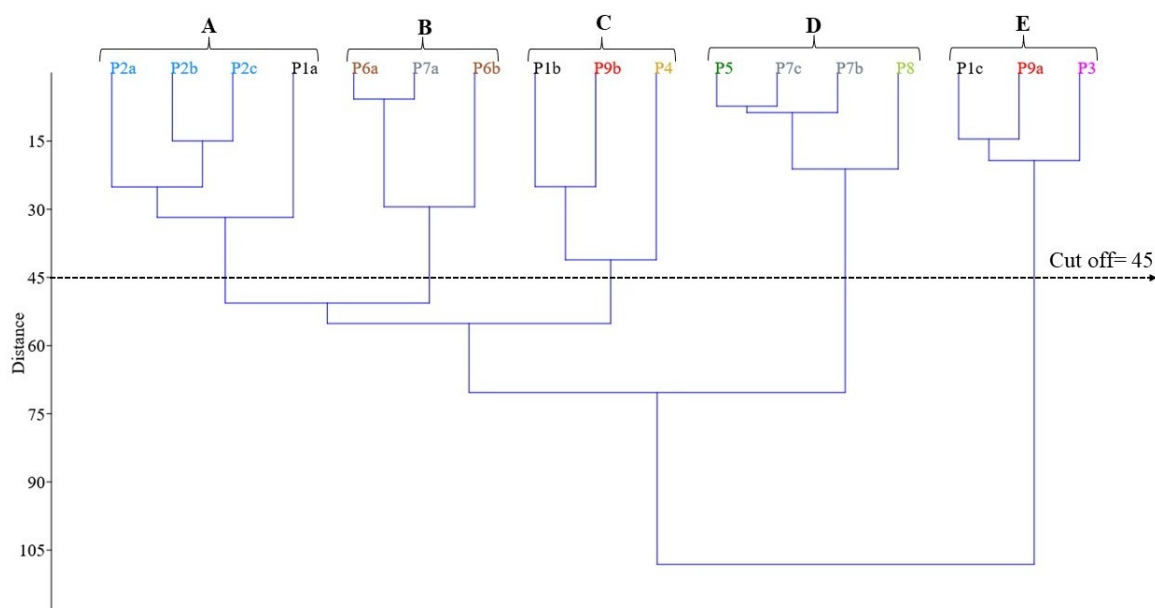


Figura 61 - Dendrogramma ottenuto tramite HCA basata sulle distanze euclidee tra i gruppi **A**, **B**, **C**, **D** ed **E**.
La linea nera tratteggiata corrisponde al valore di cut-off = 45.

Le analisi sono state condotte considerando le classi di composti con contributo significativo, secondo il grafico ottenuto dall'analisi delle componenti principali (PCA), per le seguenti classi: idrocarburi monoterpici (MH), monoterpini ossigenati (OM), idrocarburi sesquiterpici (SH), sesquiterpini ossigenati (OS), diterpini (DT), aldeidi (AL) e altri composti (O).

Per quanto riguarda gli oli essenziali di *Paeonia*, come mostrato nel grafico (Figura 60), tutte le variabili hanno influenzato PC1 e PC2. In particolare, PC1 è risultata principalmente rappresentata da O, OM e DT con punteggio positivo, e da OM, O, SH e OS con punteggio negativo; mentre PC2 è risultata dominata da AL e O in senso positivo e dalle restanti classi in senso negativo.

L'analisi HCA, basata sulla distanza euclidea tra i gruppi, ha identificato cinque cluster (da **A** ad **E**, figura 61), individuati in base ai rispettivi chemotipi dell'olio essenziale, con un livello di similarità ≤ 45 . Il cluster **A** comprende i campioni P1a, P2a, P2b, P2c. In questi campioni le classi O e AL risultano prevalenti, con valori compresi tra il 20,9% e il 52,2% della composizione totale. Tre dei quattro campioni (P2a, P2b, P3c) rappresentano differenti parti vegetative appartenenti alla stessa specie.

Tale raggruppamento suggerisce che le differenze tra le diverse parti vegetative siano poco marcate e che esse presentino quindi una composizione simile degli oli essenziali.

Il cluster **B**, che include i campioni P6a, P6b e P7a, mostra una composizione caratterizzata da elevate percentuali di O (47,5–60,5%) e OM con valori tra 31,2% e 46,3%.

La formazione di questo cluster può essere giustificata dalla natura dei campioni: si tratta, in tutti i casi, di fiori.

Anche un altro cluster, il cluster **D**, è costituito esclusivamente da campioni di fiori, ma si differenzia leggermente dal precedente per essere caratterizzato da un contenuto molto elevato di O (75,7–87,1%) e da valori medi o medio-bassi di OM. Questo gruppo comprende i campioni P5, P7b, P7c e P8.

Sebbene l'analisi statistica confermi l'esistenza di questi due cluster distinti, in entrambi i casi la classificazione è essenzialmente attribuibile alla prevalenza delle stesse due classi, O e OM. La somiglianza tra i due gruppi, pertanto, non sorprende, considerato che, come già osservato, entrambi sono costituiti da campioni fiorali.

I campioni del cluster **C** (P1b, P4, P9b) sono caratterizzati da un elevato contenuto di OM (20,1–43,5%) e da livelli medi di O (13,3–18,2%). Infine, il cluster **E**, rappresentato dai campioni P1c, P3 e P9a, si distingue nettamente da tutti gli altri per l'elevatissimo contenuto di AL (70,8–85,5%). Questo gruppo comprende due campioni di parti aeree (P3 e P9a) e un campione di fusto (P1c); si può dunque ipotizzare che l'elevata percentuale di aldeidi nei primi due campioni sia in parte attribuibile alla presenza di tessuti caulinari.

Conclusioni e prospettive future

In conclusione, per la prima volta, sono state condotte analisi compositive semiquantitative su campioni di olio essenziale ottenuti da due diverse popolazioni spontanee di *P. mascula* subsp. *russoi* presenti in Sicilia, mediante analisi GC–MS. L'indagine ha evidenziato come l'olio essenziale della popolazione a fiori rosa (**PMRP**) sia particolarmente ricco in aldeidi, mentre quello della popolazione a fiori bianchi (**PMRW**) ha mostrato un profilo compositivo più complesso. Inoltre, lo studio di questi oli essenziali, ha permesso un'attenta revisione della letteratura scientifica dalla quale, è emerso, che la salicilaldeide e il mirtenale, rispettivamente i principali costituenti di **PMRP** e **PMRW**, sono metaboliti comuni nelle specie del genere *Paeonia*, presenti sia nelle parti aeree che nelle radici e pertanto, potrebbero essere considerati marcatori chemiotassonomici del genere.

3.1.7. RUTACEAE

3.1.7.1. *Citrus* L.

All'interno del genere *Citrus*, sono presenti alcune delle colture frutticole più importanti a livello mondiale, con una produzione annua che supera 100 milioni di tonnellate (Moulehi

et al., 2012). I frutti dei *Citrus*, sono largamente consumati in tutto il mondo, sia freschi sia sottoforma di bevande e succhi, contengono differenti tipi di composti fitochimici, come carotenoidi e flavonoidi e costituiscono un'eccellente fonte di vitamina C, un potente antiossidante naturale. Inoltre, sono una buona fonte di fibre alimentari che contribuiscono al miglioramento della salute umana, riducendo il rischio di diverse patologie cronico-degenerative (Liu et al., 2012; Bentahar et al., 2020).

Tra i principali paesi produttori si annoverano l'Italia, in particolare la Sicilia, alcuni Stati membri degli USA e diversi paesi del Sud-est asiatico.

A livello fitochimico, gli oli essenziali (EOs) del genere *Citrus* sono caratterizzati da un'elevata presenza di limonene, un monoterpene idrocarburico, accompagnato da piccole quantità di altri composti come β -mircene, linalolo e α -terpineolo (Radan et al., 2018).

La particolare abbondanza di questo composto ha permesso lo svolgimento di numerosi studi, sia in vitro che in vivo. Le proprietà biologiche degli EOs di *Citrus*, ottenuti da differenti parti della pianta (frutti, semi, foglie, fiori), così come da sottoprodotti quali flavedo e albedo, sono state oggetto di indagini scientifiche.

Sono state descritte attività antiossidanti (Bonesi et al., 2018; Badalamenti et al., 2022), antidiabetiche (Maksoud et al., 2021), antimicrobiche (Hsouna et al., 2013), antiobesità (Dosoky & Setzer, 2018), antinfiammatorie (Moraes et al., 2009), citotossiche (Narang & Jiraungkoorskul, 2016) e ansiolitiche (De Moraes Pultrini et al., 2006). La particolare ricchezza in composti naturali benefici rende questa specie utile per il trattamento di diverse patologie a carico dell'apparato cardiovascolare, epatico, intestinale e per contrastare l'obesità (Moraes et al., 2009; Fugh-Berman & Myers, 2004). I sottoprodotti, costituiti principalmente dalle bucce ottenute dall'industria agroalimentare, rivestono un importante interesse socioeconomico per le loro proprietà bioattive, vengono impiegati, infatti, nella formulazione di prodotti per uso sanitario e zootecnico (González-Molina et al., 2010).

Numerosi studi hanno evidenziato che dal riciclo di questi scarti è possibile ottenere composti biologicamente attivi come flavoni, flavonoli, calconi, terpeni, vitamine e limonoidi (Bonesi et al., 2018; Russo et al., 2021; Nieto et al., 2021). Degna di nota è, infine, l'ampia diffusione degli oli essenziali, utilizzati sia nella produzione di profumi (cosmesi) sia in ambito nutraceutico (Carson & Hammer, 2011).

Gli EOs estratti principalmente dal flavedo di questi agrumi sono largamente impiegati come aromatizzanti e riconosciuti dalla Food and Drug Administration (FDA) come additivi alimentari, soprattutto grazie alle eccellenti proprietà antimicrobiche (Settanni et al., 2012).

***Citrus reticulata* Blanco**

Il mandarino (*C. reticulata*), originario della Cina e dell'Asia sud-orientale, è uno dei taxa fondamentali del genere *Citrus*, insieme a pomelo (*C. maxima* (Burm.) Merr.), cedro (*C. medica* L.) e una specie selvatica di *Papeda* (*C. micrantha* Wester, sinonimo *C. hystrix* DC.). Questa classificazione si basa su polimorfismi biochimici, indagini cariotipiche e in particolare su marcatori molecolari e sequenziamento del genoma (Khan 2007; Badalamenti et al., 2022). Tutti i frutti coltivati appartenenti al genere *Citrus* derivano da queste specie originarie. Studi recenti basati su marcatori molecolari e sulla genomica, hanno rivelato che diversi mandarini moderni non sono puri *C. reticulata*, ma presentano introgressioni genomiche da *C. maxima* (Wu et al., 2014; Garcia-Lor et al., 2015).

Secondo Webber (1967), la prima comparsa del mandarino in Europa risale al 1805, con l'introduzione in Inghilterra di due cultivar provenienti da Canton (Cina).

In Italia, le coltivazioni di agrumi sono maggiormente concentrate in Sicilia, dove la produzione annua si attesta intorno a quattro milioni di tonnellate, comprendenti principalmente arance, limoni, mandarini e pompelmi.

La coltura degli agrumi rappresenta, infatti, una componente essenziale dell'economia siciliana. In particolare, la produzione di mandarini nel 2023 è stata di circa 60.000 tonnellate (Ciriminna et al., 2024). Come riportato da Lo Piccolo (2024), il mandarino fu introdotto a Palermo nel 1810, quando Luigi Filippo d'Orléans inviò due piante a Ferdinando di Borbone. Negli anni successivi fu coltivato presso la "Real Tenuta della Favorita" e nel 1817, il botanico Giovanni Gussone, introdusse dieci piantine acquistate a Malta nel giardino sperimentale e di acclimatazione di Boccadifalco.

Il mandarino giunse all'Orto Botanico di Palermo probabilmente intorno al 1820, diffondendosi successivamente nelle campagne circostanti, in particolare, nella zona della "Conca d'Oro" (Lo Piccolo, 2024).

Tra le molteplici attività biologiche studiate finora per gli oli essenziali di *C. reticulata*, di grande interesse, risultano sia l'attività antibatterica, sia l'attività allelopatica. Quest'ultima, in particolare, è già stata dimostrata in precedenti studi, risultando efficace contro la germinazione dei semi e la crescita delle plantule di *Helianthus annuus*, *Portulaca oleracea*, *Lupinus albus* e *Malva parviflora*, con inibizione completa della germinazione e dello sviluppo delle plantule di *H. annuus* e *M. parviflora* a tutte le concentrazioni testate (El Sawi et al., 2019). Anche gli oli essenziali ottenuti da specie appartenenti ad altre famiglie botaniche, ma ricchi in limonene, come ad esempio, dalle parti aeree fiorite di *Dracocephalum kotschy* Boiss., è stato dimostrato che esercitano un effetto inibitorio sulla

germinazione dei semi e sulla crescita delle plantule di *Amaranthus retroflexus* L. e *Chenopodium album* L. (Jalaei et al., 2015). Infine, gli oli essenziali di *Xanthium sibiricum* Patr. ex Widder e due dei suoi costituenti, incluso il limonene, hanno mostrato attività allelopatica sulla germinazione di *Amaranthus retroflexus* L. e *Poa annua* L., con un'elevata attività inibitoria sulla crescita delle plantule e sull'allungamento radicale in entrambe le specie (Tang et al., 2019). La coesistenza di diverse attività biologiche (allelopatiche e antibatteriche) è una caratteristica condivisa da molte sostanze di origine vegetale (Vaughn, 1995; Basile et al., 2011). Gli oli essenziali di *Setaria italica* (L.) P.Beauv. e i flavonoidi di *Castanea sativa* Mill., ad esempio, sono risultati capaci di inibire sia la crescita batterica sia quella delle radici di *Raphanus sativus* L.; inoltre, flavonoidi estratti da muschi hanno inibito la germinazione delle spore e la crescita del protonema in *Tortula muralis* Hedw., nonché la germinazione dei semi e la crescita dell'epicotile in *R. sativus* (Basile et al., 2000).

Così come avviene per i semi, anche le spore possono mostrare una ridotta germinazione sotto l'influenza di diversi oli essenziali del genere *Citrus* e del limonene, specialmente se il composto interferisce direttamente con i processi fisiologici implicati nell'attivazione della spora. In tale contesto, sono stati sottoposti ad analisi chimica mediante GC e GC-MS, e testati per la loro attività antibatterica e allelopatica, gli oli essenziali di cinque cultivar siciliane di *C. reticulata* coltivate all'interno dell'Orto Botanico di Palermo (Figura 49).

***Citrus reticulata* 'Avana', *C. reticulata* 'Tardivo di Ciaculli', *C. reticulata* 'Bombajensis', *C. reticulata* 'Aurantifolia', *C. reticulata* 'Padre Bernardino'.**



Figura 62 - Le cinque cultivar di *C. reticulata* raccolte all'Orto Botanico di Palermo: 'Avana' (C1), 'Tardivo di Ciaculli' (C2), 'Bombajensis' (C3), 'Aurantifolia' (C4) e 'Padre Bernardino' (C5).

- *C. reticulata* ‘Avana’ (C1) caratterizzato da frutti di medie dimensioni, globosi e leggermente appiattiti, con epicarpo liscio e sottile. L’endocarpo è dolce, succoso, costituito da spicchi arancioni facilmente separabili, contenenti pochi semi. Le foglie sono ovate con picciolo corto. La maturazione avviene tra metà novembre e gennaio.
- *C. reticulata* ‘Tardivo di Ciaculli’ (C2) presenta frutti leggermente più piccoli rispetto alla cultivar ‘Avana’, da cui deriva per mutazione gemmaria. Deve il suo nome a Ciaculli, località situata nella celebre Conca d’Oro di Palermo. Il frutto ha forma globosa, leggermente appiattita, con epicarpo liscio, sottile e di colore arancio. La polpa è succosa e molto dolce, formata da spicchi facilmente separabili e con pochi semi. La maturazione avviene tra metà febbraio e marzo.
- *C. reticulata* ‘Bombajensis’ (C3) caratterizzato da frutti di medie dimensioni, leggermente appiattiti e depressi nella parte distale, con epicarpo irregolare, di medio spessore e color arancio-rossastro. Il mesocarpo è ben rappresentato e la polpa, dolce e succosa, è costituita da spicchi separabili contenenti pochi semi. Le foglie sono ovato-oblunghe, con picciolo lievemente alato. La maturazione avviene tra metà gennaio e febbraio.
- *C. reticulata* ‘Aurantifolia’ (C4) presenta frutti di medie dimensioni, tendenti alla forma globosa, con epicarpo leggermente rugoso, di colore arancio intenso e polpa dolce composta da spicchi facilmente separabili. Le foglie sono ovato-oblunghe, più larghe rispetto alle cultivar precedenti e simili, per forma, larghezza e lunghezza, a quelle dell’arancio. La maturazione avviene tra dicembre e gennaio.
- *C. reticulata* ‘Padre Bernardino’ (C5) caratterizzato da frutti medio-piccoli, leggermente appiattiti, con epicarpo liscio, sottile e di colore arancio tenue. La polpa è succosa e leggermente acidula, costituita da spicchi facilmente separabili con numerosi semi. Le foglie sono ellittiche, con picciolo corto. La maturazione avviene tra gennaio e febbraio.

Analisi EOs *Citrus reticulata* ‘Avana’ (C1), ‘Tardivo di Ciaculli’ (C2), ‘Bombajensis’ (C3), ‘Aurantifolia’ (C4) e ‘Padre Bernardino’ (C5).

Gli oli essenziali (EOs) ottenuti mediante idrodistillazione dai flavedi delle diverse cultivar siciliane di *C. reticulata* (C1–C5) presentano tutti oli di colore giallo.

In totale, sono stati identificati trentasei metaboliti tramite analisi GC e GC-MS; questi sono elencati nella tabella 37 in base agli indici di ritenzione lineare calcolati sulla colonna apolare

DB-5MS e classificati in cinque classi: monoterpeni idrocarburici, monoterpeni ossigenati, sesquiterpeni idrocarburici, sesquiterpeni ossigenati e altri composti.

Tabella 37 - Composizione chimica degli oli essenziali estratti dal flavedo di cinque cultivar siciliane di *C. reticulata*, raccolte presso l'Orto Botanico di Palermo.

NO.	Components ^a	LRI ^b	LRI ^c	Area (%) ^d				
				C1	C2	C3	C4	C5
1	Hexanal	803	798	-	-	-	t	-
2	3-Hexen-1-ol	861	857	-	-	t	t	-
3	Nonane	902	900	-	-	-	t	-
4	α -Pinene	936	938	3.12 $\pm$ 0.13	3.35 $\pm$ 0.15	1.46 $\pm$ 0.04	1.65 $\pm$ 0.05	3.69 $\pm$ 0.11
5	β -Pinene	978	980	1.83 $\pm$ 0.06	1.71 $\pm$ 0.05	0.79 $\pm$ 0.02	0.81 $\pm$ 0.03	2.02 $\pm$ 0.08
6	β -Myrcene	1003	1005	2.21 $\pm$ 0.08	2.09 $\pm$ 0.07	2.57 $\pm$ 0.08	2.62 $\pm$ 0.07	2.08 $\pm$ 0.06
7	Limonene	1067	1063	72.89 $\pm$ 3.06	70.74 $\pm$ 2.91	86.80 $\pm$ 3.38	82.22 $\pm$ 3.19	71.32 $\pm$ 2.94
8	γ -Terpinene	1083	1081	17.75 $\pm$ 0.57	18.26 $\pm$ 0.58	5.87 $\pm$ 0.24	8.99 $\pm$ 0.29	17.80 $\pm$ 0.64
9	Terpinolene	1095	1089	0.98 $\pm$ 0.04	0.89 $\pm$ 0.04	0.29 $\pm$ 0.01	0.40 $\pm$ 0.02	1.00 $\pm$ 0.03
10	β -Linalool	1109	1103	t	0.23 $\pm$ 0.00	1.11 $\pm$ 0.04	0.38 $\pm$ 0.01	t
11	Nonanal	1112	1008	-	t	t	t	-
12	Camphor	1147	1145	-	-	t	-	t
13	β -Citronellal	1158	1154	-	t	t	t	t
14	Terpinen-4-ol	1181	1183	0.22 $\pm$ 0.01	0.20 $\pm$ 0.00	t	t	0.25 $\pm$ 0.01
15	<i>p</i> -Cymene-8-ol	1188	1189	-	-	-	t	-
16	α -Terpinol	1196	1192	0.38 $\pm$ 0.01	0.43 $\pm$ 0.02	t	t	0.52 $\pm$ 0.02
17	Decanal	1209	1210	t	0.11 $\pm$ 0.00	t	t	t
18	Octyl acetate	1216	1215	-	-	-	t	-
19	Thymol methyl ether	1231	1228	-	-	t	-	-
20	2-Decenal	1265	1267	-	-	t	-	-
21	Perillal	1272	1271	-	t	t	t	-
22	1-Decanol	1277	1275	-	-	-	-	t
23	<i>p</i> -Mentha-1(7), 8(10)-dien-9-ol	1289	1287	-	t	-	-	-
24	Thymol	1293	1292	t	t	t	-	t
25	Undecanal	1308	1306	-	-	t	t	t
26	δ -Elemene	1334	1337	-	-	t	t	-
27	Citronellol acetate	1352	1354	-	-	-	t	-
28	Neryl acetate	1361	1363	-	-	t	t	-
29	α -Copaene	1368	1370	t	-	t	t	t
30	β -Elemene	1383	1381	0.20 $\pm$ 0.00	0.74 $\pm$ 0.03	t	0.35 $\pm$ 0.01	0.28 $\pm$ 0.01
31	β -Caryophyllene	1417	1420	t	t	-	t	t

32	α -Caryophyllene	1445	1452	t	-	t	t	-
33	α -Selinene	1485	1483	t	t	-	0.21 $\pm$ 0.00	-
34	(Z,E)- α -Farnesene	1502	1497	t	t	t	0.54 $\pm$ 0.02	t
35	δ -Cadinene	1510	1508	t	-	t	t	t
36	α -Sinensal	1740	1745	-	0.22 $\pm$ 0.00	-	-	t
Monoterpene Hydrocarbons				98.78 $\pm$ 3.94	97.04 $\pm$ 3.80	97.78 $\pm$ 3.79	96.69 $\pm$ 3.65	97.91 $\pm$ 3.86
Oxygenated Monoterpenes				0.60 $\pm$ 0.02	0.74 $\pm$ 0.02	1.11 $\pm$ 0.04	0.38 $\pm$ 0.01	0.77 $\pm$ 0.03
Sesquiterpene Hydrocarbons				0.20 $\pm$ 0.00	0.74 $\pm$ 0.03	-	1.10 $\pm$ 0.03	0.28 $\pm$ 0.01
Oxygenated Sesquiterpenes				-	0.22 $\pm$ 0.00	-	-	-
Others				-	0.11 $\pm$ 0.00	-	-	-
Total				99.58 $\pm$ 3.96	98.85 $\pm$ 3.85	98.89 $\pm$ 3.83	98.17 $\pm$ 3.69	98.96 $\pm$ 3.90

^aThe compounds are classified in order of the linear retention index of the non-polar column DB-5MS. ^bLRI calculated for the DB-5MS non-polar column; ^cLinear retention indices based on the literature (<https://webbook.nist.gov/>); ^dcontent is the peak volume percentage of the compounds in the essential oil sample; t: traces (<0.05).

L'analisi dei dati (Tabella 37) ha messo in evidenza che i cinque oli essenziali (C1–C5) sono caratterizzati da una predominanza di monoterpeni idrocarburi, con percentuali comprese tra il 96,69% e il 98,78%. La figura 63 presenta un istogramma che mette in luce le differenze chimiche tra i campioni C1–C5.

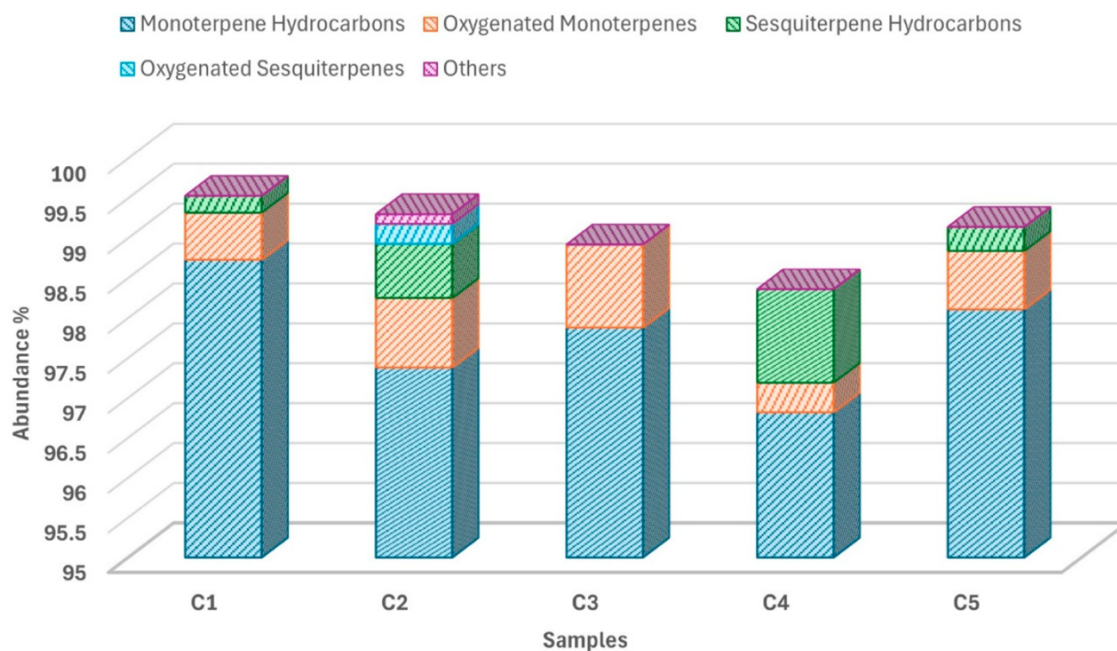


Figura 63 - Percentuali delle classi chimiche nei diversi campioni C1–C5.

Tutti i campioni risultano accomunati dall'elevata abbondanza di limonene (70,74–86,80%), con una variabilità che potrebbe dipendere dalla stagione vegetativa e dal grado di

maturazione dei frutti al momento della raccolta (Luro et al., 2020). α -Pinene, β -pinene, β -mircene, γ -terpinene e terpinolene sono altri metaboliti presenti in tutti gli oli essenziali esaminati e hanno contribuito in misura moderata all'incremento percentuale della classe dei monoterpeni idrocarburici.

In tutti i campioni sono state rilevate quantità moderate di monoterpeni ossigenati (0,37–1,04%), mentre soltanto nel campione **C2** è stata riscontrata la presenza di sesquiterpeni ossigenati (0,25%) e di altri metaboliti appartenenti alla classe “Others” (0,11%). Dalle ricerche condotte in letteratura, non sono emerse informazioni significative sulla composizione chimica e sull'attività biologica degli oli essenziali relativi alle varietà ‘Avana’, ‘Tardivo di Ciaculli’, ‘Bombajensis’, ‘Aurantifolia’ e ‘Padre Bernardino’.

Tuttavia, sono presenti diversi lavori che riportano la composizione chimica di oli essenziali ottenuti da scarti, come il flavedo di *C. reticulata* (Tao et al., 2014), in cui è stata evidenziata una elevata percentuale di limonene (60,74%), accompagnata da una presenza moderata di monoterpeni come terpinene e mircene.

Quantità elevate di limonene sono state riscontrate anche in studi recenti sugli oli essenziali ottenuti da campioni di *C. reticulata* coltivati in Cina (Li et al., 2022), India (Chutia et al., 2009) e Brasile (Fouad et al., 2017) sottolineando l'assenza di differenze geografiche in grado di determinare reali variazioni nella composizione chimica.

Il potenziale impatto dei diversi oli essenziali del genere *Citrus* e del limonene sulla crescita delle piante può avvenire attraverso diversi meccanismi. Tali sostanze possono inibire la germinazione dei semi compromettendo l'integrità delle membrane cellulari o alterando l'equilibrio ormonale necessario al processo germinativo. Anche a concentrazioni non tossiche, esse possono sopprimere l'allungamento radicale e lo sviluppo del fusto, con conseguente riduzione della crescita complessiva della pianta.

Concentrazioni elevate di limonene possono determinare una significativa riduzione della percentuale di germinazione dei semi, probabilmente a causa della sua potenziale tossicità sull'embrione o per interferenze nei processi biochimici essenziali alla germinazione. Anche a concentrazioni più basse, il limonene può ritardare i tempi di germinazione, ostacolando così le fasi iniziali di sviluppo.

Attività antibatterica

In relazione all'attività antibatterica, sono stati utilizzati otto ceppi batterici, sia Gram-positivi che Gram-negativi (*Staphylococcus aureus*, *Proteus vulgaris*, *Klebsiella*

pneumoniae, *Enterobacter cloacae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhi* ed *Enterobacter aerogens*).

Tutti gli oli essenziali (C1–C5) hanno mostrato attività inibitoria nei confronti di tutti i ceppi batterici testati, con valori di MIC (concentrazione minima inibente) compresi tra 16 e 256 µg/mL. *Staphylococcus aureus* è risultato il batterio più sensibile, con MIC compresi tra 16 e 32 µg/mL, seguito da *Proteus vulgaris* (MIC tra 32 e 128 µg/mL), mentre *Pseudomonas aeruginosa* e *Salmonella typhi* si sono rivelati i meno sensibili (MIC tra 128 e 256 µg/mL). Gli oli essenziali con MIC pari a 256 µg/mL sono stati considerati inattivi (tabella 38).

Tabella 38 - Attività antibatterica (i valori di MIC sono espressi in µg/mL) di C1–C5 nei confronti di diversi ceppi batterici.

	C1	C2	C3	C4	C5	Lim	Ce	Pe	Te
<i>Staphylococcus aureus</i>	16	32	32	32	16	4	R	2	0.03
<i>Proteus vulgaris</i>	32	128	128	128	32	8	R	16	2
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	128	128	256	256	128	8	R	0.1	R
<i>Enterobacter cloacae</i>	64	128	128	128	64	16	R	R	R
<i>Escherichia coli</i>	64	64	128	128	128	8	R	0.1	64
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	128	256	128	256	128	4	R	R	16
<i>Salmonella typhi</i>	128	256	256	256	128	4	0.5	1	4
<i>Enterobacter aerogens</i>	64	128	128	128	64	16	R	R	R

R: no inhibition even at the highest concentration tested; Lim: limonene; Ce: sodium cefotaxime, reference antibiotic; Te: tetracycline hydrochloride; Pe: benzylpenicillin sodium.

Tra i numerosi composti presenti negli oli essenziali, si è deciso di testare il limonene, poiché presente in quantità considerevoli e già noto per la sua attività antibatterica e per la sua capacità di interagire con le membrane cellulari, possibile bersaglio anche di un'azione allelopatica (Hąc-Wydro et al., 2017; Han et al., 2021).

Inoltre, è stato dimostrato che il limonene agisce in *S. aureus* su numerose attività cellulari essenziali: alterazione della morfologia cellulare e distruzione dell'integrità della parete cellulare, perdita di macromolecole biologiche (acidi nucleici e proteine), danneggiamento della membrana cellulare con conseguente aumento della permeabilità, riduzione dell'attività metabolica respiratoria e rallentamento del metabolismo (Han et al., 2021). Tutti questi effetti potrebbero spiegare l'attività antibatterica osservata sia per gli oli essenziali sia per il limonene puro.

Inoltre, qualora questi stessi effetti fossero confermati anche in cellule vegetali, potrebbero fornire indicazioni sul possibile meccanismo d'azione dell'effetto allelopatico riscontrato. L'evidente vicinanza tra i valori di attività del limonene puro e degli oli essenziali, in cui il

limonene rappresenta solo una buona percentuale, potrebbe essere attribuita all'azione di altri composti presenti negli oli e alla possibilità di effetti sinergici.

Attività allelopatica

Per l'attività allelopatica, invece, sono stati scelti due sistemi modello: la germinazione dei semi di ravanello (*R. sativus*) e la germinazione delle spore nel muschio *T. muralis*.

Oltre all'attività inibitoria sulla germinazione in entrambi i sistemi, è stato valutato anche l'effetto sulla morfologia, con riferimento allo sviluppo delle plantule di ravanello in *R. sativus* (crescita della radice e dell'epicotile, ed estensione dell'area ricoperta da peli radicali) e all'alterazione nello sviluppo del protonema, delle cellule di propagazione (brood cells) e delle cellule tmema in *T. muralis*.

Le cellule brood sono strutture resistenti, caratterizzate da pareti spesse, abbondanti riserve nutritive e un basso rapporto superficie/volume che limita gli scambi (Duckett & Ligrone, 1992; Goode et al., 1993).

Esse vengono prodotte in risposta a stress da flavonoidi e metalli pesanti (Basile et al., 1995). La frequente formazione di queste strutture in seguito all'esposizione a sostanze tossiche conferma che si tratta di una risposta comune a condizioni di stress nei protonemi dei muschi. La produzione dose-dipendente di cellule brood in risposta al trattamento con oli essenziali potrebbe indicare un aumento della resistenza del muschio, grazie alla formazione di queste strutture di difesa.

Le cellule tmema, invece, sono cellule specializzate che causano la frammentazione del protonema e la liberazione di corti filamenti (Goode et al., 1993; Schnepf, 1992).

Germinazione dei semi di *Raphanus sativus*

Per quanto riguarda la germinazione dei semi di *R. sativus*, gli oli essenziali (EOs) alle concentrazioni di 10 e 1 µg/mL hanno inibito completamente la germinazione dei semi, mentre le altre concentrazioni hanno causato una riduzione della percentuale di germinazione, della lunghezza dell'asse ipocotile-radice e della crescita dei peli radicali, in maniera dose-dipendente (Figura 64 e Tabella 39).

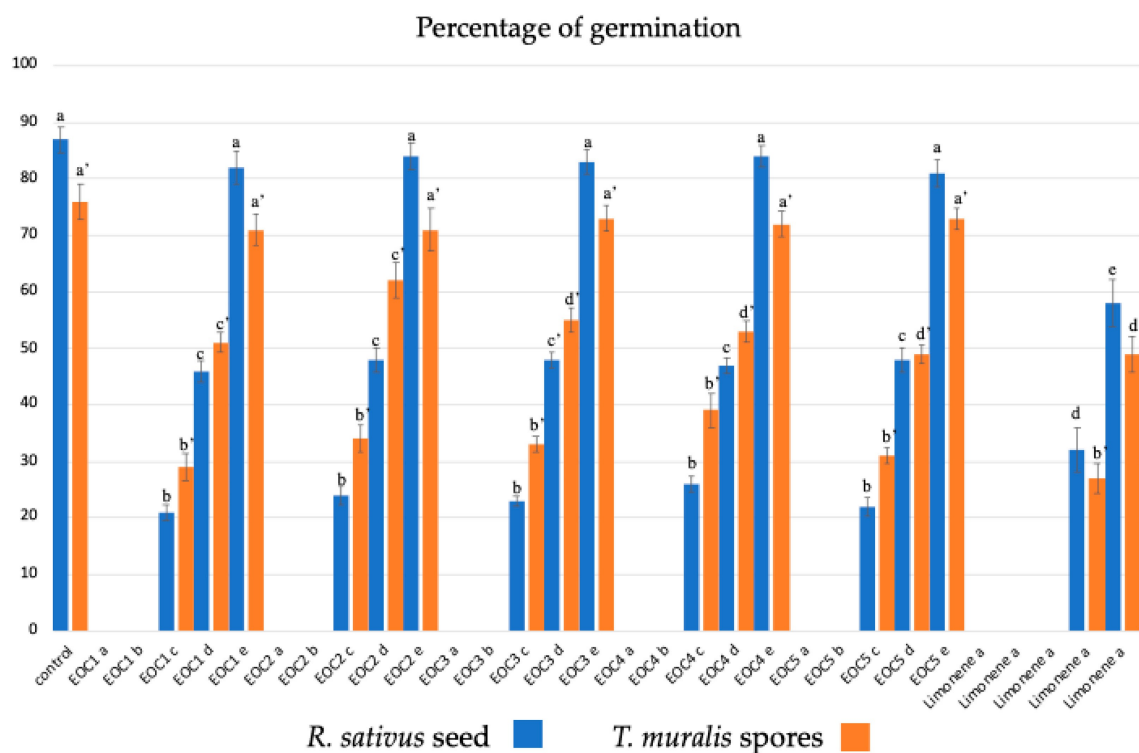


Figura 64 - Effetto di C1–C5 e del limonene sulla percentuale di germinazione dei semi di *Raphanus sativus* e sulle spore di *Tortula muralis*. a = 10 µg/mL; b = 1 µg/mL; c = 0,1 µg/mL; d = 0,01 µg/mL; e = 0,001 µg/mL. I dati sono presentati come media ± errore standard e sono stati analizzati mediante *t*-test per dati appaiati. Le barre non contrassegnate dalla stessa lettera risultano significativamente differenti per $p < 0,05$.

Tabella 39 - Effetto di C1–C5 e del limonene sulla lunghezza dell'asse ipocotile-radice (cm) di *R. sativus* e sul numero di cellule dei principali filamenti protonemali, numero di cellule di propagazione e numero di cellule tmema di *T. muralis*. I dati sono espressi come media ± errore standard e sono stati analizzati mediante *t*-test per campioni appaiati. Le barre non accompagnate dalla stessa lettera risultano significativamente differenti per $p < 0,05$.

Samples	<i>R. sativus</i>		<i>T. muralis</i>		
	Hypocotyl-Root Axis Length in cm	Length of the Hair Zone	Cells Number of Main Protonema Filaments	Number of Brood Cells	Number of Tmema Cells
control	2 ± 0.1 a	0.5 ± 0.1 a'	25 ± 2.3 a''	0	0
C1 a	0	0	0	0	0
C1 b	0	0	0	0	0
C1 c	0.3 ± 0.1 b	0	7 ± 1.3 b''	1 ± 0.2 a'''	0
C1 d	0.8 ± 0.4 c	0	15 ± 2.6 c''	3 ± 0.9 b'''	1 ± 0.1 a''''
C1 e	1.7 ± 0.3 a	0.3 ± 0.1 b'	22 ± 3.1 a''	6 ± 1.1 c'''	3 ± 0.2 b''''
C2 a	0	0	0	0	0
C2 b	0	0	0	0	0
C2 c	0.5 ± 0.1 b	0	9 ± 1.8 b''	1 ± 0.1 a'''	0
C2 d	1.4 ± 0.4 c	0.2 ± 0.1 b'	18 ± 2.2 c''	2 ± 0.3 b'''	1 ± 0.1 a''''
C2 e	1.9 ± 0.3 a	0.3 ± 0.1 b'	24 ± 3.3 a''	5 ± 0.4 c'''	2 ± 0.3 c''''
C3 a	0	0	0	0	0

C3^b	0	0	0	0	0
C3^c	0.5 ± 0.1 b	0	8 ± 1.2 b''	1 ± 0.2 a'''	0
C3^d	1.4 ± 0.4 c	0.2 ± 0.1 b'	17 ± 2.3 c''	3 ± 0.4 b'''	1 ± 0.2 a''''
C3^e	1.8 ± 0.3 a	0.3 ± 0.1 b'	24 ± 2.7 a''	4 ± 0.3 c'''	2 ± 0.3 c''''
C4^a	0	0	0	0	0
C4^b	0	0	0	0	0
C4^c	0.5 ± 0.1 b	0	9 ± 2.1 b''	1 ± 0.2 a'''	0
C4^d	1.5 ± 0.4 c	0.1 ± 0.1 b'	16 ± 2.3 c''	3 ± 0.5 b'''	1 ± 0.4 a''''
C4^e	1.9 ± 0.3 a	0.2 ± 0.1 b'	24 ± 2.5 a''	4 ± 1.2 c'''	2 ± 0.6 c''''
C5^a	0	0	0	0	0
C5^b	0	0	0	0	0
C5^c	0.4 ± 0.2 b	0	6 ± 1.1 d''	1 ± 0.3 a'''	0
C5^d	0.9 ± 0.3 c	0	13 ± 2.8 c''	3 ± 0.7 b'''	1 ± 0.1 a''''
C5^e	1.7 ± 0.4 a	0.3 ± 0.1 b'	23 ± 2.2 a''	5 ± 0.3 c'''	2 ± 0.2 c''''
Lim^{a, b, c}	0	0	0	0	0
Lim^d	0.6 ± 0.3 b	0.2 ± 0.1 b'	12 ± 1.8 c''	3 ± 0.4 b'''	1 ± 0.1 a''''
Lim^e	1.2 ± 0.2 d	0.3 ± 0.1 b'	19 ± 2.1 c''	6 ± 1.3 c'''	3 ± 0.2 b''''

a: 10 µg/mL; b: 1 µg/mL; c: 0.1 µg/mL; d: 0.01 µg/mL; e: 0.001 µg/mL.

Nei campioni trattati, l'alterazione morfologica più evidente è risultata essere l'ingrossamento dell'apice radicale. Inoltre, si è osservata una riduzione sia della lunghezza della zona pilifera che della formazione dei peli radicali, corrispondente a stadi precoci di sviluppo (ad esempio, una radice di 2 giorni risultava paragonabile a una radice di 12 ore). Come evidenziato dagli studi condotti mediante microscopia elettronica a scansione SEM (Scanning Electron Microscopy, Cambridge 250 Mark 3) (Figura 65), nel campione di controllo (A) è chiaramente visibile un'ampia zona ricca di peli, mentre nel campione trattato con C1 (0,1 µg/mL) (B) si osserva la formazione di pochi e brevi peli sul rizoderma.

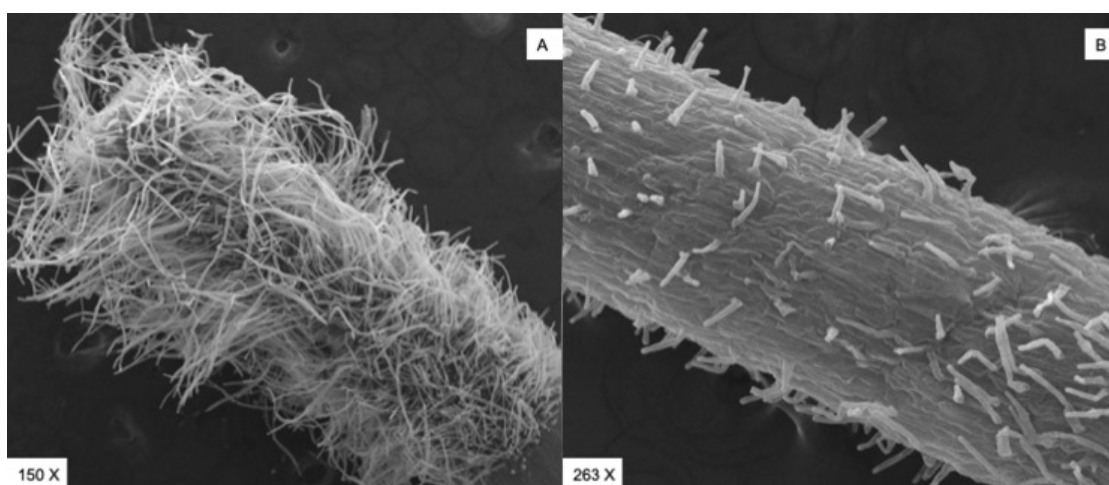


Figura 65 - (A) Microscopia SEM del campione di controllo dopo 7 giorni di coltura, che mostra un'ampia area pilifera densamente popolata da peli radicali. (B) Microscopia SEM del campione trattato con C1 alla concentrazione di 0,1 µg/mL dopo 7 giorni di coltura, che evidenzia la presenza di pochi e brevi peli radicali.

Germinazione delle Spore di Muschio

In condizioni di controllo, il muschio *T. muralis* ha iniziato a germinare già dopo 3 giorni, raggiungendo la massima percentuale di germinazione (80–90%) dopo 14 giorni. Il pattern germinativo, unipolare o bipolare, mostrava i cloronemi (con setti trasversali e numerosi cloroplasti) come primo tipo di filamento originato dalla spora. Dopo 21 giorni, erano evidenti sia cloronemi che caulonemi (con setti obliqui, pochi plastidi disposti in file longitudinali e zona apicale d'esclusione), mentre le cellule di propagulo (brood cells) e tmema comparivano dopo 30 giorni. I composti **C1–C5** alle concentrazioni di 10 e 1 µg/mL hanno inibito completamente la germinazione delle spore (Figura 64 e Tabella 39). Le altre concentrazioni hanno inibito sia la percentuale di germinazione sia lo sviluppo del protonema in maniera dose-dipendente, mostrando i più alti livelli di inibizione con **C1** e **C5**. Nei campioni trattati, le principali alterazioni morfologiche osservate includevano cellule rigonfie e più corte, nonché lo sviluppo precoce di cellule brood e tmema già dopo 14 giorni di coltura. Il limonene ha mostrato la stessa attività, ma con intensità maggiore.

Conclusioni e prospettive future

In conclusione, gli oli essenziali ottenuti dagli scarti del flavedo delle cultivar di *C. reticulata* (**C1–C5**) sono stati analizzati sia dal punto di vista chimico che biologico. Le analisi condotte mediante GC-MS hanno evidenziato come la classe principale sia quella degli idrocarburi monoterpenici, con contenuti di limonene variabili tra il 70,83% e l'86,73%, con i maggiori quantitativi presenti in **C3** e **C4**.

In tutti i campioni sono state rilevate piccole quantità di monoterpeni ossigenati, mentre il campione **C2** è risultato essere il più diversificato dal punto di vista chimico. Quantità piuttosto modeste di composti sesquiterpenici sono state rilevate in tutti i campioni, ad eccezione di **C3**. Tutti gli oli essenziali, insieme allo standard di limonene, sono stati testati per verificarne l'attività antibatterica e allelopatica, mostrando marcati effetti antibatterici contro tutti i ceppi analizzati, con un MIC compreso tra 16 e 256 µg/mL, una forte riduzione della germinazione delle spore di *T. muralis* con alterazione dello sviluppo del protonema, e una diminuzione della percentuale di germinazione dei semi, nonché della crescita radicale e dell'epicotile in *R. sativus*. I risultati relativi alla formazione di cellule tmema e agli effetti tossici successivi al trattamento con l'olio essenziale di *C. reticulata* sono coerenti con quanto riportato in letteratura, dove queste cellule vengono descritte come un mezzo di propagazione dei muschi in condizioni avverse, come scarsità di nutrienti, bassa concentrazione di Ca²⁺, senescenza e presenza di metalli pesanti (Basile et al., 1995; Rao,

1982). Analogamente alle cellule brood, anche le cellule tmema, la cui formazione è aumentata in maniera dose-dipendente in seguito al trattamento con oli essenziali, possono essere considerate un meccanismo di difesa e resistenza del protonema del muschio.

Gli oli essenziali di *C. reticulata*, dunque, svolgono un'azione difensiva multifunzionale, pertanto, potrebbero essere impiegati come base naturale per la formulazione di prodotti nei settori farmaceutico e/o agricolo, contribuendo a evitare o ridurre l'uso di composti di sintesi. Ciò potrebbe rappresentare una promettente opportunità per l'utilizzo dei sottoprodotti derivanti dalla lavorazione dei frutti.

3.2. Analisi Metabolomica

In questo capitolo viene trattato il lavoro svolto presso il laboratorio di Biologia vegetale e Metabolomica nel dipartimento di biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona, durante il quale ho effettuato analisi metabolomiche su alcune specie endemiche siciliane.

La ricerca si inserisce in un quadro più ampio di collaborazione tra diverse istituzioni scientifiche nazionali e internazionali, nell'ambito dello Spoke 6 del National Biodiversity Future Center, che ha lo scopo di valorizzare le piante autoctone e alloctone italiane attraverso un'attenta analisi chimica e biologica, al fine di individuare proprietà utili nello sviluppo di nutraceutici, farmaci naturali e strumenti per un'agricoltura sostenibile.

In particolare, il progetto si è articolato in un ampio piano di bioprospezione, volto a coprire l'estesa diversità fitochimica espressa dalla flora vascolare e non vascolare italiana, oltre 11.000 taxa (Bartolucci et al., 2024; Galasso et al., 2024), che detiene il primato in Europa per numero di specie native (Bartolucci et al., 2023). A tal fine, sono state selezionate oltre 700 specie su base filogenetica per creare una collezione di riferimento, in cui siano rappresentate tutte le famiglie vegetali italiane, in proporzione alla loro ampiezza relativa. All'interno della sezione vascolare della collezione, circa il 75% delle specie è costituito da taxa nativi (inclusi oltre cinquanta endemismi), mentre il 25% è rappresentato da specie aliene. Tra le specie endemiche facenti parte di questo progetto, sono presenti anche i seguenti endemismi esclusivi della Sicilia, per i quali non era mai stata effettuata precedentemente alcuna analisi dei metaboliti: *Onosma echioides* (L.) L. subsp. *canescens* (C.Presl) Peruzzi & N.G.Passal, *Erica sicula* Guss. subsp. *sicula*, *Genista demarcoi* Brullo, Scelsi & Siracusa, *Genista madoniensis* Raimondo, *Genista cupanii* Guss., *Sideritis sicula* Ucria. Tali specie, sono state sottoposte a caratterizzazione fitochimica mediante cromatografia liquida ad alte prestazioni accoppiata a spettrometria di massa (UPLC-MS).

I profili più interessanti sono stati inseriti in un programma, ancora in svolgimento, di screening bioattivo, mirato alle malattie non trasmissibili (es. malattie neurodegenerative, cancro, sindrome metabolica) e al miglioramento e protezione delle colture.

3.2.1. ASTERACEAE

3.2.1.1. *Calendula* L.

Calendula suffruticosa subsp. *fulgida* (Raf.) Guadagno

Poiché il genere *Calendula* e la specie in questione, sono stati ampiamente presentati nel lavoro sull'analisi degli oli essenziali, in questo capitolo viene discussa solo la parte relativa all'analisi metabolomica.

In particolare, il cromatogramma in modalità negativa (Figura 66), mostra il profilo di *C. suffruticosa* subsp. *fulgida*, ottenuto mediante analisi UHPLC-MS.

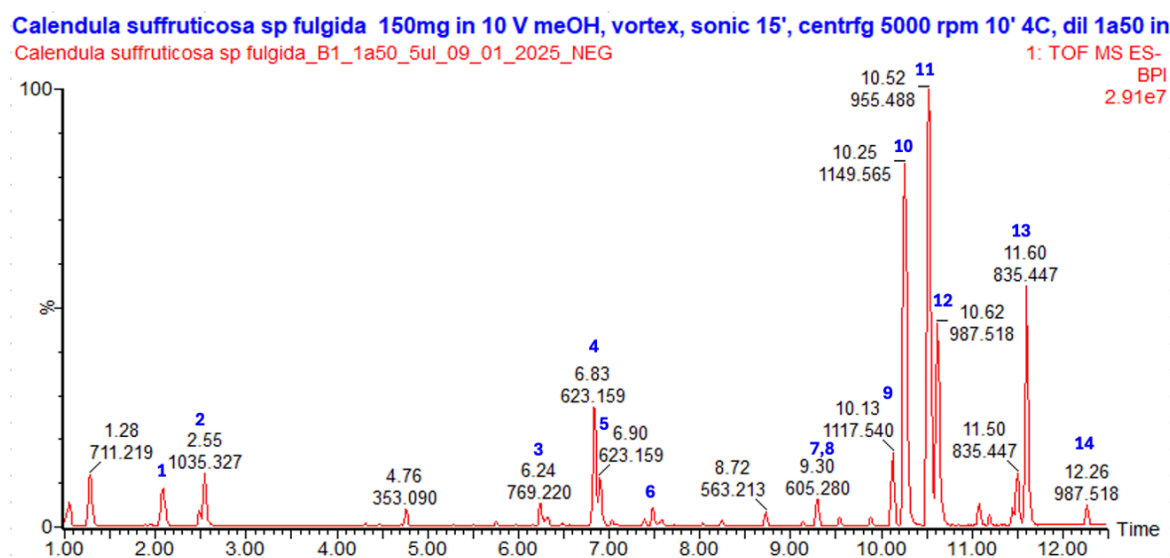


Figura 66 - Cromatogramma di *Calendula suffruticosa* subsp. *fulgida*.

In quest'ultimo, è presente una chiara distinzione tra le regioni polari, con tempo di ritenzione (RT) di 1–4 min, intermedie (RT 5–8 min) e apolari (RT 9–12 min), corrispondenti rispettivamente a zuccheri polimerici, flavonoidi glicosilati e saponine triterpeniche (Tabella 40).

Tabella 40 - Metaboliti identificati in *Calendula suffruticosa* subsp. *fulgida*.

N.	m/z	Identificazione presunta	Formula	Frammenti ms/ms	Classe	Note
1	827,267	pentahexose	C30H52O26	non fragmented	Inulan	Inulan, Polimerization degree (=number of sugars)= 5
2	1035,324	hexahexose	C36H62O31	989,321; 809,253; 341,107; 179,055	Inulan	Inulan, Polimerization degree (=number of sugars)= 6
3	769,220	(iso)rhamnetin-O- hexose-dideoxyhexose	C34H42O20	769,220; 605,151; 314,043; 299,020	flavonoid, flavonol	
4	623,161	Isorhamnetin-3-O-rutinoside	C28H32O16	315,0479; 314,0432; 299,0195; 271,0234	flavonoid, flavonol	verified with authentic standard
5	623,161	Isorhamnetin-3-O-rutinoside structural isomer	C28H32O16	not fragmented	flavonoid, flavonol	
6	519,114	rhamnetin/isorhamnetin-3-O-acetyl hexoside	C24H24O13	243,029; 257,043; 271,023; 285,040; 299,020; 314,043; 315,048	flavonoid, flavonol	
7	605,281	UI Triterpenoid saponin	-	1165,557; 1133,538; 1119,459; 957,508; 795,449;	triterpenoid saponin	
8	719,276	UI	-	719,277; 673,267; 329,161		
9	1117,541	UI Triterpenoid saponin	C54H86O24	455,352; 523,376; 955,491; 1117,548	triterpenoid saponin	
10	1149,567	UI Triterpenoid saponin	-	1149,565; 1103,559; 941,510; 779,457; 735,468	triterpenoid saponin	
11	955,491	Oleanolic acid+hexuronic acid+hexose+hexose (saponin)	C47H72O20	835,4470; 793,4356	triterpenoid saponin	
12	987,516	UI Triterpenoid saponin	C48H78O18	941,5097; 779,4567	triterpenoid saponin	
13	835,448	acetil-Soyasapogeol E+hexuronic acid+hexose (saponin)	C44H68O15	835,4470; 793,4356; 673,3959; 569,3845; 455,3492	triterpenoid saponin	
14	987,516	UI Triterpenoid saponin	C48H78O18	not fragmented	triterpenoid saponin	
15	793,437	Calenduloside G or structural isomer	C42H66O14	793,436; 749,453	triterpenoid saponin	
16	827,267	pentahexose	C30H52O26	non fragmented	Inulan	Inulan, Polimerization degree (=number of sugars)= 5

UI = Unidentified: compounds detected for which a reliable identification could not be proposed, due to the lack of significant matches with authentic standards or spectral libraries.

I primi picchi (1–2) corrispondono a polisaccaridi a diverso grado di polimerizzazione appartenenti alla famiglia dei fruttani. Questi carboidrati sono comunemente riportati nelle Asteraceae, dove svolgono funzioni di riserva energetica e protettiva contro stress ambientali (Ende, 2013). La loro presenza in specie di *Calendula* è coerente con quanto riportato per altre Asteraceae, in cui tali composti fungono da carboidrati di riserva e molecole protettive contro stress abiotici (Ende, 2013; Arora et al., 2013).

Nella regione intermedia compaiono i flavonoli isoramnetina-3-O-rutinoside e rhamnetin/isoramnetin-3-O-acetil-esoside, confermati dal confronto con standard autentici. Questi metaboliti, già segnalati in *C. officinalis*, sono noti per la loro attività antiossidante, antinfiammatoria e fotoprotettiva, dovuta alla capacità di stabilizzare radicali liberi e inibire enzimi pro-infiammatori come COX e LOX (Efstratiou et al., 2012).

La regione apolare, invece, è dominata da saponine triterpeniche derivate dall'acido oleanolico (picchi 9–14), con frammentazioni diagnostiche (m/z 455–793).

Questi composti rappresentano i principali costituenti bioattivi del genere *Calendula*, noti per le loro proprietà antiulcera, antinfiammatorie, cicatrizzanti e immunomodulanti (Della Loggia et al., 1994; Preethi et al., 2009). Il profilo di *C. suffruticosa* subsp. *fulgida* rispecchia la complessità fitochimica tipica delle Asteraceae, caratterizzata da una combinazione di metaboliti polari e apolari. La contemporanea presenza di fruttani, flavonoidi e saponine triterpeniche suggerisce un fitocomplesso con potenziali attività sinergiche antiossidanti e antinfiammatorie, analoghe a quelle note per *C. officinalis* e dunque con grande potenziale farmacologico.

3.2.2. BORAGINACEAE

3.2.2.1. *Onosma* L.

Il genere *Onosma* possiede un'ampia distribuzione a livello mondiale, con oltre 240 specie riconosciute (POWO, 2025).

Il continente asiatico rappresenta il luogo di origine e maggiore diffusione, in particolare la Turchia, dove sono presenti 88 taxa (Güzel et al. 2017).

Nei paesi del Medio Oriente le specie di *Onosma* sono conosciute con il nome vernacolare “*Gaozaban*” e “*Ratanjot*” (Joshi 2019; Khan et al., 2018), mentre il nome comune inglese è “*Viper’s Bugloss*”, in virtù della forma tubolare del fiore, leggermente ricurvo, con stami sporgenti, che ricorda la testa di una vipera con la lingua biforcuta e per la superficie ruvida e ispida delle foglie, simile alla lingua di un bue.

Molti taxa appartenenti a questo genere hanno una lunga storia di utilizzo medicinale nella medicina popolare di diverse civiltà, in paesi come Iraq, Turchia, Iran, Cina e India, per il trattamento di numerose malattie (Jabbar et al., 2022).

Quasi tutte le parti della pianta, foglie, radici, fiori, sono riportate come dotate di un'ampia gamma di potenzialità terapeutiche (Mehrabian et al., 2014; Abdullah et al., 2016). *Onosma alborosea* Fisch. & C.A.Mey. e *Onosma orientalis* Lehm. (sin. *Onosma frutescens* Lam.) sono state utilizzate tradizionalmente per le malattie cardiache e renali e anche come sedativo (Abdullah et al., 2016).

O. armeniacum K., invece, veniva utilizzata per la guarigione di ferite, ulcere peptiche, ustioni, dispnea, raucedine, emorroidi e dolori addominali (Cadirci et al., 2007). Gli estratti di *O. argentatum* Hub.-Mor. Venivano tradizionalmente impiegati in Turchia e in Iran per il trattamento di ferite e lesioni cutanee (Özgen et al., 2004).

Inoltre, gli estratti radicali di *O. hispidum* Wall. sono stati utilizzati tradizionalmente in Iran come rimedi per mal di testa, ferite, punture e morsi di insetti e per malattie infiammatorie, mentre i fiori sono stati utilizzati per trattare problemi cardiovascolari (Ghahremaninejad et al., 2005). Gli estratti di *O. bracteatum* Wall. sono stati riportati nella medicina erboristica tradizionale come agenti tonici per migliorare il sistema immunitario e favorire la regolazione della diuresi (Sun et al., 2021).

In Turchia, gli estratti radicali di *O. sericeum* Willd. e *O. microcarpum* Steven ex DC sono stati tradizionalmente utilizzati in preparazioni per il trattamento di lesioni cutanee e cicatrici da ustione (Doğan & Gündoğan, 2019; Özgen et al., 2004; Binzet & Akçin, 2012), mentre, gli estratti acquosi delle foglie di *O. echioides* DC. sono utilizzate come lassativo e i fiori come stimolanti per problemi cardiaci (Kandemir & Türkmen, 2008).

Le radici essiccate di *O. paniculata* Bureau & Franch. sono riportate nella medicina erboristica tradizionale cinese come rimedio per diverse malattie umane, tra cui i tumori (Rinner et al., 2010). I fiori di *O. aucheriana* DC. sono stati segnalati come stimolanti e cardiotonici, mentre gli estratti fogliari sono stati utilizzati come purganti e rimedi per la guarigione delle ferite (Mašković et al., 2015).

Diverse specie di *Onosma* sono state oggetto di studi farmacologici approfonditi che hanno rilevato numerose proprietà medicinali, tra cui attività sedativa (Shilov et al., 2022), antiossidante (Sarikurkcü & Tlili, 2022), antinfiammatoria (Hashemi et al., 2022), antitrombotica (Kundaković et al., 2006), cicatrizzante (Doğan & Gündoğan, 2019), anti-Alzheimer (Sarikurkcü et al., 2020), inibitoria enzimatica (Stanković et al., 2020),

antitumorale (Jabbar, 2021), antivirale (Ahmad et al., 2009), antifungina (Özgen et al., 2003).

Di recente è stata pubblicata una revisione sistematica (Jabbar et al., 2022), sugli studi fitochimici condotti sul genere *Onosma*.

Le principali classi organiche dei composti identificati risultano: naftochinoni, flavonoidi, idrocarburi, composti fenolici, esteri, alcaloidi, terpenoidi, acidi carbossilici, acidi grassi, composti aromatici e lignani (Jabbar et al., 2022).

I composti più comuni riportati nelle specie di *Onosma* includono: acido rosmarinico, apigenina, acido ferulico, acido protocatecuico, acido clorogenico, acido caffeico, acido p-cumarico, acido vanillico, luteolina, iperoside, esperidina, apigenina-7-glucoside, luteolina-7-glucoside, isovalerylshikonina, shikonina e suoi derivati, pinoresinolo, acido 4-idrossibenzoico, acido 2,5-diidrossibenzoico e acido 3-idrossibenzoico, come mostrato nella figura 67.

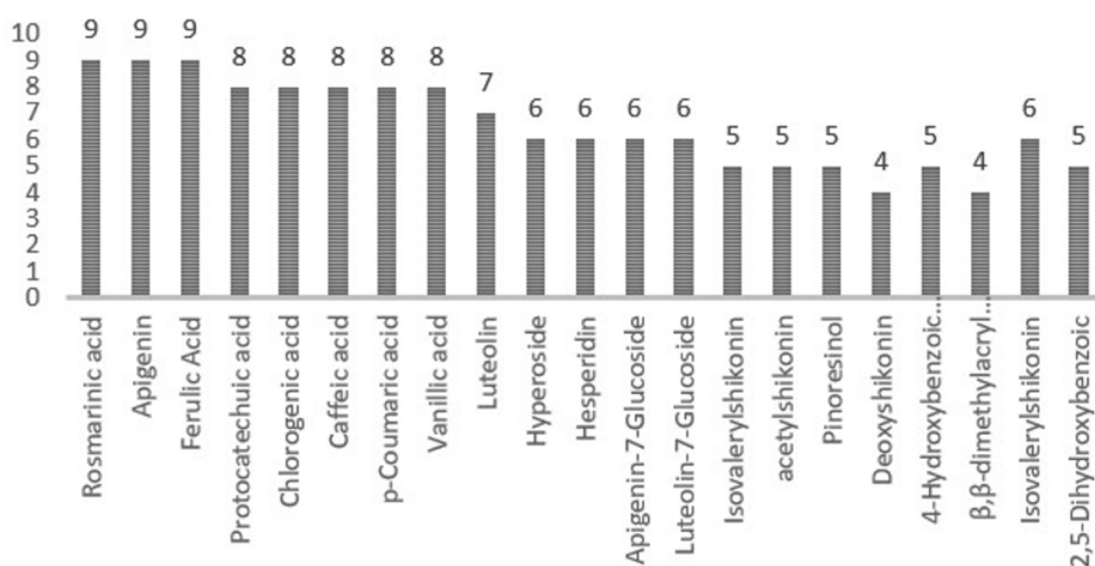


Figura 67 - Composti identificati nei taxa di *Onosma* riportati in letteratura (Jabbar et al., 2022).

Nonostante la rilevante quantità di lavori presenti in letteratura sulle specie del genere *Onosma*, nessuna indagine fitochimica era mai stata effettuata sulla subspecie endemica della Sicilia.

***Onosma echioides* L. subsp. *canescens* (C.Presl) Peruzzi & N.G.Passal.**



Figura 68 - *Onosma echioides* subsp. *canescens*, Monte Quacella, Madonie.

O. echioides subsp. *canescens* è una camefita suffruticosa, alta 10-60 cm, con fusti legnosi alla base, ricoperta da una peluria giallastra, ispida mista ad asterosetole. I rami fioriferi sono ascendenti, con 2-3 ramuli apicali. Le foglie inferiori sono di 1,5-10 cm, lineari-lanceolate, con bordo generalmente revoluta. La faccia superiore della lamina è interamente ricoperta da asterosetole. I fiori sono portati da pedicelli molto brevi. Il calice è di 7-14 mm all'antesi, 8-15 mm alla fruttificazione. La corolla è di 17-25 mm, giallo-pallida, esternamente densamente pelosa. Il frutto è un microbasario (tetranucula) con mericarpi (nucule) di 2-3,3 mm. La specie vegeta sulle Madonie e in stazioni isolate sui Nebrodi e Peloritani, esclusivamente in pendii calcarei, ghiaioni e rupi tra 500 e 1800 metri.

Analisi UPLC-MS *O. echioides* subsp. *canescens*

L'analisi LC-ESI-TOF/MS in modalità negativa ha permesso di ottenere un profilo cromatografico dell'estratto metanolico di *O. echioides* subsp. *canescens* (Figura 69), evidenziando numerosi picchi tra 2,0 e 9,0 min di tempo di ritenzione.

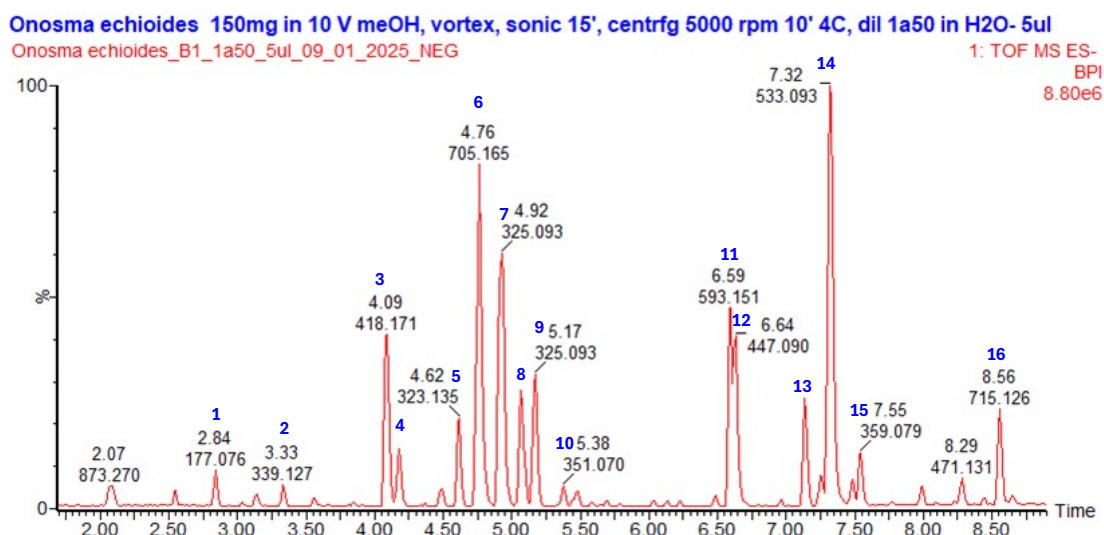


Figura 69 - Cromatogramma di *Onosma echioides* subsp. *canescens*.

In totale, sono stati rilevati 16 composti principali, elencati in tabella 41, dei quali una parte è stata identificata mediante confronto con standard autentici e dati di letteratura, mentre altri restano ancora non identificati (UI).

Tabella 41 - Metaboliti identificati in *Onosma echioides* subsp. *canescens*.

N.	m/z	Identificazione presunta	Formula	Frammenti ms/ms	Classe	Note
1	177,076	UI		177,076; 134,987; 115,040; 101,024		
2	339,129	UI		339,131; 281,086; 119,034; 101,024; 89,023		
3	418,171	UI-nitrogen containing compound		418,171; 372,168; 270,099; 177,076; 170,083; 131,070; 117,020; 101,024; 89,023		
4	219,087	UI		219,088; 159,067; 115,076; 101,024; 97,064; 71,051; 59,013		
5	323,134	UI		323,135; 179,055; 161,082; 119,034; 89,023		
6	705,164	caffeoylquinic acid (chlorogenic acid)	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353,090; 191,056; 179,034; 135,045	hydroxycinnamic acid derivative	verified with authentic standard
7	325,092	Coumaroyl-hexoside	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	163,0396; 145,0296; 119,0490		
8	460,181	UI-nitrogen containing compound		460,183; 414,175; 296,115; 219,088; 125,023; 101,024		
9	325,092	Coumaroyl-hexoside	C ₁₅ H ₁₈ O ₈	163,0396; 145,0296; 119,0490	hydroxycinnamic acid derivative	
10	353,085	caffeoyl quinic acid	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353,085; 191,056	hydroxycinnamic acid derivative	

11	593,150	Kaempferol-O-hexose-deoxyhexose	C27H30O15	284,0341; 285,0396; 255,0311; 151,0025	flavonoid, flavonol	
12	447,095	luteolin-7-O-galactoside	C21H20O11	447,095; 285,040	flavonoid, flavone	verified with authentic standard
13	577,155	Apigenin 7-O-neohesperidoside	C27H30O14	269,0457	flavonoid, flavone	verified with authentic standard
14	533,093	luteolin-O-(malonyl)-hexoside	C24H22O14	433,093; 489,1013; 285,0396;	flavonoid, flavone	
15	359,077	Rosmarinic acid	C18H16O8	717,149; 359,077; 179,0365; 161,0261; 133,0301;	hydroxycinnamic acid derivative	verified with authentic standard
16	715,129	Schizotenuin A structural isomer	C36H28O16	715,132; 339,052; 311,055; 161,024	hydroxycinnamic acid derivative	

UI = Unidentified: compounds detected for which a reliable identification could not be proposed, due to the lack of significant matches with authentic standards or spectral libraries.

I primi picchi, con tempo di ritenzione compreso tra 2,8 e 4,6 min (composti 1–5, Tabella 41), corrispondono prevalentemente a molecole di basso peso molecolare per le quali non è stato possibile proporre un'identificazione certa.

Tali segnali sono stati etichettati come UI (Unidentified), in quanto non mostravano corrispondenze significative con librerie spettrali o standard disponibili. Questi composti che potrebbero rappresentare metaboliti minori o frammenti appartenenti a classi fenoliche o composti glicosidici, tipici del metabolismo secondario delle specie appartenenti alla famiglia delle Boraginaceae (Bruno et al., 2013), richiedono ulteriori indagini per una caratterizzazione strutturale più accurata.

Il picco principale, in termini di intensità, è stato rilevato a 4,76 min (composto 6) con un rapporto m/z di 705,164, corrispondente all'acido clorogenico, identificato grazie al confronto con standard autentico.

Questo composto appartiene alla classe dei derivati dell'acido idrossicinnamico, frequentemente riportati negli estratti di taxa facenti parte delle Boraginaceae (Jabbar et al., 2022) e contribuisce in modo significativo al profilo fenolico della specie.

Altri picchi rilevanti, tra 4,9 e 5,4 min (composti 7–10), sono riconducibili a glicosidi fenolici come coumaroyl-hexoside e acido caffeilchinico, evidenziando una marcata presenza di derivati idrossicinnamici, in accordo con quanto descritto per altri taxa mediterranei della famiglia (Jabbar et al., 2022).

Nella regione intermedia del cromatogramma (6,5–7,5 min), compaiono i picchi 11–15, attribuiti principalmente a flavonoidi glicosilati. In particolare, sono stati identificati: Kaempferol-O-

hexoside-deoxyhexose (picco 11, m/z 593,150), Luteolin-7-O-galattoside (picco 12, m/z 447,095), Apigenin-7-O-neoesperidoside (picco 13, m/z 577,155), Luteolin-(malonyl)-hexoside (picco 14, m/z 533,093), Rosmarinic acid (picco 15, m/z 359,077), quest'ultimo confermato tramite standard autentico.

Questi composti, appartenenti alle classi dei flavoni glicosilati e dei derivati dell'acido idrossicinnamico, rappresentano tipici costituenti fenolici di numerose Boraginaceae e sono noti per le loro attività antiossidanti, antinfiammatorie e potenzialmente allelopatiche (Jabbar et al., 2022; Chrzanowska et al., 2024).

Infine, il picco 16 (8,56 min, m/z 715,126) è stato attribuito a una Schizotenuina A structural isomer, anch'esso appartenente alla classe degli idrossicinnamici, suggerendo la presenza di strutture fenoliche più complesse nelle frazioni meno polari.

Complessivamente, il profilo evidenzia una predominanza di derivati fenolici e flavonoidi glicosilati, coerente con il fitocomplesso tipico del genere *Onosma* (Bruno et al., 2015).

La presenza di diversi picchi non identificati suggerisce inoltre un potenziale chimico ancora in parte inesplorato, che meriterebbe ulteriori approfondimenti tramite tecniche di spettrometria tandem ad alta risoluzione e NMR per chiarire la natura dei composti sconosciuti.

3.2.3. ERICACEAE

3.2.3.1. *Erica* L.

Il genere *Erica* comprende oltre 840 specie accettate, distribuite prevalentemente in Africa meridionale e nel bacino del Mediterraneo (Pirie et al., 2016). Il principale centro di diversità si trova nella regione floristica del Capo (CFR) in Sudafrica con circa 700 specie endemiche (Pirie et al., 2023; Manning & Goldblatt, 2012).

In Italia sono presenti diverse specie autoctone, concentrate soprattutto nelle regioni tirreniche e nelle isole (Sicilia e Sardegna), in habitat che vanno dalle garighe e macchie mediterranee alle brughiere submontane. *Erica arborea* L. è tra le più diffuse, seguita da *E. scoparia* L., *E. multiflora* L., *E. sicula* Guss. e altre specie di interesse biogeografico e conservazionistico (Pignatti, 2017).

Gli usi etnomedicali dei taxa di *Erica* sono documentati fin dall'antichità. Dioscoride, infatti, cita i cataplasmi ottenuti dalle foglie di *Erica* s.l., affermando che “guariscono i morsi dei serpenti” (Gunther, 1959). In Africa e Asia, le sommità fiorite e le foglie venivano tradizionalmente impiegate, in infusi e decotti per trattare infezioni del tratto urinario, infiammazioni renali, gotta, reumatismi e affezioni respiratorie lievi (Jabal et al., 2025).

In Turchia, *E. arborea* ed *E. manipuliflora* Salisb. sono ampiamente utilizzate nella medicina tradizionale per il trattamento di numerose condizioni, tra cui infezioni delle vie urinarie, calcoli renali, ipertensione e malattie infiammatorie, oltre che per favorire la perdita di peso (Nazemiyeh et al., 2008; Sargin 2021; Jabal et al., 2025).

In Algeria, *E. arborea* è impiegata nella medicina tradizionale per disturbi gastrointestinali come diuretico, antinfiammatorio e antimicrobico per una varietà di condizioni (Yaici et al., 2021; Amroun et al., 2021).

Nei paesi dell'Europa meridionale, gli impieghi medicinali tradizionali più documentati riguardano il trattamento di disturbi urinari, prostatici e renali, attraverso infusi e decotti (Jabal et al., 2025). *Erica arborea* è stata storicamente utilizzata anche per la produzione di carbone vegetale e pipe grazie al legno compatto e resistente della sua radice, mentre i fiori di *E. cinerea* L. e *E. multiflora* sono una fonte importante di nettare mellifero.

Recentemente, estratti metanolici e acquosi di *Erica* spp. hanno mostrato interessanti attività antiossidanti, antinfiammatorie, anti-urolitiasiche, antibatteriche, antimicrobiche, antivirali, antisettiche, astringenti, antiulcera, analgesiche e antiiperlipidemiche (Ay et al., 2007; Ben Sassi et al., 2008; Sadki et al., 2010; KÖROĞLU & KENDİR, 2012; Guendouze-Bouchefa et al., 2015; Zengin et al., 2019; Yüksel et al., 2021; Amari et al., 2023; Gadouche et al., 2023; Jabal et al., 2025).

Il fitocomplesso delle specie di *Erica* è dominato da un'ampia varietà di prodotti naturali, tra cui fenoli semplici, derivati dell'acido caffeico e composti fenilpropanoidi, insieme a flavonoidi glicosilati, tannini, acidi triterpenici e iridoidi (Guendouze-Bouchefa et al., 2015; Adu-Amankwaah et al., 2024).

Tra i composti più rappresentativi figurano: arbutina, un glicoside fenolico ad azione antisettica urinaria; acidi fenolici (caffeico, ferulico, p-cumarico) e i loro esteri glicosilati; flavoni e flavonoli (luteolina, quercetina, kaempferolo) spesso presenti come mono- o diglicosidi; triterpenoidi come l'acido ursolico e oleanolico (Ștefănescu et al., 2019; Zengin et al., 2019; Yüksel et al., 2021; Gadouche et al., 2023).

La presenza in quantità elevate di fenoli e flavonoidi è coerente con l'adattamento di queste specie a condizioni aride e soleggiate, dove tali metaboliti svolgono ruoli difensivi e protettivi nei confronti di radiazioni UV, oltre a rappresentare validi marcatori chemotassonomici per il genere e la famiglia (Harborne & Baxter, 1999; Wink, 2003).

Negli ultimi anni, l'interesse verso la composizione fitochimica delle specie di *Erica* è aumentato, poiché questi composti mostrano un grande potenziale per lo sviluppo di nuovi farmaci e fitoterapici. Ad esempio, Dias et al., (2015) hanno studiato la composizione

fitochimica di estratti acquosi di *Erica australis* L. mediante cromatografia liquida ad alte prestazioni con rivelatore a diodi (HPLC-DAD).

I composti identificati hanno incluso: miricetina 3-O-glucoside, miricetina 3-O-ramnoside, quercetina 3-O-ramnoside, kaempferolo 3-O-ramnoside e quercetina acetil-ramnoside.

Caleja et al., (2019) hanno studiato la composizione fitochimica di *E. australis* evidenziando la presenza di acidi fenolici e flavonoidi; in particolare il gruppo principale di composti nel campione era rappresentato da acetilquercetina-O-ramnoside.

Velikovi et al., (2017) hanno esaminato il profilo fenolico di *Erica carnea* L. mediante analisi HPLC-DAD, utilizzando diversi metodi di estrazione: estrazione con acqua subcritica (SCW), estrazione Soxhlet (SE), estrazione assistita da microonde (MAE), macerazione (MAC) ed estrazione assistita da ultrasuoni (UAE), evidenziando, seppur con differenti percentuali, la presenza di acido rosmarinico, quercetina, rutina, acido protocatecuico, acido p-idrossibenzoico, acido caffeico, acido vanillico e acido gallico.

Amroun et al., (2021) hanno utilizzato HPLC-DAD-MS per analizzare la composizione fitochimica dell'estratto acquoso enzimatico di *E. arborea* (EAAE).

I principali composti fenolici presenti nell'estratto erano quercetina-3-O-ramnoside e acido clorogenico.

Bekkaï et al., (2022) hanno studiato il contenuto fenolico di *Erica multiflora* e *Erica scoparia*. mediante HPLC, identificando composti appartenenti alle classi dei flavonoidi, specialmente derivati della quercetina, miricetina, isoramnetina e kaempferolo.

Tali risultati confermano il potenziale delle piante di *Erica* come fonte di composti fitoterapici, tuttavia, sono necessari ulteriori studi mirati per comprendere meglio i meccanismi molecolari, la sicurezza e l'efficacia dei vari taxa come risorse terapeutiche naturali.

Nell'ambito delle ricerche in corso sui metaboliti delle specie endemiche siciliane, è stato analizzato, mediante analisi UPLC-MS, l'estratto di *Erica sicula* Guss. subsp. *sicula*, mai indagato precedentemente.

Erica sicula* Guss. subsp. *sicula



Figura 70 - *Erica sicula* subsp. *sicula*, Monte Cofano, Trapani.

E. sicula subsp. *sicula* è una camefita fruticosa, si presenta come un cespuglio pulvinante alto 20-40 cm, con rami legnosi, tenaci e pubescenti nella parte superiore. Le foglie sono lineari di 1 x 5-6 mm, verde-lucide nella pagina superiore, incompletamente revolute, con pagina inferiore formante una linea bianca. I fiori sono disposti in gruppi di 4-6 in ombrelle terminali, su peduncoli all'ascella di una brattea lanceolata rosea di 2 x 4 mm. I sepali sono di 4 mm. La corolla è urceolata di 4 x 6 mm, carneo-pallida. Le antere sono incluse, senza appendici. La specie è molto rara, presente solo a Monte Cofano nel Trapanese su rupi calcaree tra 0 e 500 metri (Pignatti, 2017). Da un punto di vista fitosociologico, questa specie fa parte dell'alleanza *Dianthion rupicolae* Brullo & Marcenò 1979, che riunisce le comunità casmofitiche, tendenzialmente mesofile, che risentono in modo limitato dell'influenza dell'aerosol marino e vegetano sulle pareti rocciose degli ambienti costieri o submontane.

Analisi UPLC-MS *Erica sicula* subsp. *sicula*

L'analisi LC-ESI-TOF/MS in modalità negativa ha rivelato un profilo chimico complesso per l'estratto metanolico di *E. sicula* subsp. *sicula* (Figura 71), con un intervallo di tempo di ritenzione compreso tra circa 1,5 e 16,5 minuti.

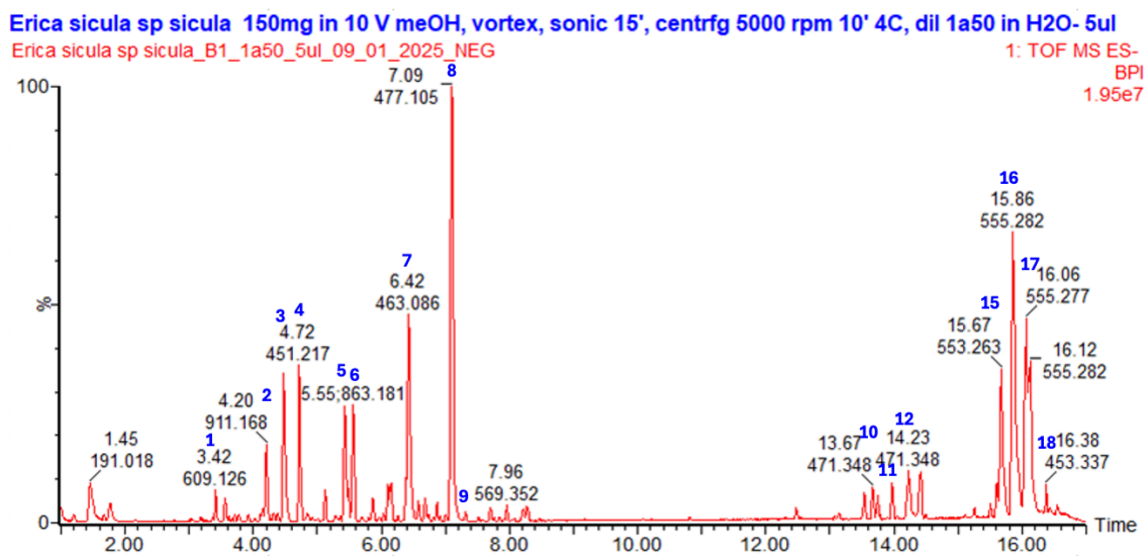


Figura 71 - Cromatogramma di *Erica sicula* subsp. *sicula*

Complessivamente sono stati identificati 19 composti principali (Tabella 42), appartenenti a due gruppi chimici predominanti: Flavan-3-oli e loro oligomeri (proantocianidine) e flavonoidi glicosilati, eluiti tra 1,5 e 8 min; Triterpeni e acidi triterpenici, eluiti nella parte finale del cromatogramma tra 13 e 16,5 min.

Tabella 42 - metaboliti identificati in *Erica sicula* subsp. *sicula*.

N.	m/z	Identificazione presunta	Formula	Frammenti ms/ms	Classe	Note
1	609,123	Gallocatechin-(4 α ->8)-epigallocatechin	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₄	441,0827; 423,0704; 305,0651; 177,0184; 125,0253	gallotannin	
2	911,165	UI procyanidin			flavonoid, flavan-3-ols and oligmers (tannin)	
3	305,066	Galloepicatechin	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	261,0749; 219,0644; 203,0339; 179,0341; 137,0250; 125,0253; 109,0295	flavonoid, flavan-3-ols and oligmers (tannin)	
4	451,217	(epi)catechin derivative		451,217; 405,209; 289,072	flavonoid, flavan-3-ols and oligmers (tannin)	
5	289,071	Epicatechin	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	245,0830; 203,0696; 123,0438; 109,0295	flavonoid, flavan-3-ols and oligmers (tannin)	verified with authentic standard
6	863,181	procyanidin P3 A-type	C ₄₅ H ₃₈ O ₁₈	863,181; 591,113; 407,075; 289,072	flavonoid, flavan-3-ols and oligmers (tannin)	
7	463,087	(iso)rhamnetin-O-deoxyhexoside	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463,086; 317,026; 316,022; 315,016	flavonoid, flavonols	

8	477,105	(iso)rhamnetin-O-hexoside	C22H22O12	477,105; 331,044; 317,026; 316,022; 315,016	flavonoid, flavonols	
9	447,093	Quercetin-O-deoxyhexoside	C21H20O11	301,0332; 300,0275; 271,0234; 255,0300; 151,0025	flavonoid, flavonols	
10	471,347	maslinic acid structural isomer	C30H48O4	not fragmented	triterpenoid	
11	471,347	maslinic acid structural isomer	C30H48O4	not fragmented	triterpenoid	
12	471,347	maslinic acid structural isomer	C30H48O4	not fragmented	triterpenoid	
13	469,331	Triterpenoid	C30H46O4	not fragmented	triterpenoid	
14	471,347	maslinic acid	C30H48O4	not fragmented	triterpenoid	verified with authentic standard
15	553,263	oleanolic acid structural isomer	C30H46O3	453,337;	triterpenoid	
16	555,277	betulinic acid	C30H48O3	455,354	triterpenoid	verified with authentic standard
17	455,352	betulinic acid structural isomer	C30H48O3	not fragmented	triterpenoid	
18	453,337	triterpenoid (oleanonic acid structural isomer)	C30H46O3	not fragmented	triterpenoid	

UI = Unidentified: compounds detected for which a reliable identification could not be proposed, due to the lack of significant matches with authentic standards or spectral libraries.

I picchi iniziali (1–8) rappresentano prevalentemente composti polari appartenenti alla classe dei polifenoli. Il picco 1 (m/z 609,123; RT 3,41 min) è stato attribuito a gallo catechina-(4 α ->8)-epigallocatechina, una proantocianidina dimerica, appartenente alla classe dei gallotannini.

Il picco 2 (m/z 911,165) è stato classificato come UI, ma i frammenti MS/MS suggeriscono la presenza di un oligomero proantocianidinico di ordine superiore. I picchi 3–5 (m/z 305,066; 451,217; 289,071) corrispondono rispettivamente a epicatechina gallato, a un derivato catechinico e a epicatechina, confermata quest'ultima tramite standard autentico. Tutti appartengono alla classe dei flavan-3-oli, composti caratteristici delle Ericaceae, noti per le loro spiccate proprietà antiossidanti (Ștefănescu et al., 2019; Jabal et al., 2025)

Il picco 6 (m/z 863,181) è attribuito a un trimero di flavan-3-oli tipico di diverse specie di *Erica* (Ștefănescu et al., 2019).

I picchi 7–9 (m/z 463,087; 477,105; 447,093) corrispondono a Isorhamnetina-O-deoxyhexoside, Isorhamnetina-O-hexoside e quercetina-O-deoxyhexoside, appartenenti alla

classe dei flavonoidi glicosilati. Questi composti mostrano frammentazioni tipiche dovute alla perdita di zuccheri e rivelano la presenza di agliconi flavonici comuni nelle Ericaceae (Ștefănescu et al., 2019). Nel complesso, questa regione del cromatogramma mette in evidenza la forte rappresentanza di polifenoli (flavan-3-oli e flavonoidi), che costituiscono una delle principali classi fenoliche della famiglia, coinvolte sia nella difesa antiossidante sia nei meccanismi di protezione contro stress ambientali (Ștefănescu et al., 2019).

Nella parte finale del cromatogramma (picchi 10–18), si osserva la presenza predominante di composti con m/z compreso tra 453 e 555, appartenenti alla classe dei triterpeni pentaciclici. In particolare, i picchi 10–14 (m/z 471,347; 469,331) sono stati attribuiti a diversi isomeri strutturali dell'acido maslinico, alcuni confermati tramite standard autentici. I picchi 15–18 (m/z 553–555; 453) corrispondono ad acidi oleanolici e betulinici e ai rispettivi isomeri strutturali, anch'essi confermati in alcuni casi da standard autentici. Questi composti sono tipici metaboliti secondari di *Erica* e di molte altre Ericaceae mediterranee, noti per attività antinfiammatorie, antimicrobiche e citotossiche (Jabal et al., 2025).

Questa regione meno polare del cromatogramma riflette la presenza di composti lipofili, che eluiscono dopo nella corsa cromatografica, coerentemente con la loro minore polarità rispetto ai flavonoidi e ai polifenoli.

In conclusione, il profilo metabolico di *E. sicula* subsp. *sicula* è dominato da flavan-3-oli e loro oligomeri nelle prime frazioni, e da triterpenoidi pentaciclici nelle frazioni successive, delineando una composizione tipica delle Ericaceae mediterranee. La presenza di numerose proantocianidine oligomeriche e flavonoidi glicosilati suggerisce un potenziale ruolo difensivo e antiossidante elevato, mentre i triterpeni confermano la peculiarità chemotassonomica del genere *Erica*, spesso utilizzata in studi sistematici e farmacognostici. La rilevazione di alcuni UI (Unidentified), come nel caso del picco 2, indica la presenza di metaboliti fenolici più complessi, probabilmente oligomeri ad alto grado di polimerizzazione, la cui identificazione richiederebbe ulteriori analisi strutturali.

3.2.4. FABACEAE

3.2.4.1. *Astragalus* L.

Astragalus nebrodensis (Guss.) Strobl

Poiché il genere *Astragalus* e la specie in questione sono già stati descritti nel lavoro sull'analisi degli oli essenziali, in questo capitolo viene discussa solo la parte relativa all'analisi metabolica. L'analisi UHPLC-MS dell'estratto di *A. nebrodensis* ha evidenziato un profilo metabolico complesso (Figura 72), con due regioni principali di

interesse: regione intermedia (RT 5–7 min), dominata da composti fenolici e flavonoidi glicosilati; regione finale (RT 8–12 min, caratterizzata dalla presenza di saponine triterpeniche (Tabella 43).

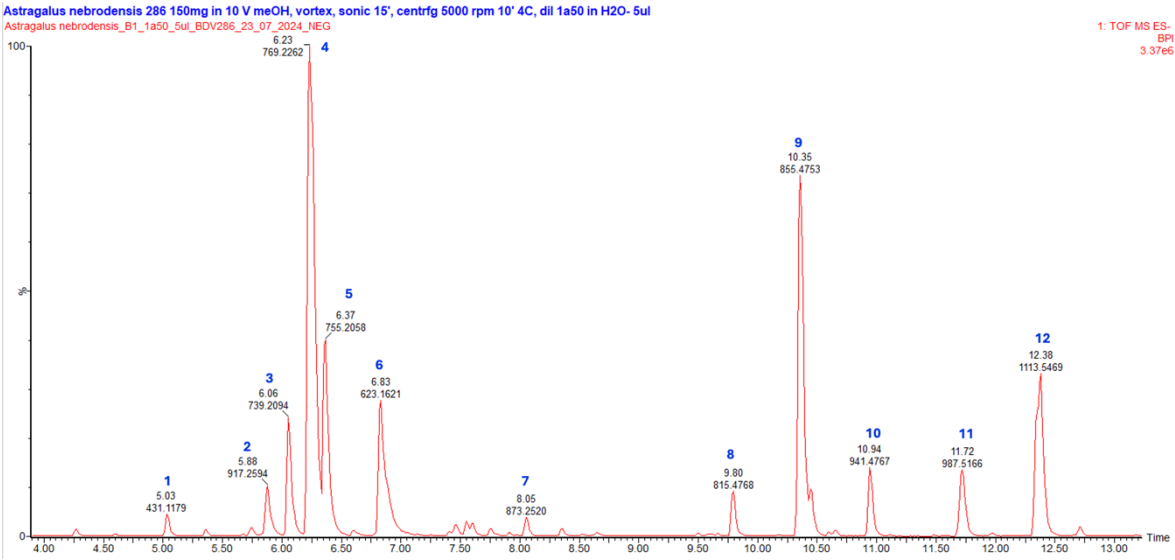


Figura 72 - Cromatogramma di *Astragalus nebrodensis*.

Tabella 43 - metaboliti identificati in *Astragalus nebrodensis*.

N.	m/z	Identificazione presunta	Formula	Frammenti ms/ms	Classe	Note
1	431,1194	Licoagroside B	C18H24O12	125.0236; 329.0878; 99.0446; 369.1194; 161.0469; 203.0570; 243.0889; 143.0358		
2	917,2588	Isorhamnetin-O-hexose-deoxyhexose-hexose-pentose	C39H50O25	315.0522; 299.0208; 314.0430; 623.1674; 655,1545; 737.1983; 755.2084; 179.000	Flavonols	
3	739,2115	Kaempferol 3-O-rutinoside-7-O-rhamnoside (or structural isomer)	C33H40O19	284,0322; 255.0311; 227.0359; 575.1422; 593.1547; 473.1043; 327.0524	Flavonols	
4	769,2233	Isorhamnetin-3-O-2G-rhamnosylrutinoside (or structural isomer)	C34H42O20	315.0522; 299.0208; 314.0430; 605.1595; 503.1247; 179.000	Flavonols	Isorhamnetin is well documented in <i>Astragalus</i> species.
5	755,2084	Isorhamnetin-3-O-2G-pentosyllrutinosid	C33H40O20	315.0522; 299.0208; 314.0430; 605.1595;	Flavonols	Isorhamnetin is well documented in

		e (or structural isomer)		623.1624; 179.000		<i>Astragalus</i> species.
6	623,1624	Isorhamnetin-3-O-rutinoside (or structural isomer)	C28H32O16	315.0522; 299.0208; 314.0430; 271.0238; 243.0317	Flavonols	Isorhamnetin is well documented in <i>Astragalus</i> species.
7	873,2446	Isorhamnetin benzoyl-derivative isomer 2		314.0430; 315.0476; 751.2086	Flavonols	
8	815,4805	C30H52O5-type Cycloartane-O-(pentosyl)-deoxyhexoside	C41H70O13	769.4731; 637.4330; 491.3759	Triterpenoids	
9	855,4782	C30H52O5-type Cycloartane acid - O-(acetylpentosyl)-deoxyhexoside	C44H72O16	811.487; 769.4788; 637.4330; 751.467; 733.4572; 491.3805	Triterpenoids	
10	941,4764	C30H52O5-type Cycloartane-O-(diacetylpentosyl)-deoxyhexoside derivative 1		853.4989; 811.4895; 793.4793; 769.4771; 751.4680; 637.4330; 491.3751	Triterpenoids	
11	987,5237	Soyasaponin I	C48H78O18	941.5142; 923.560; 879.5164; 615.3942; 457.3694; 205.0731; 247.0820	Triterpenoids	
12	1113,5496	Soyasaponin B βg	C54H84O21	1049.5311; 967.5308; 741.4226; 583.4041; 457.3694; 733.4626; 879.5164; 205.0702; 247.0852	Triterpenoids	

UI = Unidentified: compounds detected for which a reliable identification could not be proposed, due to the lack of significant matches with authentic standards or spectral libraries.

I primi picchi (RT 5.03–6.83 min) corrispondono a derivati flavonolici di kaempferolo e isoramnetina, tra cui isoramnetina-3-O-rutinoside, isoramnetina-3-O-2G-rhamnosyl-rutinoside e kaempferolo-3-O-rutinoside-7-O-rhamnoside. Queste molecole, frequentemente documentate nel genere *Astragalus*, rappresentano marcatori chemotassonomici della famiglia Fabaceae e svolgono funzioni antiossidanti e di difesa nei tessuti vegetali (Xiao et al., 2014; Bratkov et al., 2016). Le frammentazioni diagnostiche (m/z 315, 299, 271, 243) confermano la struttura flavonolica. In particolare, l'isoramnetina è un metabolita molto comune nelle specie di *Astragalus*, spesso associato ad attività antiossidanti,

antinfiammatorie e neuroprotettive (Fu et al., 2014). La presenza del picco a m/z 873,2446, attribuito a un derivato benzolico dell'isoramnetina, suggerisce una acilazione aromatica del nucleo flavonolico, fenomeno noto nelle Fabaceae mediterranee (Semmar et al., 2005; Gohar et al., 2009). La seconda parte del cromatogramma mostra numerosi picchi a elevato peso molecolare (m/z 815.48 – 1113.55), caratteristici delle saponine triterpeniche ciclolataniche. Le frammentazioni (m/z 853, 793, 733, 457, 205), indicano la presenza di soyasaponine I e B, nonché derivati dell'acido oleanolico e del cicloartano. Tali composti sono ampiamente riconosciuti per la loro attività immunomodulante, antinfiammatoria e antitumorale (Nalbantsoy et al., 2012; Lee et al., 2013; Mihaylova et al., 2021). Il profilo UHPLC-HRMS di *A. nebrodensis* mostra una co-occorrenza di flavonoli glicosilati (isoramnetina, kaempferolo) e saponine triterpeniche ciclolataniche, coerente con la chemiotassonomia del genere. Le specie di *Astragalus* sono note per l'elevata diversità di triterpenoidi e flavonoidi, associata a proprietà antiossidanti, antinfiammatorie e immunostimolanti (Fu et al., 2014). Questo risultato contribuisce alla caratterizzazione fitochimica del taxon endemico siciliano, fornendo nuovi dati sulle specie mediterranee di *Astragalus* ancora poco indagate.

3.2.4.2. *Genista* L.

Il genere *Genista* (sottofamiglia Faboideae, tribù Genisteae) comprende oltre 140 specie accettate (POWO, 2025), distribuite principalmente nelle regioni temperate e subtropicali dell'Eurasia e del Nord Africa, con un centro di diversità nel bacino del Mediterraneo occidentale (Bacchetta et al., 2011). I taxa di *Genista* sono particolarmente rappresentati nella Penisola Iberica, in Italia centro-meridionale, in Nord Africa e nelle isole mediterranee (Brullo et al., 1993; Bacchetta et al., 2011). Queste piante, per lo più arbustive o suffrutescenti, colonizzano una varietà di ambienti: garighe e macchie mediterranee, rupi calcaree e siliciche, praterie altomontane e ambienti costieri. Molte specie mostrano elevati livelli di specializzazione ecologica, in particolare quelle legate ad habitat rupestri o suoli poveri, ed esibiscono adattamenti morfo-funzionali come portamento pulvinato, riduzione della superficie fogliare e spine, che ne riflettono l'evoluzione adattativa nei contesti mediterranei aridi (Bacchetta et al., 2011; Sanna et al., 2023). Molte specie di *Genista* rivestono da secoli un ruolo importante nella medicina tradizionale mediterranea. Preparazioni a base di parti aeree o fiori come infusi, decotti ed estratti acquosi, sono state storicamente impiegate per trattare disturbi infiammatori e reumatici, problemi gastrointestinali, malattie respiratorie, ipertensione, diabete, ipercolesterolemia e infezioni cutanee (Pinto et al., 2020; Grafakou et

al., 2021). Il genere *Genista* è particolarmente ricco di flavonoidi e isoflavoni, composti secondari che spesso agiscono da fitoestrogeni e antiossidanti (Grafakou et al., 2021).

Tra le specie più studiate a livello etnofarmacologico figura *Genista tridentata* L. (sin. *Chamaespartium tridentatum* (L.) P.E. Gibbs, *Cytisus tridentatus* (L.) Vuk., *Genistella tridentata* (L.) Samp., *Pterospartum tridentatum* (L.) K.Koch), largamente utilizzata nella medicina popolare portoghese come antiinfiammatorio, antiossidante, antidiabetico e cardioprotettivo (Laranjeira et al., 2023; Pinto et al., 2020). Le proprietà biologiche sono attribuite principalmente al contenuto in flavonoidi e isoflavoni, quali genisteina, daidzeina, biochanina A e rutina, noti per le loro attività antiossidanti e antinfiammatorie (Pinto et al., 2020; Grafakou et al., 2021). Altri studi dedicati al genere evidenziano la presenza di alcaloidi, terpenoidi e acidi fenolici, sebbene in misura minore rispetto ai flavonoidi (Şenel et al., 2023). In *G. sagittalis*, ad esempio, l'olio essenziale contiene componenti appartenenti a catene alifatiche, eteri aromatici e derivati terpenoidi, ed è stato studiato in Turchia per l'attività antimicrobica, antibiofilm antibatterica e anti-quorum sensing nei confronti di ceppi Gram-negativi, mostrando attività moderate nei confronti di *Proteus mirabilis* e *Pseudomonas aeruginosa* (Şenel et al., 2023). Oltre agli usi medicinali, diversi taxa del genere *Genista* hanno avuto anche impieghi tintori, cosmetici e industriali. In passato, specie come *G. tinctoria* L. venivano utilizzate per estrarre pigmenti gialli a base di flavoni (es. luteolina) per la tintura naturale di tessuti (Pardo-de-Santayana et al., 2005).

Oggi, gli estratti di *Genista*, sono oggetto di crescente interesse come fonti di composti bioattivi per applicazioni nutraceutiche e cosmetiche, grazie al loro contenuto in polifenoli con potenziale anti-aging, fotoprotettivo e antiossidante (Pinto et al., 2020; Grafakou et al., 2021). Nonostante l'interesse crescente, la maggior parte degli studi fitochimici si è focalizzata su *G. tridentata* e su poche altre specie, con numerosi taxa ancora non investigati sotto il profilo fitochimico e farmacologico (Grafakou et al., 2021). L'Italia, e in particolare il Sud e le isole, costituisce un importante hotspot per la diversità del genere, con numerosi taxa endemici spesso a distribuzione puntiforme o frammentata. (Brullo et al., 1993; Bacchetta et al., 2011; Venditti et al., 2016). Esempi significativi sono *Genista cilentina* Vals., endemismo del Cilento, *G. silana* Brullo, Gangale & Spamp. e *G. brutia* Brullo, Scelsi et Spamp., endemismi calabresi montani, così come endemismi siciliani, quali *G. demarcoi* Brullo, Scelsi & Siracusa, *G. madoniensis* Raimondo, *G. cupanii* Guss. e *G. gasparrinii* (Guss.) C.Presl. Molte di queste specie, mostrano ridotte dimensioni delle popolazioni e alta vulnerabilità a disturbi antropici, cambiamenti climatici e incendi (Brullo et al., 1993; Bacchetta et al., 2011); alcune di esse rientrano in habitat prioritari ai sensi della Direttiva

Habitat 92/43/CEE e sono oggetto di misure di tutela nei siti della rete Natura 2000. La rarità e la frammentazione di questi taxa, unite alla scarsità di dati ecologici e demografici, rendono prioritari studi integrati di tassonomia, ecologia, genetica e fitochimica, sia per migliorare la conoscenza della diversità del genere nell'Italia meridionale, sia per elaborare strategie di conservazione efficaci (Bacchetta et al., 2011; Sanna et al., 2023). Nell'ambito della ricerca in corso sulle specie endemiche siciliane, sono stati analizzati gli estratti di *G. demarcoi*, *G. madoniensis* e *G. cupanii*; purtroppo, in questa analisi, non è stato possibile includere *G. gasparrinii*, esclusiva delle falesie di Monte Gallo a Palermo, poiché la popolazione è stata decimata dall'ultimo incendio che ha interessato l'areale di crescita, rendendone impossibile il campionamento.

***Genista cupanii* Guss.**



Figura 73 - *Genista cupanii*, Madonie, Geraci Siculo.

G. cupanii è un camefita suffruticosa o nanofanerofita, un cespuglio pulvinante alto 20-70 cm, con rami striati, pubescenti, terminanti in spine acute, ramosi. Sono presenti anche spine ascellari, semplici, acute. Le foglie hanno 3 segmenti lineari-spatolati di 1-1,5 x 6-7 mm, le superiori spesso semplici, glabre o con peli sparsi. I racemi terminali sono pauciflori. Il frutto è un legume di 10-12 mm, monospermo. Vegeta esclusivamente sulle Madonie, su suoli acidi e ghiaiosi, in creste e pendii o ai margini di arbusteti montani e schiarite dei boschi di

rovere tra 800 e 1600 metri. Dal punto di vista fitosociologico, questo taxon è specie guida dell'associazione *Genistetum cupanii*.

Analisi UPLC-MS *Genista cupanii*

L’analisi LC–ESI–TOF/MS in modalità negativa per l’estratto di *G. cupanii* ha rivelato un profilo fitochimico complesso (Figura 74), con almeno 19 picchi principali eluiti tra 2,0 e 12,0 minuti.

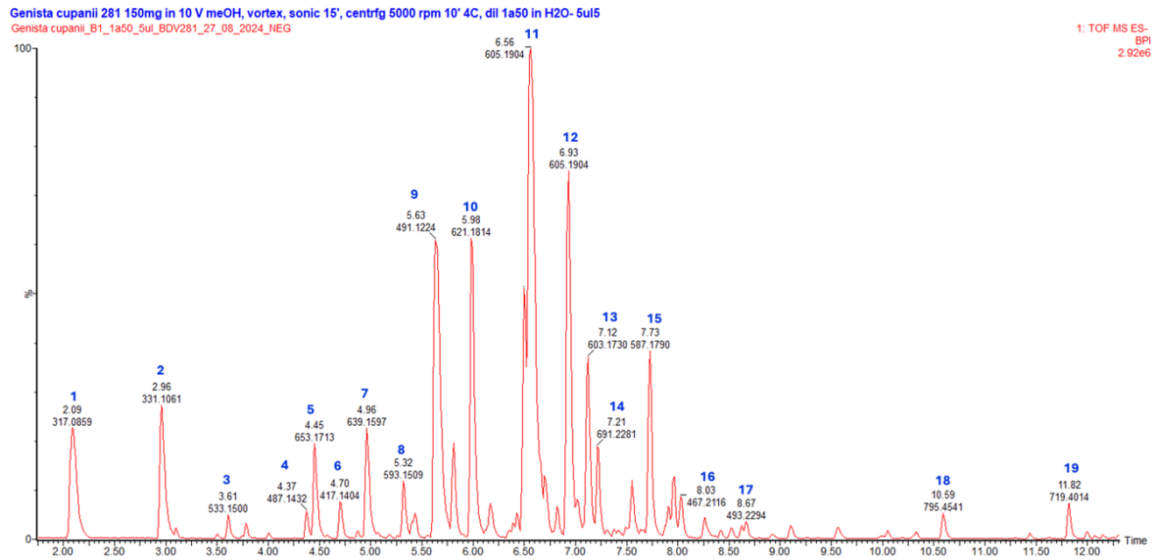


Figura 74 - Cromatogramma di *Genista cupanii*.

Il profilo è dominato da fenoli semplici, derivati fenilpropanoidi, flavonoidi C- e O-glicosilati, oltre a iridoidi e triterpenoidi saponinici (Tabella 44).

Tabella 44 - Metaboliti identificati in *Genista cupanii*.

N.	m/z	Identificazione presunta	Formula	Frammenti ms/ms	Classe	Note
1	317,088	Arbutin	C12H16O7	271,0831; 108,0214; 109,0301	Simple phenolic glycoside (arbutin-type)	
2	331,1052	UI (fragments not present)				
3	533,1514	Coumaric acid-O-dihexoside	C21H28O13	487,1477; 325,0988; 163,0419; 119,0522	Phenylpropanoid glycoside	
4	487,1431	Shikimic acid hexoside derivative	C20H26O11	441,1403; 335,0988; 191,057; 173,047	Shikimate derivative (cyclohexanecarboxylic acid derivative; phenylpropanoid precursor)	
5	653,1718	Acacetin-O-dihexoside	C28H32O15	607,1662; 445,1130; 282,0540; 283,0587	Flavonoid (flavone O-glycoside)	

6	417,1381	Caffeoyl quinic acid	C16H18O9	353,0874; 191,057	Phenolic acid / chlorogenic acid derivative (phenylpropanoid)	
7	639,1596	Apigenin-6,8-di-C- glucoside	C27H30O15	593,1544; 431,0992; 268,0383; 269,0446	Flavonoid C-glycoside	
8	593,1544	Apigenin-6,8-di-C- glucoside isomer	C27H30O15	503,1206; 473,1094; 383,0764; 353,0681; 297,0756	Flavonoid C-glycoside (flavone isomer)	verified with authentic standard
9	491,1179	Physcion-O-hexoside	C22H22O10	445,1130; 283,0621; 284,0652; 268,0383; 240,0435	Anthraquinone O- glycoside	
10	621,1807	Caffeoyl-shikimic acid derivative	C29H34O15	353,0874; 337,0914; 323,0794; 191,057; 179,0353; 135,0447	Phenylpropanoid conjugate (caffeic acid + shikimic acid derivative)	
11	605,1893	3-p-Coumaroylquinic acid-O-hexoside derivative	C29H34O14	499,1478; 337,0952; 191,057; 163,0419	Phenylpropanoid glycoside (p-coumaroyl + quinic acid + sugar)	
12	605,1893	3-p-Coumaroylquinic acid-O-hexoside derivative isomer	C29H34O14	359,0743; 337,0914; 191,057; 173,047; 163,0393;	Phenylpropanoid glycoside (isomer)	
13	603,1718	Caffeoyl shikimic acid hexoside- derivative	C29H31O14	497,1331; 335,0763; 179,035; 161,0252; 135,0447	Phenylpropanoid glycoside (caffeoyl- shikimate conjugate + sugar)	
14	691,2244	3-p-Coumaroylquinic acid-hexoside-ferulate	C33H40O16	499,1478; 337,0952; 191,057	Mixed phenylpropanoid derivative (p-coumaric + ferulic acid glycoside)	
15	587,1772	Coumaroyl-1,5- quinolactone derivative	C29H32O13	319,0815; 163,0419; 119,05	Phenylpropanoid derivative	
16	467,2109	Coumaric acid derivative	C19H34O10	421,2073; 289,1627	Phenylpropanoid derivative	
17	493,2295	Acuminoside	C21H36O10	447,2230; 315,1812	Iridoid glycoside (monoterpenoid derivative)	
18	795,4594	Terpenoid (saponin)	C34H72O17	751,4704; 589,4164	Triterpenoid saponin (terpenoid glycoside)	
19	719,404	Beesioside I	C34H72O17	675,4133; 631,4259; 589,4114	Triterpenoid saponin	

UI = Unidentified: compounds detected for which a reliable identification could not be proposed, due to the lack of significant matches with authentic standards or spectral libraries.

Nella parte iniziale del cromatogramma (RT 2–3 min) compaiono composti polari quali arbutina (m/z 317,085) e un derivato dell'acido gallico (m/z 331,106), riconducibili a glicosidi fenolici e gallotannini, tipici metaboliti secondari delle Fabaceae (Harborne & Baxter, 1999).

La regione intermedia (RT 3,5–8,0 min) è caratterizzata dalla presenza predominante di flavonoidi glicosilati e derivati fenilpropanoidi. Tra i flavonoidi si riconoscono apigenina-6,8-di-C-glucoside (vicenin-2) e suoi isomeri (picchi 7–8), oltre ad acacetina e derivati genisteinici (picchi 5–6), in linea con la ricca produzione di flavoni C-glicosilati e isoflavoni tipica delle specie mediterranee di *Genista* (El-Shazly et al., 1999; Simões et al., 2020; Grafakou et al., 2021). Vicenin-2 (m/z 593,150) è stata confermata mediante standard autentico ed è un metabolita comunemente riportato nel genere (Harborne & Baxter, 1999; Simões et al., 2020).

Sono inoltre presenti numerosi derivati dell'acido caffeico, ferulico e p-cumarico eluiti tra 3,5 e 8 min e identificati come caffeoyl shikimic acid derivatives, coumaroyl-hexosidi, feruloyl-quinic acid conjugates e isomeri. Questi composti rientrano nel metabolismo fenilpropanoide e sono frequentemente osservati nelle Fabaceae, dove svolgono ruoli antiossidanti, difensivi e chemotassonomici (Harborne & Baxter, 1999; Wink, 2003).

Nella regione finale (RT 10,5–12,0 min) si osservano composti a maggiore massa molecolare e scarsa polarità, tra cui saponine triterpeniche (m/z 795, 454) e triterpenoidi non frammentati, come Beesioside I (picchi 18–19). L'eluizione tardiva riflette la loro struttura apolare e polimerica tipica, e la loro presenza è coerente con quella osservata in altre *Genista* mediterranee, dove rappresentano una frazione minore ma biologicamente rilevante per attività antimicrobiche e citotossiche (Sparg et al., 2004; Vincken et al., 2007; Grafakou et al., 2021).

In conclusione, il fitocomplesso di *G. cupanii* mostra una netta predominanza di composti fenolici e flavonoidici, integrata da fenilpropanoidi e terpenoidi, configurando un profilo tipico del genere *Genista* mediterraneo, noto per la diversità strutturale degli isoflavoni, dei flavoni C-glicosilati e dei derivati fenilpropanoidi (El-Shazly et al., 1999; Wink, 2003; Grafakou et al., 2021). La combinazione di queste classi suggerisce un potenziale biologico multifattoriale (antiossidante, antimicrobico, difensivo), coerente con quanto riportato per altre specie affini.

***Genista demarcoi* Brullo, Scelsi & Siracusa**



Figura 75 - *Genista demarcoi*, Madonie, Isnello.

G. demarcoi si presenta come un arbusto a portamento pulvinato, alto 30–80 cm. I rami sono sottili (fino a 1 mm Ø), flessibili, brevi, striati, ottusi o debolmente acuti, alterni o densamente fascicolati, ricoperti da indumento sericeo. Le foglie trifogliate, con le superiori spesso semplici; segmenti lineari, revoluti, pelosi, lunghi 4–14 mm. Le infiorescenze sono composte da racemi densi, lunghi 1,5–7 cm, portanti 3–11 fiori. Il frutto è un legume subrotondo o ovato-subrotondo, peloso ma spesso quasi glabro lungo il margine inferiore, con rostro ricurvo. La specie vegeta, in associazione con numerose altre specie casmofite, su falesie e affioramenti rocciosi solo lungo un breve tratto di una gola nei pressi di Isnello. Dal punto di vista fitosociologico, la specie appartiene all'*Anthemido–Centauretum busambarensis*, un'associazione del *Dianthion rupicolae*, descritta da Brullo & Marcenò (1979) (Brullo et al., 1993; Pignatti, 2017).

Analisi UPLC-MS *Genista demarcoi*

L'analisi LC–ESI–TOF/MS in modalità negativa ha evidenziato un profilo fitochimico ricco e diversificato per l'estratto di *G. demarcoi* (Figura 76), con tempi di ritenzione compresi tra 3,5 e 13 minuti e la presenza di 18 picchi principali.

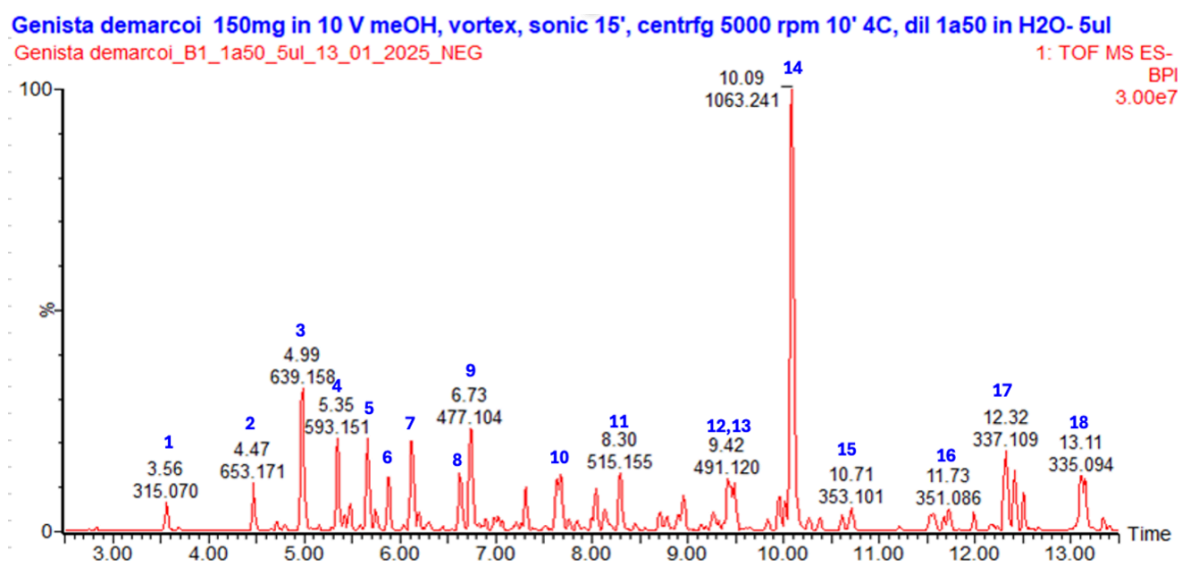


Figura 76 - Cromatogramma di *Genista demarcoi*.

I composti identificati (Tabella 45) appartengono prevalentemente alle classi dei derivati fenolici, isoflavonoidi glicosilati e prenilati.

Tabella 45 - Metaboliti identificati in *Genista demarcoi*.

N.	m/z	Identificazione presunta	Formula	Frammenti ms/ms	Classe	Note
1	315,072	Dihydroxybenzoic acid-O-hexoside	C ₁₃ H ₁₆ O ₉	153,0178; 152,0117; 108,0214; 109,0279	dihydroxybenzoic acid derivative	
2	653,171	methyl genistein-O-dihexoside	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₅	445,1140; 282,0529; 283,0587	isoflavonoid, isoflavone	
3	639,156	Genistein-O-dihexoside	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	593,1506; 431,0996; 268,0367; 269,0433	isoflavonoid, isoflavone	
4	593,150	Vicenin-2 (Isovitexin 8-C-glucoside)	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	503,1201; 473,1087; 383,075; 353,0666; 297,0772	flavonoid, flavone	verified with authentic standard
5	491,120	methytl-genistein-O-hexoside	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	445,114; 283,063	isoflavonoid, isoflavone	
6	447,185	UI		447,185; 401,178; 221,117; 177,128		
7	431,100	UI		431,100; 311,057; 283,063;		
8	447,092	luteolin-O-hexoside	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	285,0411; 284,0318; 256,035; 151,0026	flavonoid, flavone	
9	477,103	Genistin (Genistein 7-O-glucoside)	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	431,100; 269,043; 268,037	isoflavonoid, isoflavone	verified with authentic standard

10	1035,200	Genistein-C-(malonyl)-glucoside or isomer	C ₂₄ H ₂₂ O ₁₃	517,098; 473,107; 353,066; 311,057; 270,048; 269,047	isoflavonoid, isoflavone	
11	515,155	Methyl genistein-O-hexoside derivative		515,155; 353,101; 283,059; 282,053	isoflavonoid, isoflavone	
12	491,119	Methyl genistein-O-hexoside (hydroxymethoxyisoflavone) or structural isomer	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	239,035; 268,037; 283,059; 445,114	isoflavonoid, isoflavone	
13	1151,215	UI		369,061; 327,051;		
14	1063,234	Methyl genistein -O-(malonyl)-hexoside or isomer	C ₂₅ H ₂₄ O ₁₃	283,0626; 487,126; 1019,246; 1063,2334	isoflavonoid, isoflavone	
15	353,102	Ficuisoflavone or structural isomer	C ₂₀ H ₁₈ O ₆		prenylated isoflavone	
16	351,087	Hydroxyalpinumisoflavone or structural isomer	C ₂₀ H ₁₆ O ₆	351,086; 293,044	prenylated isoflavone	
17	337,108	Licoflavone C or structural isomer	C ₂₀ H ₁₈ O ₅	337,108; 293,0439; 281,0451; 219,0652; 117,034	prenylated isoflavone	
18	335,092	Alpinumisoflavone or structural isomer	C ₂₀ H ₁₆ O ₅	335,094; 317,080; 133,030	prenylated isoflavone	

UI = Unidentified: compounds detected for which a reliable identification could not be proposed, due to the lack of significant matches with authentic standards or spectral libraries.

Il primo picco (RT 3,55 min; m/z 315,07) è stato attribuito ad acido diidrossibenzoico-O-esoside, un derivato fenolico glicosilato. I picchi successivi (2–5; m/z 653,171; 639,158; 593,150; 491,120) corrispondono a genisteina e metil-genisteina glicosilate in diverse forme, come indicato dagli ioni frammento caratteristici (m/z 283 e 268) tipici dell'aglicone genisteinico. Questi isoflavonoidi glicosilati sono costituenti chemiotassonomici caratteristici del genere *Genista*, e la loro presenza è coerente con quanto riportato in altre specie affini, come *G. tinctoria*, *G. spartioides* e *G. ephedroides* (Harborne & Baxter, 1999; El-Shazly et al., 1999).

Nella regione intermedia (RT 6,0–9,5 min, figura S18) si osservano composti come luteolin-O-hexoside (picco 8, m/z 447,092) e genistina (genistein-7-O-glucoside) (picco 9, m/z 477,103), entrambi confermati tramite standard autentici. Il picco 10 (RT 8,3 min; m/z 1035,200) è attribuito a genistein-C-(malonyl)-glucoside o suo isomero, mentre il picco 11 (m/z 515,155) rappresenta un derivato metossi-genistein-O-hexosidico. Queste forme acilate o metilate degli isoflavonoidi sono frequenti nei legumi e in particolare nelle specie mediterranee di *Genista*, dove svolgono ruoli di difesa e contribuiscono alla diversità

strutturale del profilo secondario (Simoes et al., 2020; Grafakou et al., 2021) e sono considerati importanti marcatori chemiotassonomici per il gruppo, oltre a possedere rilevanti proprietà biologiche (attività antiossidanti, estrogeniche, antimicrobiche e citotossiche). La loro presenza nei tempi di ritenzione più lunghi è coerente con la maggiore lipofilia conferita dalla prenilazione, che ne ritarda l'eluizione (Botta et al., 2005). Complessivamente, il profilo cromatografico di *Genista demarcoi* è risultato caratterizzato da isoflavonoidi glicosilati nelle regioni iniziali e intermedie, e da isoflavoni prenilati nelle regioni finali, con la presenza minore, ma significativa, di derivati fenolici semplici. Questa composizione è perfettamente in linea con la fitochimica tipica del genere *Genista*, noto per la ricchezza in isoflavoni (in particolare derivati della genisteina) e la presenza di forme prenilate, spesso usate per scopi chemiotassonomici e farmacognostici. Inoltre, la combinazione di glicosilazione, metilazione, acilazione e prenilazione osservata nei metaboliti riflette la diversificazione strutturale tipica delle Fabaceae, che consente una vasta gamma di ruoli ecologici e biologici.

***Genista madoniensis* Raimondo**



Figura 77 - *Genista madoniensis*, Madonie, Gratteri.

G. madoniensis si presenta come un arbusto eretto, con altezza variabile da 30 cm fino a oltre 150. Il fusto è striato con spine ascellari, terne e lunghe oltre 2,5 cm nei rami inferiori,

semplici e fino a 2,5 cm nei rametti superiori. Le foglie sono trifogliate; segmenti fogliari lineari-lanceolati, lunghi 5–9 mm e larghi 1–1,5 mm. Le infiorescenze sono formate da racemi allungati, portanti da 10 a 40 fiori. Il frutto è un legume monospermo, ovato-acuminato. La specie si distingue da *G. cupanii* per le dimensioni maggiori e il portamento arbustivo eretto, la presenza di spine terne, i racemi allungati privi di spina terminale, il numero di fiori circa doppio, la pelosità sericea più lunga e densa, il diverso periodo di fioritura e l'ecologia. Così come, si differenzia da *G. triacanthos* per la taglia maggiore, la dimensione delle spine più sviluppata, i fiori di dimensioni superiori, il calice pubescente e i racemi più lunghi con un numero maggiore di fiori.

Questa specie è un endemismo ristretto alla Sicilia centro-settentrionale, presente in un'area limitata lungo i versanti nord-occidentali dei Monti delle Madonie, tra i comuni di Lascari, Gratteri e Collesano. Vegeta tra 200 e 600 metri nel sottobosco delle formazioni a *Quercus suber* L. o in garighe acidofile dei *Cisto-Lavanduletea*, su substrati silicei o sabbiosi derivanti dalla degradazione di quarzareniti. (Raimondo, 1999; Pignatti, 2017).

Analisi UPLC-MS *Genista madoniensis*

L'analisi LC-ESI-TOF/MS in modalità negativa per l'estratto di *G. madoniensis* ha rivelato un profilo fitochimico caratterizzato da numerosi picchi compresi tra 2 e 12 min di tempo di ritenzione (Figura 78).

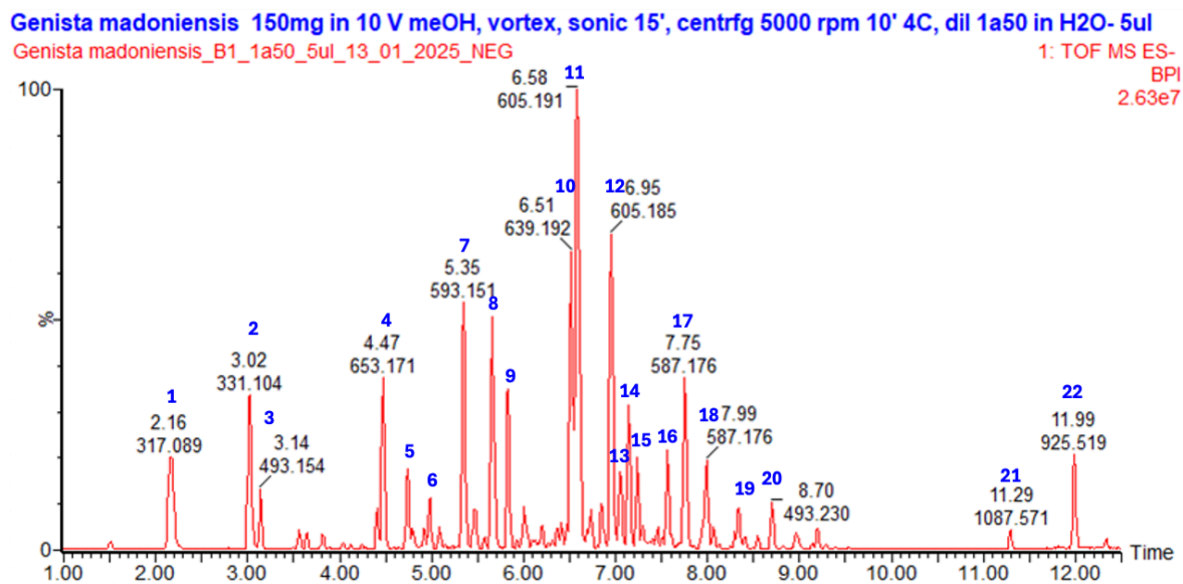


Figura 78 - Cromatogramma di *Genista madoniensis*.

Complessivamente sono stati individuati 22 composti principali (Tabella 46), appartenenti a tre grandi classi: derivati fenolici semplici e idrossicinnamici, eluenti nella regione iniziale

e centrale del cromatogramma; flavonoidi e isoflavoni glicosilati, distribuiti soprattutto nella regione intermedia; triterpenoidi, rilevati nella regione più apolare del cromatogramma.

Tabella 46 - metaboliti identificati in *Genista madoniensis*.

N.	m/z	Identificazione presunta	Formula	Frammenti ms/ms	Classe	Note
1	317,087	UI		271,0773; 151,039; 108,0195; 109,0268		
2	331,103	Gallic acid-derivative		285,099; 169,0141; 151,0026; 125,0225	gallotannin	
3	493,157	UI	C ₁₉ H ₂₈ O ₁₂	447,1494; 331,1015		
4	653,171	Methyl genistein-O-dihexoside	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₅	445,1140; 282,0529; 283,0587	isoflavonoid, isoflavone	
5	417,138	caffeoylquinic acid (chlorogenic acid)	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353,0874; 191,057	hydroxycinnamic acid derivative	verified with authentic standard
6	639,156	Genistein-O-dihexoside	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	593,1506; 431,0996; 268,0367; 269,0433	isoflavonoid, isoflavone	
7	593,150	Vicenin-2 (Isovitexin 8-C-glucoside)	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	503,1201; 473,1087; 383,075; 353,0666; 297,0772	flavonoid, flavone	verified with authentic standard
8	491,119	Methyl genistein-O-glucoside or structural isomer	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	445,1157; 283,0604; 268,037	isoflavonoid, isoflavone	
9	613,176	hydroxybenzoic acid-O-hexoside derivative	C ₂₆ H ₃₂ O ₁₄	567,172; 405,116; 299,076; 137,025; 93,034	hydroxybenzoic acid derivative	
10	639,192	coumaric acid-O-hexose derivative		593,189; 431,133; 325,091; 163,040; 119,049	hydroxycinnamic acid derivative	
11	605,187	Coumaroylquinic acid-O-hexoside derivative	C ₂₉ H ₃₄ O ₁₄	499,1443; 337,0960; 191,0565; 163,0398	hydroxycinnamic acid derivative	
12	605,187	Coumaroylquinic acid-O-hexoside derivative	C ₂₉ H ₃₄ O ₁₄	337,096; 191,056; 173,046; 163,040	hydroxycinnamic acid derivative	
13	447,093	Kaempferol 3-O-glucoside	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	284,034; 285,0425	flavonoid, flavonol	verified with authentic standard
14	603,172	Caffeoyl shikimic acid hexoside-derivative	C ₂₉ H ₃₁ O ₁₄	497,1331; 335,0763; 179,035; 161,0252; 135,0447	hydroxycinnamic acid derivative	
15	691,224	Coumaroylquinic acid-hexoside-ferulate	C ₃₃ H ₄₀ O ₁₆	499,1478; 337,0952; 191,057	hydroxycinnamic acid derivative	

16	725,232	coumaroyl hexoside derivative	C31H36O17	517,171; 325,0914; 163,0494; 119,05	hydroxycinnamic acid derivative	
17	587,176	Coumaric acid derivative	C29H32O13	587,176; 319,0808; 163,0398; 119,0488	hydroxycinnamic acid derivative	
18	587,176	Coumaric acid derivative	C29H32O13	319,081; 163,040; 119,049	hydroxycinnamic acid derivative	
19	431,133	Coumaric acid derivative		431,133; 163,040; 119,049	hydroxycinnamic acid derivative	
20	493,230	UI	C21H36O10	447,2230; 315,1812		
21	1087,571	UI		not fragmented		
22	925,512	UI triterpenoid saponin		925,512; 509,398	triterpenoid saponin	

UI = Unidentified: compounds detected for which a reliable identification could not be proposed, due to the lack of significant matches with authentic standards or spectral libraries.

Il primo picco (1, RT 2,16; m/z 317,087) è stato classificato come UI (Unidentified), ma i frammenti MS/MS indicano una possibile natura fenolica. Il picco 2 (RT 3,00; m/z 331,104) è attribuito a un derivato dell'acido gallico, appartenente alla classe dei gallotannini, tipici metaboliti fenolici di molte Fabaceae (Harborne & Baxter, 1999).

Il picco 3 (RT 3,14; m/z 493,157) è un composto non identificato con certezza, ma presenta frammentazioni compatibili con strutture glicosilate complesse. I picchi successivi (4 e 6; m/z 653,171 e 639,156) sono attribuiti rispettivamente a metil-genisteina-O-diesoside e genisteina-O-diesoside, due isoflavoni glicosilati con frammenti diagnostici m/z 283 e 268, tipici degli agliconi genisteinici (Simoes et al., 2020). Il picco 7 (m/z 593,150) corrisponde a vicenin-2 (isovitexina 8-C-glucoside), confermato mediante standard autentico. Questa molecola rappresenta un flavone C-glicosilato comune in molte specie di *Genista*. (Harborne & Baxter, 1999; Veitch, 2013). La regione intermedia (RT 5,0–8,5 min) è dominata da una serie di composti appartenenti ai derivati dell'acido caffeico, p-cumarico e ferulico, legati a zuccheri o ad altre unità fenoliche. Il picco 5 (m/z 417,138) è attribuito all'acido caffeilchinico (clorogenico), confermato con standard autentico. I picchi 9–12 (m/z 613,176; 639,192; 605,187) rappresentano derivati dell'acido idrossicinnamico. Il picco 13 (m/z 447,093) è stato identificato come kaempferolo-3-O-glucoside, confermato tramite confronto con standard. Altri composti (14–18; m/z 603–587) includono caffeoyl shikimic acid derivatives, feruloyl- e coumaroyl-hexoside e derivati cumarici, tipici del metabolismo fenilpropanoide delle Fabaceae, svolgendo ruoli antiossidanti e di difesa, oltre a essere buoni marcatori chemiotassonomici (Harborne & Baxter, 1999; Wink, 2003).

Nella regione finale (RT 11–12 min), i picchi 21 (m/z 1087,571) e 22 (m/z 925,519) sono stati classificati rispettivamente come triterpenoide non frammentato e triterpenoid saponin, appartenenti a classi terpeniche apolari. La loro eluizione tardiva riflette la scarsa polarità e la struttura polimerica tipica dei saponosidi triterpenici. Sebbene questi composti siano meno numerosi rispetto ai fenolici, rappresentano una componente tipica del fitocomplesso di molte *Genista* mediterranee, contribuendo alle attività biologiche (ad es. antimicrobiche e citotossiche) (Grafakou et al., 2021). Il profilo di *Genista madoniensis* evidenzia una predominanza di derivati fenolici e isoflavonoidi glicosilati, in particolare genisteina e suoi derivati metilati/acilati, associati a derivati dell'acido idrossicinnamico. Questo schema è caratteristico delle specie mediterranee del genere *Genista*, note per la biosintesi ricca e diversificata di isoflavoni, flavoni C-glicosilati e fenilpropanoidi (El-Shazly et al., 1999; Harborne & Baxter, 1999; Wink, 2003). Anche in questa specie, la presenza combinata di glicosilazione, metilazione e acilazione conferisce un'elevata diversità strutturale, mentre la presenza di triterpenoidi nella frazione finale aggiunge una componente lipofila al profilo chimico complessivo.

3.2.5. LAMIACEAE

3.2.5.1. *Sideritis* L.

Il genere *Sideritis* comprende oltre 145 specie erbacee e arbustive riconosciute, distribuite prevalentemente nelle regioni temperate e subtropicali dell'emisfero boreale, estendendosi dalle Canarie al bacino del Mediterraneo, fino al Caucaso, Asia Centrale e Cina occidentale. La maggior parte delle specie si concentra nell'area mediterranea, con due poli principali di diversità: da un lato la Penisola Iberica, il Nord Africa e le Isole Canarie; dall'altro la Turchia e la regione del Caucaso. In particolare, Spagna e Turchia ospitano il maggior numero di specie endemiche (Güvenç et al., 2005; Aslan et al., 2006; Loğoğlu et al., 2006).

L'uso terapeutico di *Sideritis* s.l. ha origini antiche e viene documentato già da Dioscoride nel I secolo d.C., che le descriveva nel “Materia Medica” per la guarigione delle ferite.

Il nome del genere, infatti, deriva dal greco “sideros” (ferro) e fa riferimento alle proprietà vulnerarie di queste piante per curare le ferite, favorendo la cicatrizzazione. Successivamente, nel corso dei secoli, queste piante hanno trovato impiego in numerose tradizioni popolari come tè, decotti e infusi, sia come rimedi per malattie respiratorie e gastrointestinali, sia come agenti antinfiammatori e cicatrizzanti (Font Quer, 2000; Baser, 2002; González-Burgos et al., 2011). In Spagna, ad esempio, *Sideritis* s.l è nota con il nome

popolare di “rabo de gato” o “zahareña” e viene utilizzata in decotti per disturbi gastrici, problemi epatici e come tonico. In Grecia, il “té delle montagne” preparato con *S. syriaca* L. è tradizionalmente consumato per alleviare sintomi influenzali e raffreddori, mentre in Turchia è impiegato come espettorante e tonico (Kargioglu et al., 2008). Gli estratti di foglie e fiori di *S. leptoclada* O. Schwarz & P. H. Davis sono impiegati, in Turchia, come espettoranti contro tosse e raffreddori (Kargioglu et al., 2008).

Negli ultimi decenni, l'interesse scientifico per questo genere è cresciuto considerevolmente. La grande variabilità nei metaboliti secondari dei vari taxa ha stimolato numerosi studi fitochimici e farmacologici, che hanno integrato anche approcci tassonomici e genetici, con l'obiettivo di valorizzare il potenziale terapeutico delle diverse specie e comprenderne meglio la diversità morfologica e chimica, individuando marcatori chemiotassonomici utili (Tomás-Barberán et al., 1988; Barberán et al., 1985; Piozzi et al., 2006).

Infatti, un aspetto rilevante dei taxa di *Sideritis* è la frequente ibridazione naturale tra specie affini che, unita alla grande variabilità morfologica e cromosomica, rendono la classificazione particolarmente complessa (Pisco García & Mateo Sanz, 2000).

Dal punto di vista fitochimico, il genere *Sideritis* è particolarmente ricco di diterpeni, dei quali ne sono stati isolati e caratterizzati oltre 160 strutturalmente diversi, da specie della Penisola Iberica, delle Canarie e dell'area mediterranea orientale (Piozzi et al., 1968; De Quesada et al., 1974; Rodríguez et al., 1975; Gómez-Serranillos et al., 2004).

Le specie dell'area orientale e centrale del Mediterraneo (Turchia, Grecia, Italia) producono quasi esclusivamente diterpeni di tipo kaurano, mentre le specie dell'area occidentale e delle Macaronesie (Canarie, Madeira) sintetizzano anche diterpeni atisanici (Topçu et al., 1999, 2002; Fraga et al., 2003; Kilic et al., 2006).

Gli oli essenziali rappresentano un altro importante gruppo chimico caratteristico del genere. Sebbene le lamiaceae siano generalmente ricche in oli volatili, *Sideritis* s.l. è considerato relativamente “povero” in termini di resa essenziale (Kırimer et al., 2001), ma mostra una notevole variabilità qualitativa e quantitativa tra specie e popolazioni (González-Burgos et al., 2011). I principali costituenti identificati negli oli essenziali includono α -pinene, β -pinene, β -fellandrene, β -cariofillene, germacrene D e camphene, con proporzioni variabili tra specie e aree geografiche. Ad esempio, *Sideritis bilgerana* P.H. Davis e *S. ozturkii* Aytaç & Aksoy, presentano alti contenuti di α -pinene (28–29%) e β -pinene (31–32%), mentre altre specie turche mostrano profili dominati da sesquiterpeni ossigenati (Kırimer et al., 1999, 2004; Iscan et al., 2005).

I flavonoidi costituiscono la classe più abbondante e studiata di metaboliti secondari nel genere *Sideritis*. Numerose ricerche condotte su specie mediterranee e atlantiche hanno documentato la presenza di flavoni metossilati e glicosilati, in particolare derivati della apigenina, luteolina (Piozzi et al., 2006).

Oltre a terpeni, flavonoidi e oli essenziali, nelle specie di *Sideritis* sono stati isolati: acidi grassi, con prevalenza di acido linoleico e oleico nei semi (Ertan et al., 2001); iridoidi, (Alipieva et al., 2009); fenilpropanoidi, come il verbascoside (acteoside), rilevato in più specie, lignani e cumarine (Fraga et al., 1995). Questa grande varietà di metaboliti secondari riflette la complessa storia evolutiva e biogeografica del genere, e rappresenta una base chimica importante per spiegare le numerose attività biologiche documentate.

I taxa del genere *Sideritis*, infatti, sono stati ampiamente studiati per le loro attività biologiche, in particolare quelle antinfiammatorie, antiossidanti, antiulcera, analgesiche e antimicrobiche (González-Burgos et al., 2011).

La maggior parte delle evidenze deriva da studi in vitro e in vivo condotti su estratti acquosi (infusi e decotti) e su estratti organici, con risultati che supportano e in molti casi confermano gli usi tradizionali documentati. Gli estratti di varie specie mediterranee hanno mostrato un'elevata capacità antiossidante.

In particolare, gli infusi di *S. syriaca* hanno rivelato attività di scavenging dei radicali liberi paragonabile o superiore a quella di antiossidanti di riferimento come l'acido ascorbico (Goulas et al., 2014). Questa proprietà è strettamente correlata all'elevato contenuto di flavonoidi e fenilpropanoidi, in particolare verbascoside, luteolina e apigenina glicosilata (González-Burgos et al., 2011). La forte attività antiossidante contribuisce a spiegare gli usi tradizionali delle tisane di *Sideritis* per il rafforzamento dell'organismo e la prevenzione di disturbi infiammatori cronici.

Diversi estratti di *Sideritis* hanno mostrato attività antimicrobica nei confronti di batteri Gram-positivi e Gram-negativi e di alcuni funghi patogeni. Ad esempio, l'olio essenziale di *S. libanotica* ha mostrato un'attività inibitoria nei confronti di *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* e *Candida albicans* (Loğoğlu et al., 2006). Gli infusi di *S. syriaca* hanno evidenziato attività contro *S. aureus*, *E. coli* e *Pseudomonas aeruginosa* (Goulas et al., 2014). Le attività antimicrobiche sono state attribuite alla presenza di terpeni volatili, in particolare α -pinene, β -pinene e germacrene D, oltre che a flavonoidi e verbascoside, noti per la loro azione batteriostatica e battericida (Piozzi et al., 2006; Kırmır et al., 2004).

Negli ultimi anni è cresciuto l'interesse per altre attività farmacologiche associate al genere. Alcuni studi hanno suggerito potenziali effetti neuroprotettivi e nootropici, in particolare per

S. scardica, i cui estratti hanno mostrato inibizione dell'acetilcolinesterasi e miglioramento della memoria in modelli murini (Todorova & Trendafilova, 2014).

L'insieme di questi risultati rende il genere *Sideritis* un interessante candidato per applicazioni nutraceutiche e farmacologiche innovative, rappresentando un esempio emblematico di come, una tradizione etnobotanica consolidata, possa trovare solide basi scientifiche attraverso studi fitochimici e farmacologici approfonditi.

Nell'ambito della ricerca in corso sulle specie endemiche siciliane, è stato analizzato, tramite analisi UPLC-MS, l'estratto di *Sideritis sicula* Ucria, mai indagato fino ad ora.

***Sideritis sicula* Ucria**



Figura 79 - *Sideritis sicula*, Piano Battaglia, Madonie.

S. sicula appartiene al gruppo assai polimorfico di *Sideritis syriaca*, distribuito prevalentemente in Grecia, nei Balcani e nell'Asia occidentale, che trova in Italia il suo limite occidentale. Le popolazioni presenti nella penisola italiana (Appennino centro-meridionale) e in Sicilia sono state riferite all'entità endemica *Sideritis italica*, tuttavia, secondo alcuni autori, le piante presenti sulle Madonie sono sufficientemente distinte a tal punto da meritare il rango di specie autonoma.

S. sicula è una camefita suffrutescente alta 20-60 cm, bianco, lanosa, aromatica. I fusti sono legnosi alla base, con rami eretti, semplici. Le foglie sono obovato-spatolate di 8-12 x 40-50 mm, intere, distanziate. I verticillastri sono 6-12 fiori, l'inferiore distanziato, all'ascella di

foglie normali, gli altri progressivamente ravvicinati in spiga cilindrica. Il frutto schizocarpico è un microbasario con piccoli mericarpi (nucule) glabri, ovoidi, triquetri, con apice ottuso o arrotondato. La specie vegeta solo nella zona montana delle Madonie, su terreno calcareo, tra 1500 e 1950 metri, all'interno delle formazioni orofile dell'alleanza *Cerastio-Astragalion nebrodensis* Pignatti & Nimis ex brullo 1984 (Pignatti, 2017).

Analisi UPLC-MS *Sideritis sicula*

L'analisi LC-ESI-TOF/MS dell'estratto di *Sideritis sicula* (Figura 80), ha permesso di evidenziare un profilo chimico con un tempo di ritenzione compreso tra 3,4 e 10 minuti e la presenza di 17 picchi principali, elencati nella tabella 47.

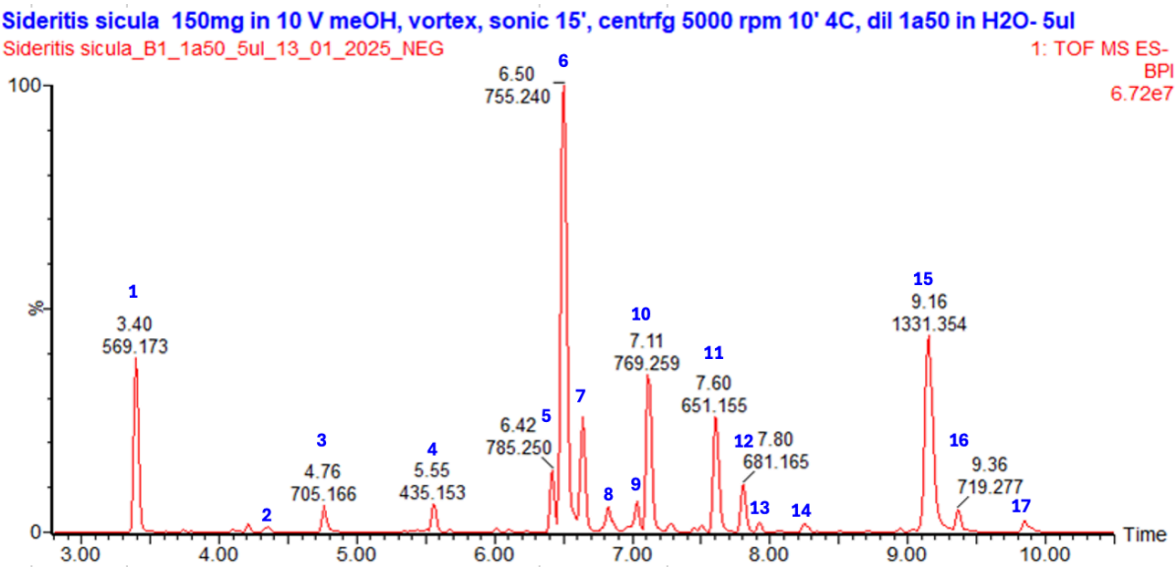


Figura 80 - Cromatogramma di *Sideritis sicula*.

Tabella 47 - Metaboliti identificati in *Sideritis sicula*.

N.	m/z	Identificazione presunta	Formula	Frammenti ms/ms	Classe	Note
1	569,172	UI		523,169; 343,104; 179,056		
2	359,098	dimethoxy monohydroxy benzoic acid hexoside	C15H20O10	197,043; 239,056; 359,098	hydroxybenzoic acid derivative	
3	705,166	caffeoylquinic acid (chlorogenic acid)	C16H18O9	353,090; 191,056; 179,034; 135,045	hydroxycinnamic acid derivative	verified with authentic standard
4	435,153	UI		NF		
5	785,249	Echinacoside structural isomer	C35H46O20	161,024; 623,217; 785,250	hydroxycinnamic acid derivative	

6	755,239	Samioside structural isomer	C34H44O19	593,206; 161,024; 133,030; 135,045; 179,034; 461,168	hydroxycinnamic acid derivative	
7	623,197	Verbascoside	C29H36O15	161,024; 179,034; 461,163; 623,194	hydroxycinnamic acid derivative	verified with authentic standard
8	775,265	Arenarioside/Forsythoside B or structural isomer	C34H44O19	161,0242; 593,2061; 133,0304; 179,0344; 461,1682; 625,2117	hydroxycinnamic acid derivative	
9	799,267	Feruloyl verbascoside	C39H44O18	799,267; 623,217; 461,163; 193,049;	hydroxycinnamic acid derivative	
10	769,255	ferulic acid derivative		769,259; 593,206; 461,168; 315,106; 193,049; 175,039;	hydroxycinnamic acid derivative	
11	651,156	luteolin-O-(acetyl)-dihexoside	C29H32O17	651,155; 609,143; 285,041	flavonoid, flavone	
12	681,166	methoxyhypolaetin-O-(acetyl)-dihexoside	C30H34O18	681,165; 639,158; 315,050	flavonoid, flavone	
13	783,270	martynoside-O-pentose structural isomer	C36 H48 O19	783,268; 607,224; 589,212; 193,049; 175,039; 160,015	hydroxycinnamic acid derivative	
14	623,162	meethyl luteolin-O-dihexoside	C28H32O16	623,160; 299,057; 284,032	flavonoid, flavone	
15	1331,786	meethyl luteolin-O-(acetyl)-dihexoside	C30H34O17	665,171; 299,057; 284,032	flavonoid, flavone	
16	719,276	UI		719,277; 673,267; 329,161		
17	577,134	Apigenin-O-(coumaroyl)-hexoside	C30H26O12	577,136431, 100; 269,043; 163,040; 145,030	flavonoid, flavone	

UI = Unidentified: compounds detected for which a reliable identification could not be proposed, due to the lack of significant matches with authentic standards or spectral libraries.

I metaboliti identificati appartengono principalmente a due classi chimiche: derivati dell'acido idrossicinnamico (acido clorogenico, verbascoside, echinacoside, ecc.), abbondanti nelle regioni iniziali e centrali del cromatogramma; flavonoidi glicosilati, eluenti in corrispondenza delle regioni centrali e finali. Il primo picco (1, RT 3,40; m/z 569,172) non è stato identificato con certezza (UI), ma lo spettro MS/MS suggerisce frammentazioni

riconducibili a derivati fenolici complessi o glicosidi fenolici minori, come spesso osservato nelle Lamiaceae (Petersen & Simmonds, 2003).

Il picco 2 (RT 4,76; m/z 359,098) è stato attribuito a un derivato idrossibenzoico, mentre il picco 3 (RT 4,76; m/z 705,166) corrisponde all'acido caffeilchinico (clorogenico), confermato tramite standard autentico. Questi composti sono comuni nei tessuti fogliari e fiorali delle specie di *Sideritis* e svolgono un ruolo difensivo, antiossidante e allelopatico (González-Burgos et al., 2011).

Nella regione intermedia (RT 5,5–8,0 min) si osservano numerosi picchi riconducibili a glicosidi fenolici complessi, tipici delle Lamiaceae e in particolare del genere *Sideritis*, noto per la ricchezza in fenilpropanoidi glicosilati. Il picco 5 (RT 6,42; m/z 785,250) è stato identificato come echinacoside o isomero strutturale, un diglicoside fenilpropanoide ampiamente distribuito nelle Lamiaceae e Boraginaceae (Petersen & Simmonds, 2003).

Il picco 6 (RT 6,50; m/z 755,239) è attribuito a samioside o suo isomero strutturale, un altro fenilpropanoide glicosilato. Il picco 7 (m/z 623,197) corrisponde a verbascoside, confermato tramite confronto con standard autentico. I picchi 8–10 (m/z 775,265; 799,267; 769,255) rappresentano ulteriori derivati complessi dei fenilpropanoidi, quali arenarioside/Forsythoside B e feruloyl-verbascoside. Questi metaboliti combinano unità zuccherine e acidi fenolici (caffeico, ferulico), e sono ben noti marcatori chemotassonomici per il genere *Sideritis* (Piozzi et al., 2006).

Nella regione finale (RT 7,6–10,0 min) sono presenti diversi flavonoidi glicosilati, tra cui: Luteolin-O-(acetyl)-dihexoside (picco 11, m/z 651,156), Methoxyluteolin-O-(acetyl)-dihexoside (picchi 12 e 15; m/z 681,166 e 1331,786), Apigenin-O-(coumaroyl)-hexoside (picco 17, m/z 577,134).

Questi composti derivano da agliconi flavonici tipici della famiglia (luteolina, apigenina, metossiluteolina), coniugati con zuccheri. I flavonoidi glicosilati nelle *Sideritis* svolgono importanti funzioni antiossidanti e protettive e sono spesso usati come marcatori chemotassonomici e per studi fitochimici comparativi.

Il profilo di *Sideritis sicula* mostra una chiara predominanza di derivati fenilpropanoidici glicosilati, in particolare verbascoside, echinacoside, samioside, insieme a flavoni glicosilati (luteolina e apigenina). Questo schema è coerente con i fitocomplessi riportati per altre specie mediterranee del genere *Sideritis*, che presentano come principali metaboliti secondari i fenilpropanoidi glicosilati e flavonoidi acilati, con attività antiossidanti, antinfiammatorie e protettive.

4. CONCLUSIONI

La ricerca condotta in questo lavoro di tesi si è incentrata sull'analisi dei metaboliti secondari della flora siciliana con particolare riferimento ai taxa endemici o rari.

I composti originati dal metabolismo secondario delle piante, in virtù dell'ampio spettro di attività biologiche e potenziali applicazioni in diversi settori, aprono nuove prospettive per la ricerca scientifica offrendo enormi opportunità in svariati ambiti.

I risultati ottenuti, da un lato sottolineano l'importanza degli studi chemiotassonomici, divenuti ormai uno strumento fondamentale per chiarire controversie tassonomiche irrisolvibili attraverso la sola analisi morfologica, per la revisione delle famiglie e dei generi e la comprensione delle relazioni evolutive tra le varie specie e l'ambiente che le circonda; dall'altro, dimostrano come il patrimonio floristico dell'isola possa ancora essere valorizzato attraverso l'analisi della diversità chimica dei metaboliti secondari dei taxa che lo costituiscono.

In conclusione, questo lavoro fornisce un importante contributo scientifico che arricchisce ulteriormente la conoscenza sulla biodiversità floristica e chimica delle piante siciliane, mettendo in luce come la combinazione di studi tassonomici, chimici e biologici, sia di fondamentale importanza per una visione unitaria e moderna della botanica e per la valorizzazione e tutela di questo straordinario patrimonio.

5. SEZIONE SPERIMENTALE

5.1. Materiale vegetale

- *Artemisia campestris* subsp. *variabilis* è stata raccolta a dicembre 2023 nei pressi della strada provinciale 42 tra Gravitelli e contrada Bianco, Messina, Sicilia, Italia (38°11'44" N 15°31'41" E), su terreno sabbioso a 190 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Alessandro Crisafulli, Università degli Studi di Messina e dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. L'esemplare del voucher (PAL 109762) è stato conservato presso l'Herbarium Mediterraneum Panormitanum dell'Orto Botanico dell'Università degli Studi di Palermo.
- *Astragalus nebrodensis* è stata raccolta a giugno 2023 sul Monte Quacella, vicino la strada provinciale 119, Polizzi Generosa, Sicilia, Italia (37°51'49" N 14°0'37" E), su terreno calcareo dolomitico a 1410 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. L'esemplare del voucher (PAL 109785) è stato conservato presso l'Herbarium Mediterraneum Panormitanum dell'Orto Botanico dell'Università degli Studi di Palermo.
- *Cachrys pungens* è stata raccolta a maggio 2023 sui monti Peloritani, Messina, Sicilia (Italia) (38°13'02" N 15°32'00" E) a 280 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Alessandro Crisafulli, Università degli Studi di Messina, e dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. L'esemplare del voucher (PAL 109765) è stato depositato presso il Dipartimento STEBICEF, Università degli Studi di Palermo.
- *Calendula suffruticosa* subsp. *fulgida* è stata raccolta a gennaio 2024 sulla collina della chiesa di Palostrico, vicino alla strada provinciale 56 di Rometta, Messina, Sicilia (38°10'16" N 15°24'7" E) su terreno siliceo a 530 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Alessandro Crisafulli, Università degli Studi di Messina, e dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. L'esemplare del voucher (PAL 109764) è stato depositato presso il Dipartimento STEBICEF, Università degli Studi di Palermo.
- *Capparis spinosa* e *Capparis orientalis* sono state raccolte tra maggio e settembre 2021 in ventidue stazioni ricadenti sia in Sicilia che nelle isole circumsiciliane. Nelle tabelle 26 e 27, vengono riportate le informazioni relative alle stazioni di campionamento. Tutti i campioni sono stati determinati dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. Gli esemplari dei voucher (PAL da 110657 a

110678) sono stati conservati presso l'Herbarium Mediterraneum Panormitanum dell'Orto Botanico dell'Università degli Studi di Palermo.

- *Centaurea erycina* è stata raccolta a giugno 2023 a Erice, nei pressi del Castello di Venere, in provincia di Trapani, Sicilia, Italia (38°2'8" N 12°35'23" E), su rocce calcaree a 740 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. L'esemplare del voucher (PAL 109747) è stato conservato presso l'Herbarium Mediterraneum Panormitanum dell'Orto Botanico dell'Università degli Studi di Palermo.
- *Centaurea tauromenitana* è stata raccolta a maggio 2023 nei pressi del castello medievale di Castelmola, Messina, Sicilia, Italia (37°51'34" N 15°16'40" E), su rupi calcaree a circa 480 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Alessandro Crisafulli, Università degli Studi di Messina, e dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. L'esemplare del voucher (PAL 109755) è stato conservato presso l'Herbarium Mediterraneum Panormitanum dell'Orto Botanico dell'Università degli Studi di Palermo.
- *Chamaerops humilis* è stata raccolta nel mese di aprile 2024 in cinque stazioni ricadenti in Sicilia e in una stazione ricadente nel centro Italia. Nella tabella 5, vengono riportate le informazioni relative alle stazioni di campionamento. Tutti i campioni sono stati determinati dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo e dal Prof. Carmine Guarino, Università degli Studi del Sannio di Benevento. Gli esemplari delle sei stazioni di campionamento sono stati conservati presso l'Università degli Studi del Sannio di Benevento.
- *Citrus reticulata* 'Avana' **C1**, *Citrus reticulata* 'Tardivo di Ciaculli' **C2**, *Citrus reticulata* 'Bombajensis' **C3**, *Citrus reticulata* 'Aurantifolia' **C4** e *Citrus reticulata* 'Padre Bernardino' **C5** sono stati raccolti tra dicembre 2022 e febbraio 2023 nell'Orto Botanico di Palermo, Sicilia (Italia) (38°06'48" N; 13°22'21" E). L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Rosario Schicchi e dalla Prof.ssa Anna Geraci, Università degli Studi di Palermo. Gli esemplari dei voucher rispettivamente: **C1** (PAL 109766); **C2** (PAL 109767); **C3** (PAL 109768); **C4** (PAL 109770); **C5** (PAL 109769) sono stati depositati presso il l'Herbarium Mediterraneum Panormitanum dell'Orto Botanico dell'Università degli Studi di Palermo.
- *Cytisus scoparius* (**CS**), *Cytisus villosus* (**CV**) e *Cytisus aeolicus* (**CA**) sono stati raccolti da marzo a giugno 2023 in tre diverse località: **CS** nel Vallone Madonna degli Angeli, comune di Polizzi Generosa, Sicilia (Italia) (37°50'26" N 14°1'20" E) a

1550 m s.l.m. su terreno quarzítico; **CV** in Contrada Tre Denari, comune di Alia, Sicilia (Italia) (37°47'27" N 13°43'56" E) a 730 m s.l.m. su terreno arenario; **CA** nei pressi della strada provinciale 179 sull'isola di Vulcano, comune di Lipari, Sicilia (Italia) (38°23'08" N 14°58'14" E) a 380 m s.l.m. su suolo vulcanico. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. Gli esemplari dei voucher rispettivamente **CS** (PAL 109757); **CV** (PAL 109758); **CA** (PAL 109759) sono stati depositati presso il l'Herbarium Mediterraneum Panormitanum dell'Orto Botanico dell'Università degli Studi di Palermo.

- *Echinops spinosissimus* subsp. *spinosissimus* è stato raccolto a luglio 2024 nei pressi di Capo Milazzo, Messina, Sicilia, Italia (38°10'38" N 15°28'30" E), a 10 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Alessandro Crisafulli, Università degli Studi di Messina, e dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. L'esemplare del voucher (PAL 109771) è stato conservato presso l'Herbarium Mediterraneum Panormitanum dell'Orto Botanico dell'Università degli Studi di Palermo.
- *Erica sicula* è stata raccolta a maggio 2023 presso la Riserva Naturale Orientata Monte Cofano, Trapani, Sicilia, Italia (38°6'45"N 12°39'55"E) su terreno calcareo a 40 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. Un esemplare è stato conservato presso il Dipartimento di Biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona.
- *Genista cupanii* è stata raccolta a giugno 2023 nei pressi dell'Hotel Pomieri, Petralia Sottana, Sicilia, Italia (37°51'35"N 14°4'8"E) su terreno quarzarenitico a 1250 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. Un esemplare è stato conservato presso il Dipartimento di Biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona.
- *Genista demarcoi* è stata raccolta a maggio 2023 a Isnello, Sicilia, Italia (37°56'58" N 14°0'37" E), su terreno calcareo a 470 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. Un esemplare è stato conservato presso il Dipartimento di Biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona.
- *Genista madoniensis* è stata raccolta a maggio 2023 presso Gratteri, Sicilia, Italia (37°59'20" N 13°58'40" E), su terreno siliceo a 580 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. Un esemplare

è stato conservato presso il Dipartimento di Biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona.

- *Jacobaea delphiniifolia* è stata raccolta a maggio 2022 presso Monte delle Rose, sui Monti Sicani, Agrigento, Sicilia (Italia) (37°38'42" N - 13°18'37" E) a 460 m s.l.m in un contesto di prateria xerofila, su substrato calcareo. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Rosario Schicchi e dalla Prof.ssa Anna Geraci, Università degli Studi di Palermo. L'esemplare del voucher (PAL 109748) è stato conservato presso l'Herbarium Mediterraneum Panormitanum dell'Orto Botanico dell'Università degli Studi di Palermo.
- *Onosma echioides* subsp. *canescens* è stata raccolta a giugno 2023 sul Monte Quacella, vicino la strada provinciale 119, Polizzi Generosa, Sicilia, Italia (37°51'49" N 14°0'37" E), su terreno calcareo dolomitico a 1410 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. Un esemplare è stato conservato presso il Dipartimento di Biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona.
- *Paeonia mascula* subsp. *russoi* **PMRP** e **PMRW** sono state raccolte ad aprile 2023 in due siti diversi all'interno del Parco Regionale delle Madonie: **PMRP**, tra Piano Torre e Piano Zucchi, nei pressi della strada provinciale 54, Isnello, Sicilia (Italia) (37°54'8"N 13°59'32" E) a 1010 m s.l.m.; **PMRW** in località Volpignano, Collesano, Sicilia (Italia) (37°54'36"N 13°58'15"E) a 810 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. Gli esemplari dei voucher rispettivamente **PMRP** (PAL 109760); **PMRW** (PAL 109761) sono stati depositati presso l'Herbarium Mediterraneum Panormitanum dell'Orto Botanico dell'Università degli Studi di Palermo.
- *Pulicaria odora* è stata raccolta a maggio 2023 sui Monti Peloritani, vicino al Forte Umbertino di San Jachiddu, Messina, Sicilia (Italia) (38°13'17" N - 15°33'27" E), su terreno siliceo a 320 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Alessandro Crisafulli, Università degli Studi di Messina e dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. L'esemplare del voucher (PAL 109756) è stato depositato presso il l'Herbarium Mediterraneum Panormitanum dell'Orto Botanico dell'Università degli Studi di Palermo.
- *Sideritis sicula* è stata raccolta a dicembre 2024 a Piano Battaglia, Sicilia, Italia (37°52'39" N 14°0'54" E), su terreno calcareo dolomitico a 1510 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Rosario Schicchi e dalla Prof.ssa Anna

Geraci, Università degli Studi di Palermo. Un esemplare è stato conservato presso il Dipartimento di Biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona.

- *Thapsia garganica* L. subsp. *messanensis* è stata raccolta a gennaio 2024 vicino Dinnammare, Messina, Sicilia (Italia) (38°12'21" N, 15°29'54" E) a 580 m s.l.m. L'autenticazione è stata effettuata dal Prof. Alessandro Crisafulli, Università degli Studi di Messina e dal Prof. Rosario Schicchi, Università degli Studi di Palermo. L'esemplare del voucher (PAL 109763) è stato depositato presso il l'Herbarium Mediterraneum Panormitanum dell'Orto Botanico dell'Università degli Studi di Palermo.

5.2. Procedure generali per i composti volatili

5.2.1. Estrazione

I materiali vegetali freschi sono stati tagliati manualmente in piccoli frammenti e successivamente macinati utilizzando un frullatore Waring e in seguito sottoposti a idrodistillazione mediante apparato di Clevenger per 3 ore, seguendo la procedura standard descritta nella Farmacopea Europea. Gli oli essenziali ottenuti sono stati anidrificati con solfato di sodio anidro, filtrati e posti in freezer a -20°C, fino al momento dell'analisi. Le rese degli oli essenziali sono riportate in tabella 48.

Tabella 48 - Rese oli essenziali

Materiale vegetale	Parte vegetale	Resa (%) (w/w)
<i>Artemisia campestris</i> subsp. <i>variabilis</i>	Parti aeree	0.15
<i>Astragalus nebrodensis</i>	Parti aeree	0.05
<i>Cachrys pungens</i>	Parti aeree	0.08
<i>Calendula suffruticosa</i> subsp. <i>fulgida</i>	Parti aeree	0.10
<i>Centaurea erycina</i>	Parti aeree	0.07
<i>Centaurea tauromenitana</i>	Parti aeree	0.07
	Foglie	0.07
	Fiori	0.09
<i>Citrus reticulata</i> 'Avana'	Flavedo	0.69
<i>Citrus reticulata</i> 'Tardivo di Ciaculli'	Flavedo	1.01
<i>Citrus reticulata</i> 'Bombajensis'	Flavedo	0.89
<i>Citrus reticulata</i> 'Aurantifolia'	Flavedo	0.58
<i>Citrus reticulata</i> 'Padre Bernardino'	Flavedo	0.66
<i>Cytisus scoparius</i>	Parti aeree	0.08
<i>Cytisus villosus</i>	Parti aeree	0.07

<i>Cytisus aeolicus</i>	Parti aeree	0.09
<i>Echinops spinosissimus</i> subsp. <i>spinosissimus</i>	Parti aeree	0.01
<i>Jacobaea delphiniifolia</i>	Parti aeree	0.10
<i>Paeonia mascula</i> subsp. <i>russoi</i> (fiori rosa)	Parti aeree	0.07
<i>Paeonia mascula</i> subsp. <i>russoi</i> (fiori bianchi)	Parti aeree	0.06
<i>Pulicaria odora</i>	Parti aeree	0.09
<i>Thapsia garganica</i> subsp. <i>messanensis</i>	Parti aeree	0.04

5.2.2. Analisi GC-FID oli essenziali

Ai fini delle analisi sono stati utilizzati due diversi cromatografi, uno con colonna polare e un altro con colonna apolare. Nel primo caso, l'analisi GC-MS è stata eseguita utilizzando un gascromatografo Shimadzu QP 2010 plus dotato di un autoiniettore AOC-20i (Shimadzu, Kyoto, Giappone), equipaggiato con un rilevatore FID, una colonna capillare (DB-Wax) di 30 m×0,25 mm i.d., spessore del film 0,25 µm e un elaboratore di dati.

Il programma del forno era il seguente: incremento della temperatura da 40 °C per 5 minuti, a una velocità di 2 °C/min fino a 260 °C, quindi mantenimento isoterma per 20 minuti. Come gas portante è stato utilizzato l'elio (1 mL/min).

Le temperature dell'iniettore e del rilevatore erano impostate rispettivamente a 250 °C e 290 °C. È stato iniettato 1 µL di una soluzione di olio (3% EO/esano v/v) in modalità split 1.0; intervallo MS 40-600. Le percentuali riportate nelle diverse tabelle di composizione sono state calcolate utilizzando il TIC (Total Ion Current) del MS. I parametri erano i seguenti: voltaggio di ionizzazione, 70 eV; energia del moltiplicatore di elettroni, 2000 V; temperatura della linea di trasferimento, 295 °C; ritardo del solvente, 4 minuti.

Gli indici di ritenzione lineare (LRI) sono stati determinati utilizzando i tempi di ritenzione degli n-alcani (C8-C40) e i picchi sono stati identificati tramite confronto con gli spettri di massa e gli indici di ritenzione relativi nei database WILEY275, NIST 17, ADAMS e FFNSC2. Nel secondo caso, l'analisi GC-MS è stata condotta utilizzando un sistema Agilent 7000C GC, equipaggiato con una colonna capillare in silice fusa Agilent DB-5 MS (30 m x 0,25 mm i.d.; spessore del film 0,25 µm), accoppiata a un rilevatore di massa selettivo a singolo quadrupolo Agilent MSD 5973 (voltaggio di ionizzazione 70 eV; energia del moltiplicatore di elettroni 2000 V; temperatura della linea di trasferimento 295 °C; ritardo solvente: 4 min). Il programma del forno era il seguente: aumento della temperatura da 40 °C per 5 minuti, a una velocità di 2 °C/min fino a 260 °C, poi mantenimento isoterma per 20 minuti. Come gas di trasporto è stato utilizzato l'elio (1 mL/min). Le temperature dell'iniettore e del rilevatore erano impostate rispettivamente a 250 °C e 290 °C. È stato

iniettato 1 μ L di una soluzione di olio essenziale (3% EO/esano v/v) in modalità splitless; intervallo MS 40-600.

Le percentuali riportate nelle diverse tabelle di composizione sono state calcolate utilizzando il TIC (Total Ion Current) dal MS. Gli indici di ritenzione di Kovats (KI) sono stati determinati utilizzando i tempi di ritenzione di n-alcani (C8-C40), e i picchi sono stati identificati mediante confronto con spettri di massa e indici di ritenzione relativi nei database WILEY275, NIST 17, ADAMS e FFNSC2.

5.3. Procedure specifiche per singola specie

5.3.1. *Chamaerops humilis*

Analisi GC–MS dei VOCs di *Chamaerops humilis*

0,8 g di foglie fresche e 0,5 g di fiori freschi di ciascun individuo sono stati inseriti in flaconi SPME in vetro da 20 mL (Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Germania) e conservati al buio a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ fino all'analisi. Le analisi sono state eseguite con un sistema GC Agilent 7000C, equipaggiato con una colonna capillare in silice fusa Agilent DB-5MS (30 m $\times$ 0,25 mm i.d.; 0,25 μ m di spessore filmico), accoppiato a un rivelatore di massa a triplo quadrupolo Agilent MSD 5973; tensione di ionizzazione 70 eV; energia del moltiplicatore di elettroni 2000 V; temperatura della linea di trasferimento 295 $^{\circ}\text{C}$; solvent delay: 0 min.

Il gas vettore era elio (1 mL/min). Il programma di temperatura era: da 40 $^{\circ}\text{C}$ (2 min di isoterma) a 60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) a 3 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, quindi a 3 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ fino a 230 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) e infine a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ fino a 270 $^{\circ}\text{C}$ (3 min). Gli analiti adsorbiti sulla fibra (50/30 μ m DVB/CAR/PDMS, Supelco, Milano, Italia) sono stati desorbiti automaticamente a 250 $^{\circ}\text{C}$ in modalità splitless. Lo spettrometro di massa è stato impostato in modalità MS per acquisire i rapporti massa/carica compresi tra 35 e 450 amu (0,1 amu). Le analisi sono state eseguite in triplicato e i risultati sono espressi come media di tre misurazioni $\pm$ deviazione standard. Una miscela di alcani C4–C30, fornita da Supelco (Milano, Italia), è stata utilizzata per il calcolo degli indici di ritenzione di Kovats (KRI). L'identificazione dei picchi è stata effettuata confrontando gli spettri di massa e gli indici di ritenzione relativi con le librerie WILEY275, NIST 17, ADAMS e FFNSC2.

Analisi statistiche *C. humilis*

È stata applicata un'analisi delle componenti principali (PCA) sui dati normalizzati relativi ai gruppi di VOCs ottenuti dall'analisi dei campioni in triplicato di foglie (PCA-1) e fiori

(PCA-2). La PCA è stata utilizzata per ridurre la dimensionalità del dataset e mettere in evidenza i principali pattern di variabilità presenti nei dati. Prima dell'analisi, i dati sono stati standardizzati per eliminare l'effetto delle diverse scale delle variabili. Le componenti principali sono state ordinate in base alla varianza spiegata e ne sono state selezionate 13, che spiegano almeno il 34% della varianza cumulativa. I punteggi delle componenti principali sono stati impiegati per visualizzare la struttura dei dati e identificare eventuali cluster o outlier.

5.3.2. *Artemisia campestris* subsp. *variabilis*

Isolamento di 2,4-pentadiinilbenzene, capillene e analisi spettroscopica (NMR)

Una piccola quantità di olio essenziale (50 mg) è stata sottoposta a cromatografia su colonna di gel di silice (100–200 mesh, Sigma Aldrich, Germania). Una miscela esano–acetato di etile (95:5, v/v) è stata utilizzata per l'isolamento di 2,4-pentadiinilbenzene (7 mg) e successivamente di capillene (16 mg). Gli spettri NMR sono stati registrati su uno strumento Bruker Avance II (400 MHz per ^1H NMR e 100 MHz per ^{13}C NMR) (Badalamenti et al., 2020). Il solvente utilizzato è stato cloroformio deuterato (CDCl_3), con i segnali a 7,27 ppm (^1H) e 77,0 ppm (^{13}C) come riferimenti.

Dati spettroscopici 2,4-pentadiinilbenzene

^1H NMR (Figura 81). δ_{H} (ppm): 2,05 (1H, t, $J = 1,25$ Hz, H-5), 3,70 (2H, m, H_2 -1), 7,33–7,34 (5H, brs, ArH5); ^{13}C NMR (Figura 35). δ_{C} (ppm): 25,41 (C-1), 75,43 (C-2), 68,24 (C-3), 65,49 (C-4), 66,65 (C-5), 134,92 (C-1'), 127,93 (C-2'–C-6'), 128,69 (C-3'–C-5'), 127,01 (C-4').

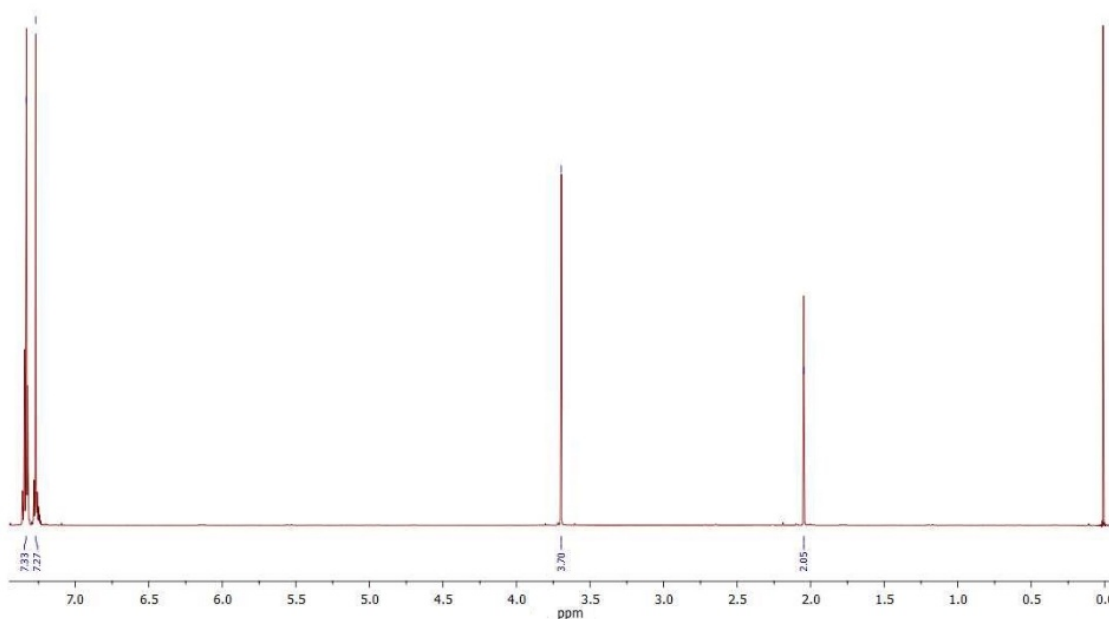


Figura 81 - Spettro ^1H -NMR del 2,4-pentadiinilbenzene.

Dati spettroscopici capillene

^1H NMR (Figura 82). δ_{H} (ppm): 1,94 (3H, t, $J = 1,25$ Hz, H-6), 3,68 (2H, m, H₂-1), 7,33–7,34 (5H, brs, ArH5); ^{13}C NMR (Figura 36). δ_{C} (ppm): 25,53 (C-1), 74,00 (C-2), 67,48 (C-3), 64,43 (C-4), 73,70 (C-5), 4,11 (C-6), 135,74 (C-1'), 127,90 (C-2'–C-6'), 128,58 (C-3'–C-5'), 126,79 (C-4').

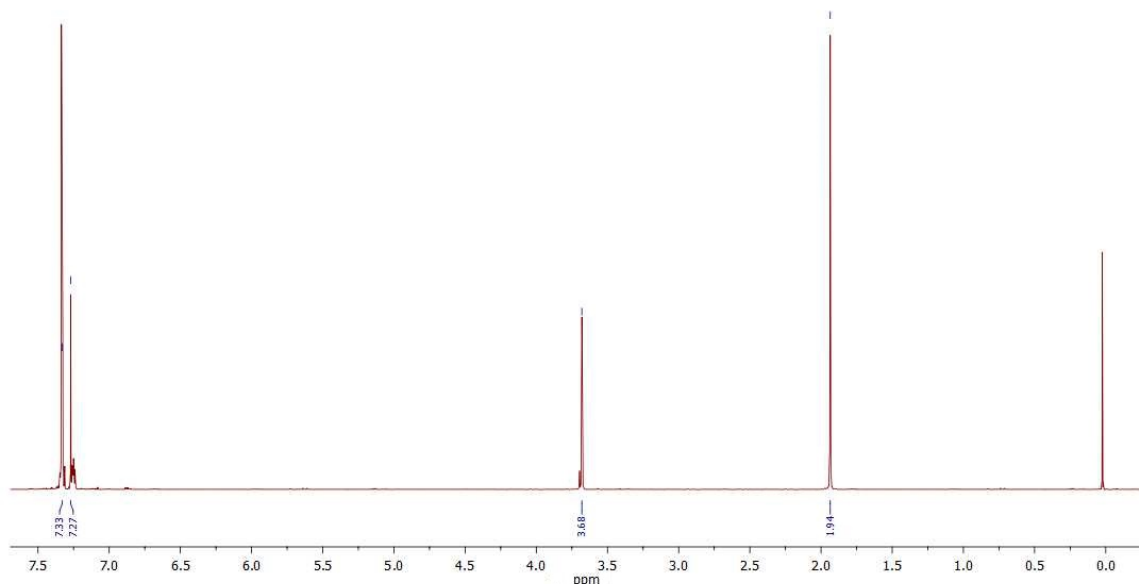


Figura 82 - Spettro ^1H -NMR del capillene.

Culture cellulari

Le linee cellulari A375 (*Human malignant melanoma*; Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Lombardia e dell'Emilia-Romagna, IZSLER, Brescia, Italia) e MDA-MB 231 (*Human breast adenocarcinoma*; American Type Culture Collection, ATCC, Manassas, VA, USA) sono state coltivate in terreno Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) contenente 2 mM di L-glutammina, 100 IU/mL di penicillina, 100 $\mu\text{g/mL}$ di streptomicina, e supplementato con il 10% di siero fetale bovino inattivato al calore (HI-FBS).

La linea HEK293 (*Human embryonic kidney cell line*) è stata coltivata in Eagle's Minimum Essential Medium (MEM), anch'esso integrato con 2 mM di L-glutammina, 100 IU/mL di penicillina, 100 $\mu\text{g/mL}$ di streptomicina e 10% di HI-FBS.

La linea CaCo2 (*Human colon adenocarcinoma cell line*; ATCC, Manassas, VA, USA) è stata coltivata in DMEM con 2 mM di L-glutammina, 100 IU/mL di penicillina, 100 $\mu\text{g/mL}$ di streptomicina, 1% di aminoacidi non essenziali (NEAA) e 10% di HI-FBS.

Tutte le colture cellulari sono state mantenute in incubatore a 37 °C in atmosfera umidificata contenente 5% di CO_2 e umidità al 95%.

Saggio di vitalità e proliferazione cellulare MTT

Le cellule A375, MDA-MB 231, CaCo2 e HEK293 (2×10^4 cellule/mL) sono state seminate in piastre a 96 pozzetti, incubate per 24 ore ed esposte a diverse concentrazioni dell'olio essenziale di *A. campestris* e dei suoi principali componenti (0,01–200 µg/mL) per 72 ore in atmosfera umidificata contenente 5% di CO₂ a 37 °C. Come controllo positivo è stato utilizzato il farmaco antitumorale cisplatino (0,01–50 µg/mL). Al termine dell'incubazione, in ciascun pozzetto sono stati aggiunti 10 µL di MTT (5 mg/mL in tampone fosfato salino, PBS) e le piastre sono state incubate per 4 ore a 37 °C. Successivamente, il surnatante è stato rimosso e sono stati aggiunti 100 µL di DMSO (dimetilsolfossido) per solubilizzare i cristalli di formazano. L'assorbanza è stata misurata con un lettore di micropiastre (FLUOstar Omega; BMG Labtech) a una lunghezza d'onda di 540 nm. Tutti gli esperimenti sono stati eseguiti in triplicato. La concentrazione citotossica al 50% (IC₅₀) è stata definita come la concentrazione del composto necessaria a ridurre la vitalità cellulare della metà. I valori di IC₅₀ sono stati calcolati mediante il software GraphPad Prism 5 (GraphPad Software, San Diego, CA, USA). L'indice di selettività (SI) è stato calcolato come il rapporto tra il valore di IC₅₀ per le cellule HEK293 e quello per le cellule A375, MDA-MB 231 o CaCo2. Il valore di SI indica il grado di tossicità selettiva di un determinato olio essenziale o dei suoi componenti principali nei confronti delle linee cellulari tumorali rispetto a quella non tumorale. Qualsiasi campione con un valore di SI superiore a 3 è stato considerato dotato di elevata selettività (Bézivin et al., 2003).

Colorazione con arancio di acridina ed etidio bromuro

Le alterazioni morfologiche caratteristiche dell'apoptosi o della necrosi sono state analizzate mediante microscopia a fluorescenza, utilizzando il metodo di colorazione con arancio di acridina ed etidio bromuro. Le cellule A375, MDA-MB231 e CaCo2 sono state seminate alla densità di $2,5 \times 10^5$ cellule/mL. Dopo 24 ore, le cellule sono state trattate con la concentrazione di EO corrispondente al valore di IC₅₀ per 2 e 24 ore. Dopo l'incubazione, le cellule sono state sottoposte a tripsinizzazione, lavate con PBS e risospese a 1×10^6 cellule/mL. Alla sospensione cellulare (50 µL) sono stati aggiunti 3 µL di una miscela di fluorocromi (100 µg/mL di arancio di acridina e 100 µg/mL di etidio bromuro in PBS), lasciata agire per 3 minuti. I campioni sono stati esaminati mediante microscopio a fluorescenza invertito Olympus IX71, dotato di un'adeguata combinazione di filtri, e le immagini sono state acquisite con una fotocamera digitale Olympus DP90. Le cellule vitali presentavano un nucleo verde brillante e integro. Le cellule apoptotiche precoci mostravano

un nucleo verde brillante con cromatina condensata, mentre le cellule apoptotiche tardive presentavano un nucleo rosso/arancione con evidenti segni di condensazione cromatinica (Cotter & Martin, 1996).

Colorazione nucleare con Hoechst

Le cellule A375, MDA-MB 231 e CaCo2 (1×10^6 cellule/mL) sono state esposte all'olio essenziale per 24 ore alla concentrazione corrispondente al valore di IC_{50} e successivamente fissate con una miscela metanolo/acido acetico (3:1). I campioni cellulari fissati sono stati incubati con il colorante nucleare Hoechst 33258 (0,05 μ g/mL in PBS; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) per dieci minuti. Successivamente, il colorante è stato rimosso e i vetrini copri oggetto sono stati montati con una goccia di mezzo di montaggio a base di glicerolo tamponato (contenente 0,4 M Na_2HPO_4 , 0,2 M acido citrico e 50% glicerolo). I nuclei sono stati osservati al microscopio a fluorescenza invertito Olympus IX71 e le immagini sono state acquisite con una fotocamera digitale Olympus DP90.

Analisi statistica

Le analisi statistiche sono state effettuate mediante ANOVA a una via, seguita dal test post-hoc di Bonferroni. Le differenze tra i dati sono state considerate statisticamente significative per valori di $P < 0,05$. L'analisi statistica è stata eseguita utilizzando il software GraphPad InStat v3.0 (GraphPad Software, San Diego, CA, USA).

5.3.3. Analisi statistica *Centaurea tauromenitana*, *Astragalus nebrodensis*, *Paeonia mascula* subsp. *russoi*

Le analisi statistiche sono state condotte in conformità con il disegno sperimentale adottato in studi precedenti sugli oli essenziali (Porrello et al., 2024). In dettaglio, l'analisi delle componenti principali (PCA) è stata eseguita su dataset comprendenti diverse variabili basandosi sulla matrice varianza/covarianza. Analogamente, l'analisi gerarchica dei cluster (HCA) è stata utilizzata per valutare il grado di somiglianza tra i diversi campioni in termini di costituenti chimici. L'HCA è stata eseguita utilizzando l'algoritmo UPGMA (unweighted pair-group method with arithmetic mean) e l'indice di similarità euclideo. PCA e HCA sono stati scelti per illustrare le somiglianze e le differenze tra tutti i campioni e per riassumere la natura multivariata dei dati. Tutte le analisi statistiche sono state effettuate utilizzando il software PAST versione 4.04 (Hammer & Harper, 2001).

5.3.4. *Paeonia mascula* subsp. *russoi*

Analisi del suolo

I carbonati totali (Tabella 35) sono stati determinati volumetricamente a gas mediante il calcimetro di Dietrich-Frühling (Williams, 1949). La conducibilità elettrica (EC) (1:2,5, p/v) e il pH (Tabella 30) sono stati determinati rispettivamente con un conduttivimetro (HI5321, Hanna Instruments Italia srl, Padova, Italia) e con un pH-metro (FiveEasy, Mettler Toledo Spa, Milano, Italia).

5.3.5. *Citrus reticulata*

Estrazione degli oli essenziali

L'estrazione è stata eseguita seguendo un metodo riportato in letteratura (Gagliano Candela et al., 2021). Il flavedo è stato privato dell'albedo mediante una sbucciatrice elettrica (093209-006-BLCK, 770 Boulevard Guimond, Longueuil, Québec, Canada). Successivamente, ogni campione è stato pesato e sottoposto a idrodistillazione utilizzando l'apparecchio di Clevenger.

Saggio antimicrobico

I seguenti otto ceppi batterici sono stati ottenuti dall'American Type Culture Collection (ATCC; Rockville, MD, USA): *Staphylococcus aureus* (ATCC 13709) (Gram-positivo), *Proteus vulgaris* (ATCC 12454), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 10031), *Enterobacter cloacae* (ATCC 10699), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Escherichia coli* (ATCC 11229), *Salmonella typhi* (ATCC 10699) ed *Enterobacter aerogenes* (ATCC 13048) (tutti Gram-negativi). I ceppi batterici sono stati coltivati su piastre di agar MH (DIFCO, Detroit, MI, USA) e sospesi in brodo MH (DIFCO). I valori di concentrazione minima inibente (MIC) sono stati determinati utilizzando il metodo della diluizione in brodo MH (Erickson & Sherris, 1971). Le sospensioni inoculate sono state preparate a partire da colture in brodo di 6 ore e regolate a una torbidità standard di 0,5 McFarland.

Gli estratti, sterilizzati mediante filtri Millipore da 0,45 µm, sono stati aggiunti al terreno di coltura in brodo MH. Sono state eseguite diluizioni seriali decimali per ottenere un intervallo di concentrazione compreso tra 0,01 e 1000 µg/mL dell'estratto vegetale. Le concentrazioni più basse dell'estratto che mostravano attività sono state ulteriormente sottoposte a diluizioni in rapporto 1:2, al fine di una misurazione più accurata della MIC. Le sospensioni batteriche sono state incubate in atmosfera aerobica per 24 h a 37 °C. La MIC è stata definita come la

più bassa concentrazione in grado di inibire qualsiasi crescita batterica visibile. Sono state inoltre predisposte colture di controllo contenenti esclusivamente tampone fisiologico sterile Tris. Infine, sono stati determinati anche i valori di MIC per cloridrato di tetraciclina (Pharmacia, Milano, Italia), penicillina sodica benzilica (Cynamid, Catania, Italia) e cefotaxime sodico (Roussel Pharmacia, Milano, Italia).

Test allelopatico

Sono stati condotti test sugli effetti allelopatici degli oli essenziali del genere *Citrus* e del limonene sulla percentuale di germinazione dei semi di *Raphanus sativus* (2 giorni dopo la semina) e delle spore di *Tortula muralis* (14 giorni dopo la semina). Tutte le piante testate sono state coltivate su un terreno Mohr modificato, come riportato in Basile et al., (2011), utilizzato come controllo, e sullo stesso terreno addizionato con diluizioni seriali decimali degli oli essenziali del genere *Citrus* e del limonene, al fine di ottenere un intervallo di concentrazione compreso tra 0,001 e 10 µg/mL. Come controllo positivo è stato impiegato l'olio essenziale ottenuto dalle infiorescenze di *Sideritis italica* (Miller) Greuter et Burdet, una specie ampiamente diffusa appartenente alla famiglia delle Lamiaceae (Figura 83), poiché già dimostratosi efficace nell'inibire la germinazione delle specie modello (*R. sativus* e *T. muralis*), come confermato da precedenti esperimenti (Jalaei et al., 2015).

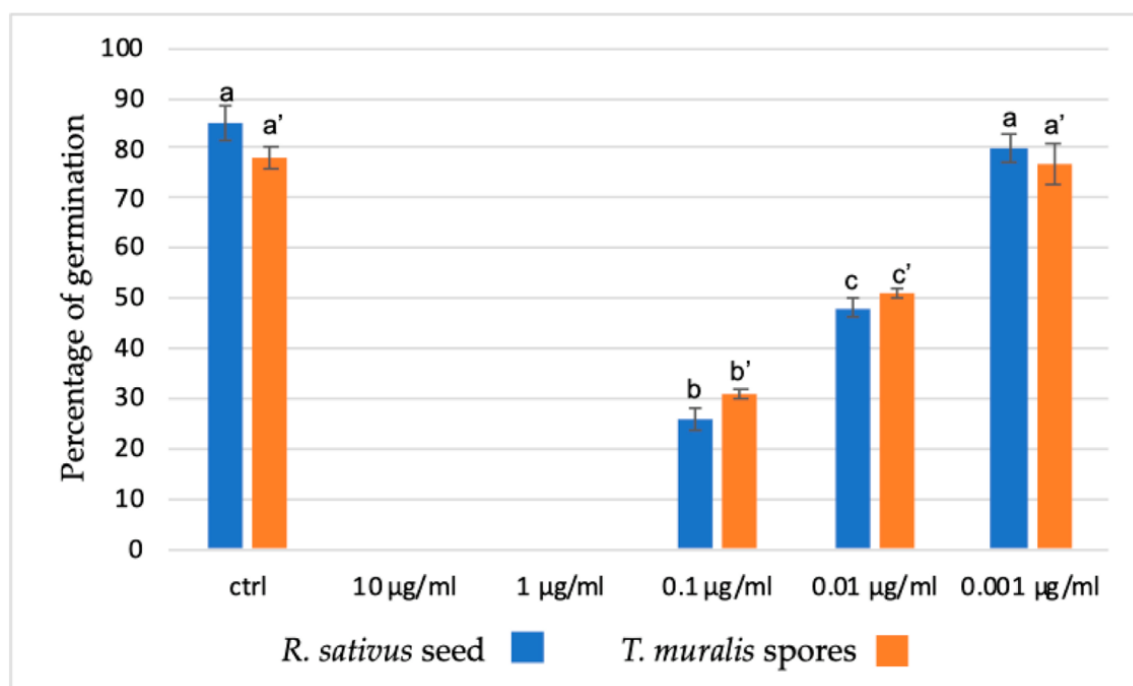


Figura 83 - Effetto dell'olio essenziale sulla percentuale di germinazione dei semi di *R. sativus* e delle spore di *T. muralis*. L'olio essenziale di *Sideritis italica* è stato impiegato come controllo positivo. I dati sono presentati come media ± errore standard e analizzati mediante test t appaiato. Le barre non accompagnate dalla stessa lettera risultano significativamente differenti per $p < 0,05$.

I terreni sono stati sterilizzati mediante filtrazione attraverso filtri Millipore (0,45 μm). Le soluzioni di coltura sono state sostituite ogni due giorni. Le colture sono state mantenute in una camera di crescita con temperatura compresa tra 13 °C durante la notte e 20 °C durante il giorno, umidità relativa costante al 70% e fotoperiodo di 16 ore di luce (45 $\text{mE m}^{-2} \text{s}^{-1}$)/8 ore di buio. Le piante sono state mantenute in camera di crescita per 30 giorni. Tutti gli esperimenti sono stati eseguiti in triplicato.

Test di germinazione dei semi

I semi di *Raphanus sativus* sono stati sterilizzati superficialmente (Basile et al., 2011) e successivamente lavati per 10 minuti con acqua distillata sterile. Successivamente, sono stati posti in capsule di Petri (diametro 5 cm), 20 semi per capsula, su quarzo granulare fine lavato (Merck, Germania) (10 g), con l'aggiunta di 10 mL di terreno di coltura sterile.

Test di germinazione delle spore di muschio

Le capsule mature di *Tortula muralis* sono state sterilizzate superficialmente in etanolo al 70% (2 min) e in NaClO al 2% con l'aggiunta di alcune gocce di Triton X-100 (Sigma-Aldrich, USA) (5 min). Successivamente, sono state lavate per 10 minuti con acqua distillata sterile e il contenuto di 10 capsule è stato sospeso in 10 mL di acqua distillata sterile. Aliquote (200 μL) della sospensione sporale sono state inoculate in capsule di Petri (diametro 5 cm) contenenti 10 mL di terreno liquido sterile per testare i campioni C1–C5.

Valutazione degli effetti dell'olio essenziale

Le osservazioni e le fotografie sono state effettuate utilizzando un microscopio Leitz Aristoplan (Leica, Wetzlar, Germania) dotato di ottiche a contrasto interferenziale differenziale (Nomarski) e un binoculare Wild Heerbrugg M3Z. I propaguli sono stati misurati mediante un oculare reticolato quadrato calibrato. La percentuale di germinazione dei semi di *Raphanus sativus* è stata valutata esaminando 20 semi per replica a due giorni, mentre la lunghezza ipocotile-radice è stata misurata su 15 radici per replica a tre giorni dall'inoculo. Per quanto riguarda i muschi (*Tortula muralis*), sono state monitorate: la percentuale di germinazione delle spore, il numero di cellule nel filamento principale, la lunghezza dei filamenti neoformati, la tipologia dei filamenti, l'ordine di formazione delle ramificazioni e la presenza di cellule di propagulo e cellule tnema. Il muschio è stato valutato visivamente ogni due giorni.

Microscopia elettronica a scansione

Per la microscopia elettronica a scansione (SEM), piccoli frammenti di tessuto, provenienti sia dai campioni di controllo sia da quelli esposti a EO1 0,1 µg/mL, sono stati prelevati dall'area pilifera utilizzando una lama di rasoio affilata. I campioni sono stati fissati in glutaraldeide al 3% in tampone fosfato (65 mM, pH 7,2–7,4) per 2 ore a temperatura ambiente e successivamente fissati con tetrossido di osmio all'1% nello stesso tampone per 1,5 ore. Dopo la disidratazione in etanolo e l'essiccazione al punto critico, i campioni sono stati montati su supporti di alluminio, rivestiti con un sottile film d'oro mediante un evaporatore Edward E306 e osservati con un microscopio elettronico a scansione ambientale FEI Quanta 200 ESEM (FEI Company, Hillsboro, OR, USA) in modalità alto vuoto, a una tensione di 30 kV.

Analisi statistica

I dati rappresentano i valori medi di tre esperimenti. È stata eseguita un'analisi della varianza a una via (one-way ANOVA). La significatività delle differenze tra le medie è stata verificata mediante test t di Student ($p < 0,05$).

5.4. Procedure generali per i composti non volatili

5.4.1. *Capparis spinosa* e *Capparis orientalis*

Raccolta dei campioni

In ognuna delle ventidue stazioni di campionamento, sono stati raccolti in triplicato (3 piante per ciascun replicato), circa 100 g di parti epigee (fiori, foglie, rami, bottoni fiorali e frutti), le quali sono state pesate in campo con una bilancia tecnica e successivamente congelate a -20°C fino al momento delle analisi.

Preparazione estratto materiale vegetale

Tutti i campioni sono stati sottoposti a un processo di liofilizzazione (ScanVac CoolSafe 15L Freeze Dryers, LABOGENE, Bjarkesvej 5, DK-3450 Allerød, Danimarca) fino al raggiungimento di un peso costante. Successivamente, le diverse parti liofilizzate sono state estratte seguendo la procedura riportata da Moghaddasian et al., (2012). In particolare, da ciascuna parte campionata sono stati prelevati 500 mg di materiale vegetale, macinati e quindi sottoposti a un processo di estrazione per 24 ore a temperatura ambiente con una soluzione metanolo–acido acetico–acqua nel rapporto 100:2:100. Successivamente, la

soluzione è stata filtrata, ridotta di volume, nuovamente liofilizzata fino al raggiungimento di un peso costante e successivamente sottoposta ad analisi LC-ESI/QTrap/MS/MS.

Analisi LC-ESI/QTrap/MS/MS

L'analisi quantitativa è stata eseguita mediante un sistema LC-ESI/QTrap/MS/MS, operante in modalità *MRM*, utilizzando una colonna a fase inversa (RP) C18 (50 mm × 2,1 mm; Luna Omega C18 1,6 µm; Phenomenex, Aschaffenburg, Germania) mantenuta a 30 °C, con acqua come fase A e acetonitrile come fase B, entrambe contenenti lo 0,1% di acido formico, a un flusso di 0,3 mL/min. L'autocampionatore è stato impostato per iniettare 3 µL di ciascun campione (1,0 mg/mL). Ogni estratto è stato analizzato in modalità ione negativo, utilizzando un gradiente lineare: dal 5% B fino al 15% B in 1,0 min, successivamente al 35% B in 3,9 min, quindi dal 35% B al 95% B in 2 min, ritorno al 5% B in 1 min, mantenuto infine al 5% B per 5 min. La linearità è stata valutata tramite i valori di correlazione delle curve di calibrazione. Il limite di quantificazione (LOQ, equivalente alla sensibilità) è stato determinato iniettando una serie di soluzioni standard progressivamente diluite fino alla riduzione del rapporto segnale/rumore a 10. Il limite di rilevabilità (LOD) è stato stimato iniettando una serie di soluzioni standard progressivamente diluite fino alla riduzione del rapporto segnale/rumore a 3 (Cerulli et al., 2020). Il LOD è risultato pari a 0,0003 ng/mL, mentre il LOQ pari a 0,001 ng/mL. La soluzione madre di quercetina (1 mg/mL) è stata utilizzata come standard esterno (ES). Tale soluzione è stata diluita con metanolo per ottenere nove soluzioni di diverse concentrazioni di ES (0,001; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 e 7,0 µg/mL). Inoltre, per la quercetina sono stati impostati i seguenti parametri: potenziale di declustering (DP) -60 eV, potenziale di focalizzazione (FP) -354 eV, potenziale di ingresso (EP) -5 eV, energia di collisione (CE) 30% e potenziale di uscita della cella di collisione (CXP) -30 eV. In questo modo è stata ottenuta, per la quercetina, una curva di calibrazione analizzata mediante regressione lineare ($y = 0,00372x - 0,0987$, $R^2 = 0,995$) con il software Analyst 1.6.2 fornito dal produttore (AB Sciex). Un'adeguata quantità di standard interno (IS; resveratrolo) è stata aggiunta per ottenere una concentrazione finale di 1,0 ng/µL. Per le curve di calibrazione sono stati utilizzati 3 µL di ciascuna soluzione standard, a ciascun livello di concentrazione, in triplicato. Il rapporto tra l'area del picco dello standard esterno e quella dello standard interno è stato calcolato e messo in relazione con le corrispondenti concentrazioni dei composti standard utilizzando una regressione lineare ponderata per generare le curve di calibrazione.

5.5. Procedure generali per le analisi Metabolomiche

Raccolta dei campioni

Un pool di parti aeree è stato raccolto in triplicato da piante in fase di crescita vegetativa (due piante per ciascun replicato).

I campioni sono stati immediatamente congelati in ghiaccio secco, ridotti in polvere con azoto liquido mediante un mulino analitico A11 basic (IKA-Werke, Staufen, Germania) e conservati a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Circa 1 g di polvere congelata è stato estratto con 10 volumi (p/v) di metanolo grado LC-MS al 100% (Honeywell, Seelze, Germania).

I campioni sono stati inseriti in un miscelatore a vortex per 30 secondi, sonicati su ghiaccio per 10 min in un bagno a ultrasuoni da 40 kHz (SOLTEC, Milano, Italia) e centrifugati a $14.000\times g$ per 10 min a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. I surnatanti sono stati raccolti e conservati a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analisi UPLC-MS

Un sistema UPLC Acquity I Class (Waters, Milford, USA) collegato a uno spettrometro di massa Xevo G3-XS qTOF (Waters), dotato di sorgente a ionizzazione elettrospray (ESI), è stato utilizzato per ottenere la separazione cromatografica e la rilevazione dei metaboliti vegetali negli estratti. Al fine di ottenere un segnale idoneo per l'analisi UPLC-ESI-MS, i campioni sono stati diluiti differenzialmente in acqua ultrapura (Honeywell, USA).

Le diluizioni effettuate sono state 1:20, 1:50, 1:200 e 1:1000, con volumi di iniezione variabili (1, 5 e 10 μL) sia in modalità di ionizzazione negativa sia positiva. Per la modalità FAST-DDA i campioni sono stati diluiti 1:20 e iniettati in un volume di 10 μL . Gli estratti diluiti sono stati filtrati tramite filtri Minisart RC4 (pori da 0,2 μm) (Sartorius, Göttingen, Germania) e iniettati in una colonna ACQUITY UPLC BEH C18 (Waters) con un flusso di 0,350 mL/min. Le due fasi mobili erano costituite da acido formico 0,1% in acqua (solvente A) e acetonitrile (solvente B), miscelati in gradiente secondo le seguenti condizioni: 0–1 min, 1% B; 1–10 min, da 1 a 40% B; 10–13,50 min, da 40 a 70% B; 13,50–15,00 min, da 70 a 99% B; 14,00–20 min, 99% B; 20–25 min, ritorno al 1% B (condizioni iniziali). I campioni sono stati mantenuti a $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ e randomizzati. Un campione di controllo qualità (QC) è stato preparato miscelando aliquote uguali di tutti gli estratti, al fine di monitorare le prestazioni del sistema UPLC-qTOF durante l'intero esperimento. Il QC è stato iniettato ogni dieci campioni analizzati. I parametri della sorgente ESI erano i seguenti: tensione capillare 0,8 kV, tensione del cono di campionamento 40 V, offset di sorgente 30 V, temperatura sorgente $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura di desolvatazione $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, flusso del gas al cono 50 L/h e flusso del gas di desolvatazione 1000 L/h. L'azoto è stato impiegato come gas nebulizzante e di

desolvatazione, mentre l'argon è stato utilizzato per indurre la dissociazione per collisione (CID). I dati MS sono stati acquisiti in continuo, sia in modalità negativa che positiva, nell'intervallo 50–2000 m/z , utilizzando un'energia di collisione fissa in due funzioni di scansione. Nella funzione 1, l'energia bassa è stata disabilitata, mentre nella funzione 2 è stata impostata un'energia alta di 35 V, al fine di ottenere una migliore frammentazione di determinati metaboliti e permetterne l'identificazione.

Il metodo di acquisizione FAST-DDA è stato impostato come descritto da Zorzi et al., (2023). I dati sono stati acquisiti mediante il software MassLynx v4.2 (Waters).

Elaborazione dei dati LC-MS e identificazione dei metaboliti

Per l'identificazione putativa dei metaboliti, sono stati considerati la massa accurata (derivata dal rapporto m/z), il tempo di ritenzione e i pattern di frammentazione (MS/MS, ottenuti dall'analisi FAST-DDA), confrontandoli con una libreria proprietaria di standard autentici, una libreria in silico di composti vegetali e la letteratura scientifica, oltre ai database pubblici quali MoNA (<https://mona.fiehnlab.ucdavis.edu/>) e MassBank (<https://massbank.eu/MassBank/Search>). Inoltre, un rivelatore PDA (fotodiodo array) accoppiato in linea con il sistema UPLC è stato utilizzato per misurare l'assorbanza dei metaboliti nella regione UV-vis prima della loro ionizzazione ed ingresso nello spettrometro di massa, rappresentando un ulteriore strumento diagnostico per l'identificazione.

I cromatogrammi grezzi registrati sono stati analizzati con il software Progenesis QI (Waters) per eseguire l'allineamento dei picchi e la selezione di tutte le feature m/z attribuibili ai metaboliti presenti nei campioni, generando un dataset completo UPLC-ESI-MS sia per la modalità negativa che per quella positiva.

6. BIBLIOGRAFIA

- Abaandou, L., Quan, D., & Shiloach, J. (2021). Affecting HEK293 cell growth and production performance by modifying the expression of specific genes. *Cells*, 10(7), 1667.
- Abad, M. J., Bedoya, L. M., Apaza, L., & Bermejo, P. (2012). The *Artemisia* L. genus: a review of bioactive essential oils. *Molecules*, 17(3), 2542-2566.
- Abbas, F., O'Neill Rothenberg, D., Zhou, Y., Ke, Y., & Wang, H. C. (2022). Volatile organic compounds as mediators of plant communication and adaptation to climate change. *Physiologia Plantarum*, 174(6), e13840.
- Abbasi, A. M., Khan, M. A., Ahmad, M., Zafar, M., Jahan, S., & Sultana, S. (2010). Ethnopharmacological application of medicinal plants to cure skin diseases and in folk cosmetics among the tribal communities of North-West Frontier Province, Pakistan. *Journal of ethnopharmacology*, 128(2), 322-335.
- Abbatt, J. P., & Wang, C. (2020). The atmospheric chemistry of indoor environments. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 22(1), 25-48.
- Abd-Alla, M. H., Al-Amri, S. M., & El-Enany, A. W. E. (2023). Enhancing rhizobium–legume symbiosis and reducing nitrogen fertilizer use are potential options for mitigating climate change. *Agriculture*, 13(11), 2092.
- Abdullah, F. O., Hussain, F. H. S., Sardar, A. S., Vita-Finzi, P., & Vidari, G. (2016). Phytochemistry and ethnopharmacology of medicinal plants used on Safeen Mountain in the Kurdistan region of Iraq. *Natural Product Communications*, 11(12), 1934578X1601101236.
- Abed, N. E., Harzallah-Skhiri, F., & Boughalleb, N. (2010). Chemical composition and antifungal activity of the essential oil of *Pulicaria arabica* (L.) Cass. from Tunisia. *Agric Segment*, 1, 1530-1534.
- Abian, O., Ortega-Alarcon, D., Jimenez-Alesanco, A., Ceballos-Laita, L., Vega, S., Reyburn, H. T., ... & Velazquez-Campoy, A. (2020). Structural stability of SARS-CoV-2 3CLpro and identification of quercetin as an inhibitor by experimental screening. *International journal of biological macromolecules*, 164, 1693-1703.
- Abidi, A., Sebai, E., Dhibi, M., Alimi, D., Rekik, M., B'chir, F., ... & Akkari, H. (2018). Chemical analyses and anthelmintic effects of *Artemisia campestris* essential oil. *Veterinary Parasitology*, 263, 59-65.
- Abraham, S. V. P. I., Palani, A., Ramaswamy, B. R., Shunmugiah, K. P., & Arumugam, V. R. (2011). Antiquorum sensing and antibiofilm potential of *Capparis spinosa*. *Archives of medical research*, 42(8), 658-668.

- Abubakar, A. R., & Haque, M. (2020). Preparation of medicinal plants: Basic extraction and fractionation procedures for experimental purposes. *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, 12(1), 1-10.
- Adjakly, M., Ngollo, M., Boiteux, J. P., Bignon, Y. J., Guy, L., & Bernard-Gallon, D. (2013). Genistein and daidzein: different molecular effects on prostate cancer. *Anticancer research*, 33(1), 39-44.
- Adu-Amankwaah, F., Mpundu, H. V., Nyambo, K., Strauss, P., Tapfuma, K. I., Tshililo, N., ... & Baatjies, L. (2024). Phytochemical and Pharmacological Review of Erica Genus (L.) Ericaceae Plants. *Phytomedicine Plus*, 100697.
- Afsharypuor, S., Jeiran, K., & Jazy, A. A. (1998). First investigation of the flavour profiles of the leaf, ripe fruit and root of *Capparis spinosa* var. *mucronifolia* from Iran. *Pharmaceutica Acta Helveticae*, 72(5), 307-309.
- Agra, L. C., Ferro, J. N., Barbosa, F. T., & Barreto, E. (2015). Triterpenes with healing activity: A systematic review. *Journal of Dermatological Treatment*, 26(5), 465-470.
- Ahmad, B., Ali, N., Bashir, S., Choudhary, M. I., Azam, S., & Khan, I. (2009). Parasitocidal, antifungal and antibacterial activities of *Onosma griffithii* Vatke. *African Journal of Biotechnology*, 8(19).
- Ahmad, I., & Beg, A. Z. (2001). Antimicrobial and phytochemical studies on 45 Indian medicinal plants against multi-drug resistant human pathogens. *Journal of ethnopharmacology*, 74(2), 113-123.
- Ahmed, S. A., Hassan, H. M., Ahmed, S. A., & Elghandour, A. H. (2015). Comparative investigation of minerals, amino acids, lipoidal contents and general analysis of *Chamaerops humilis* L. organs growing in Egypt.
- Aicha, B., Ahmed, B., Ismail, Y., Lamine, D. M., Tiguirangué, D., Kheira, E., ... & Meriem, K. H. (2019). Chemical composition and mineral contents of leaflets, rachis and fruits of *Chamaerops humilis* L. *Annals: Food Science & Technology*, 20(1).
- Ait-Kaci Aourahoum, K., Fazouane, F., Benayache, S., & Souici, F. (2016). Glandular hairs and essential oils of stem and leave from the promosing medicinal legume *Cytisus triflorus* L'Hérit. using ultrasounds: comparison with conventional hydrodistillation. *Ind J Nat Sci*, 6(35), 10911-10922.
- Ait-KaciAourahoun, K., Fazouane, F., & Benayache, S. (2015). Pharmacological potential of *Cytisus triflorus* l'Hérit. Extracts as antioxidant and anti-inflammatory agent. *Pharm. Lett*, 7, 104-110.
- Ak, G., Zengin, G., Ceylan, R., Fawzi Mahomoodally, M., Jugreet, S., Mollica, A., & Stefanucci, A. (2021). Chemical composition and biological activities of essential oils from *Calendula officinalis* L. flowers and leaves. *Flavour and Fragrance Journal*, 36(5), 554-563.

- Akhlaghi, H. (2009). Chemical composition of the essential oil from aerial parts of *Astragalus schahrudensis* Bge. from Northeast of Iran. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 12(1), 59-63.
- Akhlaghi, H., Rustaiyan, A., Larijani, K., Shafaghat, A., Masnabadi, N., & Masoudi, S. (2007). Chemical composition of the essential oil from flower, stem and leaves of *Astragalus schahrudensis* bge. from Iran. *Journal of Essential Oil Research*, 19(3), 269-270.
- Akrout, A. A., Chemli, R., Simmonds, M., Kite, G., Hammami, M., & Chreïf, I. (2003). Seasonal variation of the essential oil of *Artemisia campestris* L. *Journal of Essential Oil Research*, 15(5), 333-336.
- Akrout, A., Chemli, R., Chreïf, I., & Hammami, M. (2001). Analysis of the essential oil of *Artemisia campestris* L. *Flavour and fragrance journal*, 16(5), 337-339.
- Akrout, A., El Jani, H., Amouri, S., & Neffati, M. (2009). Screening of antiradical and antibacterial activities of essential oils of *Artemisia campestris* L., *Artemisia herba alba* asso, & *thymus capitatus* hoff. Et link. Growing wild in the southern of Tunisia. *Recent research in science and technology*, 2(1).
- Akrout, A., Gonzalez, L. A., El Jani, H., & Madrid, P. C. (2011). Antioxidant and antitumor activities of *Artemisia campestris* and *Thymelaea hirsuta* from southern Tunisia. *Food and Chemical Toxicology*, 49(2), 342-347.
- Al Jahid, A., Elamrani, A., Lahlou, F. A., Hmimid, F., Bourhim, N., Blaghen, M., & Eddine, J. J. (2017). Chemical composition and antibacterial activity of the essential oil isolated from the seeds of Moroccan *Artemisia campestris* L. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 20(2), 375-384.
- Al-Fatimi, M., Awadh, N. A. A., Wurster, M., Al-Sokari, S. S., Lindequist, U., & Setzer, W. N. (2015). Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activity of the essential oil of *Pulicaria jaubertii* from South Yemen. *World J Pharm Res*, 4(12), 1-9.
- Al-Ghoul, A., & Al-Qataisheh, B. K. (2023). Chemical composition and antioxidant activity of essential oil from fresh and dried leaves of *Echinops adenocaulos* Boiss. from Jordan. *Jordan Journal of Chemistry (JJC)*, 18(3), 163-169.
- Al-Said, M. S., Abdelsattar, E. A., Khalifa, S. I., & El-Feraly, F. S. (1988). Isolation and identification of an anti-inflammatory principle from *Capparis spinosa*. *Die Pharmazie*, 43(9), 640-641.
- Al-Yahya, M. A., Khafagy, S., Shihata, A., Kozlowski, J. F., Antoun, M. D., & Cassady, J. M. (1984). Phytochemical and biological screening of Saudi medicinal plants, Part 6. Isolation of 2 α -hydroxyalantolactone the antileukemic principle of *Francoeuria crispa*. *Journal of natural products*, 47(6), 1013-1017.

- Alghaithy, A. A., El-Beshbishy, H. A., AbdelNaim, A. B., Nagy, A. A., & Abdel-Sattar, E. M. (2011). Anti-inflammatory effects of the chloroform extract of *Pulicaria guestii* ameliorated the neutrophil infiltration and nitric oxide generation in rats. *Toxicology and Industrial Health*, 27(10), 899-910.
- Ali, N. A. A., Sharopov, F. S., Alhaj, M., Hill, G. M., Porzel, A., Arnold, N., ... & Wessjohann, L. (2012). Chemical composition and biological activity of essential oil from *Pulicaria undulata* from Yemen. *Natural product communications*, 7(2), 1934578X1200700238.
- Ali, Z. N., Eddouks, M., Michel, J. B., Sulpice, T. & Hajji, L. (2007). Cardiovascular Effect of *Capparis spinosa* Aqueous Extract. Part III: Antihypertensive Effect in Spontaneously Hypertensive Rats. *American Journal of Pharmacology and Toxicology*, 2(3), 111-115.
- Alipieva, K. I., Kostadinova, E. P., Evstatieva, L. N., Stefova, M., & Bankova, V. S. (2009). An iridoid and a flavonoid from *Sideritis lanata* L. *Fitoterapia*, 80(1), 51-53.
- Alsaud, N., & Farid, M. (2020). Insight into the influence of grinding on the extraction efficiency of selected bioactive compounds from various plant leaves. *Applied Sciences*, 10(18), 6362.
- Altemimi, A., Lakhssassi, N., Baharlouei, A., Watson, D. G., & Lightfoot, D. A. (2017). Phytochemicals: Extraction, isolation, and identification of bioactive compounds from plant extracts. *Plants*, 6(4), 42.
- Altunkaya, A., Yıldırım, B., Ekici, K., & Terzioğlu, Ö. (2014). Determining essential oil composition, antibacterial and antioxidant activity of water wormwood extracts.
- Alvarez-Castellanos, P. P., & Pascual-Villalobos, M. J. (2003). Effect of fertilizer on yield and composition of flowerhead essential oil of *Chrysanthemum coronarium* (Asteraceae) cultivated in Spain. *Industrial Crops and Products*, 17(2), 77-81.
- Alves Filho, E. G., Brito, R. S., Rodrigues, T. H. S., Silva, L. M. A., de Brito, E. S., Canuto, K. M., ... & Zocolo, G. J. (2019). Association of pollinators of different species of oil palm with the metabolic profiling of volatile organic compounds. *Chemistry & Biodiversity*, 16(6), e1900050.
- Amari, S., Karbab, A., Charef, N., Arrar, L., & Mubarak, M. S. (2023). Anti-urolithiatic, antibacterial, anti-inflammatory and analgesic effects of *Erica arborea* flowers and leaves hydromethanolic extracts: An ethnopharmacological study. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 30(10), 103785.
- Amer, A. M., & Amer, M. M. (2025). Pharmacology of Tropane Alkaloids. In *Tropane Alkaloids: Sources, Chemistry, Pharmacology and Biotechnology* (pp. 103-132). Singapore: Springer Nature Singapore.
- Ameye, M., Allmann, S., Verwaeren, J., Smaghe, G., Haesaert, G., Schuurink, R. C., & Audenaert, K. (2018). Green leaf volatile production by plants: a meta-analysis. *New Phytologist*, 220(3), 666-683.

- Amico, F. P., & Sorce, E. G. (1997). Medicinal plants and phytotherapy in Mussomeli area (Caltanissetta, Sicily, Italy).
- Amiri, M. S., Joharchi, M. R., Nadaf, M., & Nasseh, Y. (2020). Ethnobotanical knowledge of *Astragalus* spp.: The world's largest genus of vascular plants. *Avicenna Journal of Phytomedicine*, 10(2), 128.
- Ammar, S., Noui, H., Djamel, S., Madani, S., Maggi, F., Bruno, M., ... & Benelli, G. (2020). Essential oils from three Algerian medicinal plants (*Artemisia campestris*, *Pulicaria arabica*, and *Saccocalyx satureioides*) as new botanical insecticides?. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(21), 26594-26604.
- Amrati, F. E. Z., Bourhia, M., Slighoua, M., Salamatullah, A. M., Alzahrani, A., Ullah, R., Bari, A., & Boustia, D. (2021). Traditional medicinal knowledge of plants used for cancer treatment by communities of mountainous areas of Fez-Meknes-Morocco. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 29(10), 1185-1204.
- Amroun, D., Hamoudi, M., Khennouf, S., Boutefnouchet, S., Harzallah, D., Amrane, M., & Dahamna, S. (2021). In-vivo anti-inflammatory activity and safety assessment of the aqueous extract of Algerian *Erica arborea* L.(Ericaceae) aerial parts. *Journal of ethnopharmacology*, 271, 113881.
- Andersen, T. B., López, C. Q., Manczak, T., Martinez, K., & Simonsen, H. T. (2015). Thapsigargin—from *Thapsia* L. to mipsagargin. *Molecules*, 20(4), 6113-6127.
- Angelini, G., Vena, G. A., Filotico, R., Foti, C., & Grandolfo, M. (1991). Allergic contact dermatitis from *Capparis spinosa* L. applied as wet compresses. *Contact Dermatitis* (01051873), 24(5).
- Angioni, A., Barra, A., Coroneo, V., Dessi, S., & Cabras, P. (2006). Chemical composition, seasonal variability, and antifungal activity of *Lavandula stoechas* L. ssp. *stoechas* essential oils from stem/leaves and flowers. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(12), 4364-4370.
- Annunziata, F., Pinna, C., Dallavalle, S., Tamborini, L., & Pinto, A. (2020). An overview of coumarin as a versatile and readily accessible scaffold with broad-ranging biological activities. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(13), 4618.
- Anstett, M. C. (1999). An experimental study of the interaction between the dwarf palm (*Chamaerops humilis*) and its floral visitor *Derelomus chamaeropsis* throughout the life cycle of the weevil. *Acta Oecologica*, 20(5), 551-558.
- Aourahoum, K., Aissaoui, M., Fazouane, F., Larit, F., Chalard, P., Chalchat, J. C., ... & Benayache, S. (2013). Essential oil of *Cytisus triflorus* L'Her. *Der Pharm Let.* 5:276–279.
- Appendino, G., & Gariboldi, P. (1982). The stereochemistry of matricin and 4-epimatricin, proazulene sesquiterpene lactones from *Artemisia arborescens*. *Phytochemistry*, 21(10), 2555-2557.

- Arab, Y., Zellagui, A., Boutellaa, S., Mesbah, K., Gherraf, N. 2014. Total phenolic and flavonoids content, and *in vitro* antioxidant and antimicrobial activity of ethyl acetate and butanol extract from *Senecio delphinifolius* Vahl. *Der Pharm Lett.* 6(4):522–525.
- Araki, A., Ketema, R. M., Ait Bamai, Y., & Kishi, R. (2019). Aldehydes, volatile organic compounds (VOCs), and health. In *Indoor environmental quality and health risk toward healthier environment for all* (pp. 129-158). Singapore: Springer Singapore.
- Araniti, F., Marrelli, M., Lupini, A., Mercati, F., Statti, G. A., & Abenavoli, M. R. (2014). Phytotoxic activity of *Cachrys pungens* Jan, a mediterranean species: Separation, identification and quantification of potential allelochemicals. *Acta Physiologiae Plantarum*, 36(5), 1071-1083.
- Arnold, N., Baydoun, S., Chalak, L., & Raus, T. (2015). A contribution to the flora and ethnobotanical knowledge of Mount Hermon, Lebanon. *Fl Medit*, 25(December), 13-55.
- Arora, D., Rani, A., & Sharma, A. (2013). A review on phytochemistry and ethnopharmacological aspects of genus *Calendula*. *Pharmacognosy reviews*, 7(14), 179.
- Asghari, G., Zahabi, F., Eskandarian, A., Yousefi, H., & Asghari, M. (2014). Chemical composition and leishmanicidal activity of *Pulicaria gnaphalodes* essential oil. *Research Journal of Pharmacognosy*, 1(4), 27-33.
- Ashok, P. K., & Upadhyaya, K. (2013). Preliminary Phytochemical Screening and Physico-Chemical Parameters of *Artemisia absinthium* and *Artemisia annua*. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 1(6).
- Aslan, I., Kilic , , T., Gören, A., Topc , u, G., 2006. Toxicity of acetone extract of *Sideritis trojana* and 7-epicandiciol, 7-epicandiciol diacetate and 18-acetylsideroxol against stored pests *Acanthoscelides obtectus* (Say), *Sitophilus granarius* (L.) and *Ephestia kuehniella* (Zell). *Industrial Crops and Products* 23, 171–176.
- Atazhanova, G. A., Gering, A. V., Mukasheva, F. T., Sakenova, P. E., Gatilov, Y. V., Korneev, V. S., & Adekenov, S. M. (2017). Chemical study of *Pulicaria salviifolia*. *Chemistry of Natural Compounds*, 53(1), 178-180.
- Athni, T. S., & Athni, S. S. (2019). The evolution of modern medicine: garden to pill box. In *Medicinal Plants: From Farm to Pharmacy* (pp. 1-16). Cham: Springer International Publishing.
- Avato, P. (1991). Essential oil of *Thapsia garganica*. *Planta medica*, 57(06), 585-586.

- Avato, P., & Rosito, I. (2002). Essential Oils from the Roots of *Thapsia garganica* L. Journal of Essential Oil Research, 14(1), 20-22.
- Avato, P., & Smitt, U. W. (2000). Composition of the essential oils from the roots of *Thapsia maxima* Miller and *T. villosa* L. Journal of Essential Oil Research, 12(3), 303-309.
- Avato, P., Jacobsen, N., & Smitt, U. W. (1992). Chemotaxonomy of *Thapsia maxima* Miller. Constituents of the essential oil of the fruits. Journal of essential oil research, 4(5), 467-473.
- Avato, P., Trabace, G., & Smitt, U. W. (1996). Composition of the essential oils of fruits from polyploid types of *Thapsia villosa* L.: chemotaxonomic evaluation. Journal of Essential Oil Research, 8(2), 123-128.
- Avato, P., Trabace, G., & Smitt, U. W. (1996). Essential oils from fruits of three types of *Thapsia villosa*. Phytochemistry, 43(3), 609-612.
- Ay, M., Bahadori, F., Öztürk, M., Kolak, U., & Topçu, G. (2007). Antioxidant activity of *Erica arborea*. Fitoterapia, 78(7-8), 571-573.
- Azzouzi, D., Mekkiou, R., Chalard, P., Chalchat, J. C., Boumaza, O., Seghiri, R., ... & Benayache, S. (2016). Essential oil composition of *Centaurea choulettiana* Pomel (Asteraceae) from Algeria. International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research, 8(9), 1545-1548.
- B-Bernard, C., & Philogène, B. J. (1993). Insecticide synergists: role, importance, and perspectives. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues, 38(2), 199-223.
- Babu, K. G., & Kaul, V. K. (2005). Variation in essential oil composition of rose-scented geranium (*Pelargonium* sp.) distilled by different distillation techniques. Flavour and fragrance journal, 20(2), 222-231.
- Bacchetta, G., Brullo, S., Cusma Velari, T., Feoli Chiapella, L., & Kosovel, V. (2011). Taxonomic notes on the *Genista ephedroides* group (Fabaceae) from the Mediterranean area. Novon, 21(1), 4-19.
- Badalamenti, N., Bruno, M., Schicchi, R., Geraci, A., Leporini, M., Tundis, R., & Loizzo, M. R. (2022). Reuse of food waste: The chemical composition and health properties of pomelo (*Citrus maxima*) cultivar essential oils. Molecules, 27(10), 3273.
- Badalamenti, N., Bruno, M., Schicchi, R., Geraci, A., Leporini, M., Gervasi, L., ... & Loizzo, M. R. (2022). Chemical compositions and antioxidant activities of essential oils, and their combinations, obtained from flavedo by-product of seven cultivars of Sicilian *Citrus aurantium* L. Molecules, 27(5), 1580.

- Badalamenti, N., Rosselli, S., Zito, P., & Bruno, M. (2021). Phytochemical profile and insecticidal activity of *Drimys pancha* (Asparagaceae) against adults of *Stegobium paniceum* (Anobiidae). *Natural Product Research*, 35(22), 4468-4478.
- Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., & Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils—a review. *Food and chemical toxicology*, 46(2), 446-475.
- Bakthir, H., Ali, N. A., Arnold, N., Teichert, A., & Wessjohann, L. (2011). Anticholinesterase activity of endemic plant extracts from Soqotra. *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, 8(3).
- Bancheva, S., & Greilhuber, J. (2006). Genome size in Bulgarian *Centaurea* s.l. (Asteraceae). *Plant Systematics and Evolution*, 257(1), 95-117.
- Bancheva, S., Badalamenti, N., & Bruno, M. (2022). The essential oil composition of *Centaurea immanuelis-loewii* Degen growing wild in Bulgaria and chemotaxonomy of section *Acrocentron*. *Natural Product Research*, 36(20), 5289-5296.
- Barbagallo, C., Meli, R., Savoca, F., & Nicotra, M. (2004). Indagine sugli usi popolari delle piante medicinali nella Sicilia centro-orientale. *Bollettino Accademia Gioinenia di Scienze Naturali*, 37(364), 83-157.
- Barberán, F.A.T., Núñez, J.M., Tomás, F., 1985. An HPLC of flavones from some Spanish *Sideritis* species. *Phytochemistry* 24, 1285–1288.
- Barbosa, C. M., Maia, A. C. D., Martel, C., Regueira, J. C. S., Navarro, D. D. A., Raguso, R. A., ... & Machado, I. C. (2021). Reproductive biology of *Syagrus coronata* (Arecaceae): sex-biased insect visitation and the unusual case of scent emission by peduncular bracts. *Plant Biology*, 23(1), 100-110.
- Bartolucci, F., Galasso, G., Peruzzi, L., & Conti, F. (2023). Report 2021 on plant biodiversity in Italy: Native and alien vascular flora. *Natural History Sciences*, 10(1), 51-56.
- Bartolucci, F., Peruzzi, L., Galasso, G., Albano, A., Alessandrini, A. N. M. G., Ardenghi, N. M. G., ... & Conti, F. (2018). An updated checklist of the vascular flora native to Italy. *Plant Biosystems-An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*, 152(2), 179-303.
- Bartolucci, F., Peruzzi, L., Galasso, G., Alessandrini, A., Ardenghi, N. M. G., Bacchetta, G., ... & Conti, F. (2024). A second update to the checklist of the vascular flora native to Italy. *Plant Biosystems-An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*, 158(2), 219-296.
- Baser, K. H. C. (2002). Aromatic biodiversity among the flowering plant taxa of Turkey. *Pure and applied chemistry*, 74(4), 527-545.

- Baser, K. H. C., & Buchbauer, G. (2009). Handbook of essential oils: science, technology, and applications. CRC press.
- Başer, K. H. C., & Demirci, F. (2007). Chemistry of essential oils. Flavours and Fragrances, 12.
- Baser, K. H. C., Özek, T. E. M. E. L., & Aytac, Z. (2000). Essential oil of *Hippomarathrum boissieri* Reuter et Hausskn. Journal of essential oil research, 12(2), 231-232.
- Basile, A., Cobianchi, R. C., Rigano, D., Senatore, F., Bruno, M., Rosselli, S., ... & Sorbo, S. (2011). Potential allelopathic activity of *Sideritis italica* (Miller) Greuter et Burdet essential oil. Plant Biosystems, 145(1), 241-247.
- Basile, A., Giordano, S., Spagnuolo, V., Alfano, F., & Cobianchi, R. C. (1995). Effect of lead and colchicine on morphogenesis in protonemata of the moss *Funaria hygrometrica*. Annals of Botany, 76(6), 597-606.
- Basile, A., Sorbo, S., Giordano, S., Ricciardi, L., Ferrara, S., Montesano, D., ... & Ferrara, L. (2000). Antibacterial and allelopathic activity of *Castanea sativa* Mill. leaves. Fitoterapia, 71, 110-116.
- Basile, S., Badalamenti, N., Riccobono, O., Guarino, S., Ilardi, V., Bruno, M., & Peri, E. (2022). Chemical composition and evaluation of insecticidal activity of *Calendula incana* subsp. *maritima* and *Laserpitium siler* subsp. *siculum* essential oils against stored products pests. Molecules, 27(3), 588.
- Baumann, H., Stearn, W. T., & Stearn, E. (1993). Greek wild flowers and plant lore in ancient Greece. London: Herbert Press; p. 100–101.
- Bayala, B., Bassole, I. H., Scifo, R., Gnoula, C., Morel, L., Lobaccaro, J. M. A., & Simpire, J. (2014). Anticancer activity of essential oils and their chemical components-a review. American journal of cancer research, 4(6), 591.
- Bazan, G., Marino, P., Guarino, R., Domina, G., & Schicchi, R. (2015, April). Bioclimatology and vegetation series in Sicily: a geostatistical approach. In Annales Botanici Fennici (Vol. 52, No. 1–2, pp. 1-18). Finnish Zoological and Botanical Publishing Board.
- Bekkai, D., El Majdoub, Y.O., Bekkai, H., Cacciola, F., Miceli, N., Taviano, M.F., Cavò, E., Errabii, T., Vinci, R.L., Mondello, L., El Kbiach, M.L., 2022. Determination of the Phenolic Profile by Liquid Chromatography, Evaluation of Antioxidant Activity and Toxicity of Moroccan *Erica multiflora*, *Erica scoparia*, and *Calluna vulgaris* (Ericaceae). Molecules. 27.
- Belabbes, R., Mami, I. R., Dib, M. E., Mejdoub, K., Tabti, B., Costa, J., & Muselli, A. (2020). Chemical composition and biological activities of essential oils of *Echinops spinosus* and *Carlina vulgaris* rich in polyacetylene compounds. Current nutrition & food science, 16(4), 563-570.

- Belhattab, R., Boudjouref, M., Barroso, J. G., Pedro, L. P., & Figueirido, A. C. (2011). Essential oil composition from *Artemisia campestris* grown in Algeria. *Advances in Environmental Biology*, 5(2), 429-432.
- Bellakhdar, J. (1997). Contribution à l'étude de la pharmacopée traditionnelle au Maroc: la situation actuelle, les produits, les sources du savoir (enquête ethnopharmacologique de terrain réalisée de 1969 à 1992) (Doctoral dissertation, Université Paul Verlaine-Metz).
- Beller, H. R., Lee, T. S., & Katz, L. (2015). Natural products as biofuels and bio-based chemicals: fatty acids and isoprenoids. *Natural product reports*, 32(10), 1508-1526.
- Bellomaria, B., Valentini, G., & Biondi, E. (2001). Chemotaxonomy of *Artemisia variabilis* Ten. and *A. campestris* L. ssp. *glutinosa* (Ten.) Briq. et Cavill.(Asteraceae) from Italy. *Journal of Essential Oil Research*, 13(2), 90-94.
- Belwal, T., Cravotto, C., Prieto, M. A., Venskutonis, P. R., Daglia, M., Devkota, H. P., Baldi, A., Ezzat, S. M., Gómez-Gómez, L., Salama, M. M., Campone, L., Rastrelli, L., Icon, Echave, J., Jafari, S. M., & Cravotto, G. (2022). Effects of different drying techniques on the quality and bioactive compounds of plant-based products: A critical review on current trends. *Drying Technology*, 40(8), 1539-1561.
- Ben Sassi, A., Harzallah-Skhiri, F., Bourgougnon, N., Aouni, M., 2008. Antiviral activity of some Tunisian medicinal plants against Herpes simplex virus type 1. *Nat. Prod. Res.* 22, 53–65.
- Benabderrahmane, W., Amrani, A., Benaissa, O., Lores, M., Lamas, J. P., de Miguel, T., ... & Benayache, S. (2020). Chemical constituents, in vitro antioxidant and antimicrobial properties of ethyl acetate extract obtained from *Cytisus triflorus* l'Her. *Natural Product Research*, 34(11), 1586-1590.
- Benhamidat, L., Amine Dib, M. E., Bensaid, O., Zatla, A. T., Keniche, A., Ouar, I. E., ... & Muselli, A. (2022). chemical composition and antioxidant, anti-inflammatory and anticholinesterase properties of the aerial and root parts of *Centaurea acaulis* essential oils: Study of the combinatorial activities of aploxene with reference standards. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 25(1), 126-146.
- Bentahar, A., Bouaziz, A., Djidel, S., & Khennouf, S. (2020). Phenolic content and antioxidant activity of ethanolic extracts from *Citrus sinensis* L. and *Citrus reticulata* L. fruits. *J. Drug Deliv. Ther.*, 10, 308-313.
- Benzidane, N., Charef, N., Krache, I., Baghiani, A., & Arrar, L. (2013). In vitro bronchorelaxant effects of *Capparis spinosa* aqueous extracts on rat trachea. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 3(9), 085-088.
- Berna, F. (2017). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In *Encyclopedia of Geoarchaeology* (pp. 285-286). Springer, Dordrecht.

- Bézivin, C., Tomasi, S., Lohézic-Le Dévéhat, F., & Boustie, J. (2003). Cytotoxic activity of some lichen extracts on murine and human cancer cell lines. *Phytomedicine*, 10(6-7), 499-503.
- Bhoyar, M. S., Mishra, G. P., Naik, P. K., Murkute, A. A., & Srivastava, R. B. (2012). Genetic variability studies among natural populations of *Capparis spinosa* from cold arid desert of trans-himalayas using DNA markers. *National academy science letters*, 35(6), 505-515.
- Binzet, R., & Akçin, Ö. E. (2012). The anatomical properties of two *Onosma* L.(Boraginaceae) species from Turkey. *J Med Plants Res*, 6(17), 3288-3329.
- Bitew, H., & Hymete, A. (2019). The genus *Echinops*: Phytochemistry and biological activities: A review. *Frontiers in pharmacology*, 10, 1234.
- Blaakmeer, A. J. B. F., Geervliet, J. B. F., Van Loon, J. J. A., Posthumus, M. A., Van Beek, T. A., & De Groot, A. E. (1994). Comparative headspace analysis of cabbage plants damaged by two species of *Pieris* caterpillars: consequences for in-flight host location by *Cotesia* parasitoids. *Entomologia experimentalis et applicata*, 73(2), 175-182.
- Bocso, N. S., & Butnariu, M. (2022). The biological role of primary and secondary plants metabolites. *Journal of Nutrition and Food Processing*, 5(3), 1-7.
- Bohlmann, J., & Keeling, C. I. (2008). Terpenoid biomaterials. *The Plant Journal*, 54(4), 656-669.
- Bonanno, G., & Veneziano, V. (2016). New insights into the distribution patterns of Mediterranean insular endemic plants: The Sicilian islands' group. *Flora*, 224, 230-243.
- Bonesi, M., Loizzo, M. R., Leporini, M., Tenuta, M. C., Passalacqua, N. G., & Tundis, R. (2018). Comparative evaluation of petitgrain oils from six *Citrus* species alone and in combination as potential functional anti-radicals and antioxidant agents. *Plant Biosystems-An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*, 152(5), 986-993.
- Bora, K. S., & Sharma, A. (2011). The genus *Artemisia*: a comprehensive review. *Pharmaceutical biology*, 49(1), 101-109.
- Borchardt, J. K. (2002). The Beginnings of drug therapy: ancient mesopotamian medicine. *Drug news & perspectives*, 15(3), 187-192.
- Botta, B., Vitali, A., Menendez, P., Misiti, D., & Monache, G. D. (2005). Prenylated flavonoids: pharmacology and biotechnology. *Current medicinal chemistry*, 12(6), 713-739.

- Bouasla, A., & Bouasla, I. (2017). Ethnobotanical survey of medicinal plants in northeastern of Algeria. *Phytomedicine*, 36, 68-81.
- Bouderdara, N., Elomri, A., Djarri, L., Medjroubi, K., Seguin, E., & Vérité, P. (2011). Chemical composition of the essential oil of *Cachrys libanotis* from Algeria. *Natural Product Communications*, 6(1), 1934578X1100600127.
- Boukhalkhal, S., Gourine, N., Pinto, D. C., Silva, A. M., & Yousfi, M. (2018). Variability of the chemical composition and the antioxidant activity of the essential oils of two subspecies of *Artemisia campestris* L. growing in Algeria. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12(3), 1829-1842.
- Boukraa, N., Ladjel, S., Benlamoudi, W., Goudjil, M. B., Berrekbia, M., & Eddoud, A. (2022). Insecticidal and repellent activities of *Artemisia herba alba* Asso, *Juniperus phoenicea* L and *Rosmarinus officinalis* L essential oils in synergized combinations against adults of *Tribolium castaneum* (Herbst)(Coleoptera: Tenebrionidae). *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 45, 102513.
- Boulanouar, B., Abdelaziz, G., Aazza, S., Gago, C., & Miguel, M. G. (2013). Antioxidant activities of eight Algerian plant extracts and two essential oils. *Industrial Crops and Products*, 46, 85-96.
- Boumaraf, M., Mekkiou, R., Benyahia, S., Chalchat, J. C., Chalard, P., Benayache, F., & Benayache, S. (2016). Essential oil composition of *Pulicaria undulata* (L.) DC.(Asteraceae) growing in Algeria. *Int. J. Pharmacogn. Phytochem. Res*, 8, 746-749.
- Bousbia, N., Vian, M. A., Ferhat, M. A., Meklati, B. Y., & Chemat, F. (2009). A new process for extraction of essential oil from *Citrus* peels: Microwave hydrodiffusion and gravity. *Journal of food Engineering*, 90(3), 409-413.
- Bousbia, N., Vian, M. A., Ferhat, M. A., Petitcolas, E., Meklati, B. Y., & Chemat, F. (2009). Comparison of two isolation methods for essential oil from rosemary leaves: Hydrodistillation and microwave hydrodiffusion and gravity. *Food chemistry*, 114(1), 355-362.
- Bouzabata, A., Mahomoodally, F., & Tuberoso, C. (2018). Ethnopharmacognosy of *Echinops spinosus* L. in North Africa: a mini review. *J. Complement. Med. Res.*, 8(1), 40-52.
- Bouziane, A., Bakchiche, B., Dias, M. I., Barros, L., Ferreira, I. C., AlSalamat, H. A., & Bardaweel, S. K. (2018). Phenolic compounds and bioactivity of *Cytisus villosus* Pourr. *Molecules*, 23(8), 1994.
- Bratkov, V. M., Shkondrov, A. M., Zdraveva, P. K., & Krasteva, I. N. (2016). Flavonoids from the genus *Astragalus*: phytochemistry and biological activity. *Pharmacognosy Reviews*, 10(19), 11.

- Brilli, F., Loreto, F., & Baccelli, I. (2019). Exploiting plant volatile organic compounds (VOCs) in agriculture to improve sustainable defense strategies and productivity of crops. *Frontiers in plant science*, 10, 264.
- Brodmann, J., Twele, R., Francke, W., Hölzler, G., Zhang, Q. H., & Ayasse, M. (2008). Orchids mimic green-leaf volatiles to attract prey-hunting wasps for pollination. *Current Biology*, 18(10), 740-744.
- Brown, T. M., Bryson, P. K., & Payne, G. T. (1996). Synergism by propynyl aryl ethers in permethrin-resistant tobacco budworm larvae, *Heliothis virescens*. *Pesticide science*, 46(4), 323-331.
- Bruce, T. J., Wadhams, L. J., & Woodcock, C. M. (2005). Insect host location: a volatile situation. *Trends in plant science*, 10(6), 269-274.
- Brullo, S., Cormaci, A., Giusso del Galdo, G., Guarino, R., Minissale, P., Siracusa, G., & Spampinato, G. (2006). A syntaxonomical survey of the Sicilian dwarf shrub vegetation belonging to the class *Rumici-Astragaletea siculi*. *ANNALI DI BOTANICA*, 5, 103-149.
- Brullo, S., GIUSSO, D. G. G., Minissale, P., Siracusa, G., & Spampinato, G. (2002). Considerazioni sintassonomiche e fitogeografiche sulla vegetazione della Sicilia. *Boll. Acc. Gioenia Sci. Nat*, 35(361), 325-359.
- Brullo, S., Guglielmo, A., Pasta, S., Pavone, P., & Salmeri, C. (2009). Note citotassonomiche sul genere *Thapsia* L.(Apiaceae). *Informatore Botanico Italiano*, 40(2008), 41-48.
- Brullo, S., Minissale, P., & Spampinato, G. (1995). Considerazioni fitogeografiche sulla flora della Sicilia. *Ecologia mediterranea*, 21(1), 99-117.
- Brullo, S., Scelsi, F., & Siracusa, G. (1993). *Genista demarcoi*, a new species from Sicily. *Fl. Medit*, 3, 299-307.
- Bruno, M., & Herz, W. (1988). Sesquiterpene lactones and flavones from *Centaurea cineraria* subsp. *umbrosa*. *Phytochemistry*, 27(6), 1873-1875.
- Bruno, M., Bancheva, S., Rosselli, S., & Maggio, A. (2013). Sesquiterpenoids in subtribe Centaureinae (Cass.) Dumort (tribe Cardueae, Asteraceae): Distribution, 13C NMR spectral data and biological properties. *Phytochemistry*, 95, 19-93.
- Bruno, M., Ilardi, V., Rosselli, S., Maggio, A., & Senatore, F. (2013). Volatile constituents of some Boraginaceae growing wild in Sicily. *Natural Product Communications*, 8(12), 1717-1720.
- Bruno, M., Maggio, A., Rosselli, S., Senatore, F., & Ilardi, V. (2015). Chemical composition of the essential oils of some *Onosma* species growing wild in Sicily. *Natural Product Communications*, 10(4), 619-622.

- Bruno, M., Vasallo, N., Fazio, C., Gedris, T. E., & Herz, W. (1998). Sesquiterpene lactones of two *Centaurea* species from Sicily. *Biochemical systematics and ecology*, 26(7), 801-803.
- Buhagiar, J. A., Podesta, M. T., Wilson, A. P., Micallef, M. J., & Ali, S. (1999). The induction of apoptosis in human melanoma, breast and ovarian cancer cell lines using an essential oil extract from the conifer *Tetraclinis articulata*. *Anticancer Research*, 19(6B), 5435-5443.
- Burt, S. (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International journal of food microbiology*, 94(3), 223-253.
- Cadirci, E., Suleyman, H., Aksoy, H., Halici, Z., Ozgen, U., Koc, A., & Ozturk, N. (2007). Effects of *Onosma armeniacum* root extract on ethanol-induced oxidative stress in stomach tissue of rats. *Chemico-Biological Interactions*, 170(1), 40-48.
- Caissard, J. C., Meekijjironenroj, A., Baudino, S., & Anstett, M. C. (2004). Localization of production and emission of pollinator attractant on whole leaves of *Chamaerops humilis* (Arecaceae). *American Journal of Botany*, 91(8), 1190-1199.
- Caleja, C., Finimundy, T.C., Pereira, C., Barros, L., Calhelha, R.C., Sokovic, M., Ivanov, M., Carvalho, A.M., Rosa, E., Ferreira, I.C.F.R., 2019. Challenges of traditional herbal teas: plant infusions and their mixtures with bioactive properties. *Food Funct.* 10, 5939–5951.
- Calixto, J. B. (2019). The role of natural products in modern drug discovery. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 91(Suppl 3), e20190105.
- Cambria S., & Di Gregorio B. 2024. Flora di Sicilia e delle isole circumsiciliane. Monografie Naturalistiche 7. Edizioni Danaus, Palermo, 720 pp.
- Camejo-Rodrigues, J., Ascensao, L., Bonet, M. À., & Valles, J. (2003). An ethnobotanical study of medicinal and aromatic plants in the Natural Park of “Serra de São Mamede”(Portugal). *Journal of ethnopharmacology*, 89(2-3), 199-209.
- Capasso, F., de Simone, P., & Senatore, F. (1982). Traditional phytotherapy in the agri valley, Lucania, southern Italy. *Journal of Ethnopharmacology*, 6(2), 243-250.
- Capasso, F., Gaginella, T. S., Grandolini, G., & Izzo, A. A. (2003). Active principles. In *Phytotherapy: A Quick Reference to Herbal Medicine* (pp. 31-44). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Carev, I., Golemac, A., Siljak-Yakovlev, S., Pellay, F. X., & Politeo, O. (2022). Volatile oil chemical composition of wild, edible *Centaurea scabiosa* L. and its cytotoxic activity. *Plants*, 11(23), 3267.

- Carev, I., Maravić, A., Bektašević, M., Ruščić, M., Siljak-Yakovlev, S., & Politeo, O. (2018). *Centaurea rupestris* L.: Cytogenetics, essential oil chemistry and biological activity. *Croatica chemica acta*, 91(1), 11-18.
- Carev, I., Ruščić, M., Glumac, M., Politeo, O., & Siljak-Yakovlev, S. (2023). Phytochemical and cytogenetic study of two *Centaurea* species from Croatia: the particular case of diploid and tetraploid *C. salonitana*. *Chemistry & biodiversity*, 20(5), e202300092.
- Carratù, B., & Sanzini, E. (2005). Sostanze biologicamente attive presenti negli alimenti di origine vegetale. *Annali-Istituto Superiore Di Sanita*, 41(1), 7.
- Carson, C. F., & Hammer, K. A. *Lipids and Essential Oils as Antimicrobial Agents*; John Wiley & Sons, Ltd.: Sussex, UK, 2011; pp. 203–238.
- Carson, C. F., Hammer, K. A., & Riley, T. V. (2006). *Melaleuca alternifolia* (tea tree) oil: a review of antimicrobial and other medicinal properties. *Clinical microbiology reviews*, 19(1), 50-62.
- Casida, J. E. (1970). Mixed-function oxidase involvement in the biochemistry of insecticide synergists. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 18(5), 753-772.
- Casiglia, S., Riccobono, L., Bruno, M., Rosselli, S., Senatore, F., & Senatore, F. (2016). Chemical composition of the essential oil from *Thapsia garganica* L.(Apiaceae) grown wild in Sicily and its antimicrobial activity. *Natural Product Research*, 30(9), 1042-1052.
- Cavar, S., Maksimovic, M., & Solic, M. E. (2011). Biological activity and essential oil analysis of endemic *Centaurea gloriosa* var. *multiflora* radic. *Analytical Chemistry Letters*, 1(2), 173-180.
- Ćavar, S., Maksimović, M., Vidic, D., & Parić, A. (2012). Chemical composition and antioxidant and antimicrobial activity of essential oil of *Artemisia annua* L. from Bosnia. *Industrial crops and products*, 37(1), 479-485.
- Cela Renzoni, G., & Viegli, L. (1982). *Centaurea cineraria* sl (Asteraceae) in Italia. Revisione citotassonomica. *ATTI DELLA SOCIETÀ TOSCANA DI SCIENZE NATURALI RESIDENTE IN PISA. MEMORIE. SERIE B*, 89, 99-144.
- Çelikezen, F. Ç., Hayta, Ş., Özdemir, Ö., & Türkez, H. (2019). Cytotoxic and antioxidant properties of essential oil of *Centaurea behen* L. in vitro. *Cytotechnology*, 71(1), 345-350.
- Cellini, A., Giacomuzzi, V., Donati, I., Farneti, B., Rodriguez-Estrada, M. T., Savioli, S., ... & Spinelli, F. (2019). Pathogen-induced changes in floral scent may increase honeybee-mediated dispersal of *Erwinia amylovora*. *The ISME journal*, 13(4), 847-859.

- Cerulli, A., Napolitano, A., Hošek, J., Masullo, M., Pizza, C., & Piacente, S. (2021). Antioxidant and in vitro preliminary anti-inflammatory activity of *Castanea sativa* (Italian Cultivar “Marrone di Roccadaspide” PGI) burs, leaves, and chestnuts extracts and their metabolite profiles by LC-ESI/LTQOrbitrap/MS/MS. *Antioxidants*, 10(2), 278.
- Cerulli, A., Napolitano, A., Masullo, M., Hošek, J., Pizza, C., & Piacente, S. (2020). Chestnut shells (Italian cultivar “Marrone di Roccadaspide” PGI): Antioxidant activity and chemical investigation with in depth LC-HRMS/MSn rationalization of tannins. *Food Research International*, 129, 108787.
- Ćetković, G. S., Djilas, S. M., Čanadanović-Brunet, J. M., & Tumbas, V. T. (2004). Antioxidant properties of marigold extracts. *Food research international*, 37(7), 643-650.
- Ceuppens, B., Ameye, M., Van Langenhove, H., Roldan-Ruiz, I., & Smagghe, G. (2015). Characterization of volatiles in strawberry varieties ‘Elsanta’ and ‘Sonata’ and their effect on bumblebee flower visiting. *Arthropod-Plant Interactions*, 9(3), 281-287.
- Cha, D. H., Roh, G. H., Hesler, S. P., Wallingford, A., Stockton, D. G., Park, S. K., & Loeb, G. M. (2021). 2-Pentylfuran: a novel repellent of *Drosophila suzukii*. *Pest Management Science*, 77(4), 1757-1764.
- Cha, J. D., Jeong, M. R., Choi, H. J., Jeong, S. I., Moon, S. E., Yun, S. I., Kim Y. H., Kil B. S., & Song, Y. H. (2005). Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Artemisia lavandulaefolia*. *Planta Medica*, 71(06), 575-577.
- Cha, J. D., Moon, S. E., Kim, H. Y., Cha, I. H., & Lee, K. Y. (2009). Essential oil of *Artemisia capillaris* induces apoptosis in KB cells via mitochondrial stress and caspase activation mediated by MAPK-stimulated signaling pathway. *Journal of food science*, 74(9), T75-T81.
- Chadwick, M., Trewin, H., Gawthrop, F., & Wagstaff, C. (2013). Sesquiterpenoids lactones: benefits to plants and people. *International journal of molecular sciences*, 14(6), 12780-12805.
- Chalchat, J. C., Cabassu, P., Petrovic, S. D., Maksimovic, Z. A., & Gorunovic, M. S. (2003). Composition of essential oil of *Artemisia campestris* L. from Serbia. *Journal of Essential Oil Research*, 15(4), 251-253.
- Chalchat, J. C., Garry, R. P., & Michet, A. (1991). Chemical composition of essential oil of *Calendula officinalis* L. (Pot Marigold). *Flavour and Fragrance Journal*, 6(3), 189-192.
- Chappell, J. (1995). Biochemistry and molecular biology of the isoprenoid biosynthetic pathway in plants. *Annual review of plant biology*, 46(1), 521-547.

- Chaturvedi, S., Kumar, A., Singh, V., Chakraborty, B., Kumar, R., & Min, L. (2023). Recent advancement in organic aerosol understanding: A review of their sources, formation, and health impacts. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(12), 750.
- Chedraoui, S., Abi-Rizk, A., El-Beyrouthy, M., Chalak, L., Ouaini, N., & Rajjou, L. (2017). *Capparis spinosa* L. in a systematic review: A xerophilous species of multi values and promising potentialities for agrosystems under the threat of global warming. *Frontiers in Plant science*, 8, 1845.
- Chen, F., Tholl, D., Bohlmann, J., & Pichersky, E. (2011). The family of terpene synthases in plants: a mid-size family of genes for specialized metabolism that is highly diversified throughout the kingdom. *The Plant Journal*, 66(1), 212-229.
- Chen, H. (2014). Chemical composition and structure of natural lignocellulose. In *Biotechnology of lignocellulose: Theory and practice* (pp. 25-71). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Cheyrier, V. (2012). Phenolic compounds: from plants to foods. *Phytochemistry reviews*, 11(2), 153-177.
- Chibani, S., Al-Dabbas, M., Abuhamdah, S., Aburjai, T., Bencheraiet, R., Kabouche, A., ... & Kabouche, Z. (2014). Flavonoids and antioxidant activity of *Thapsia garganica* from Algeria. *Chemistry of Natural Compounds*, 50(2), 357-359.
- Chibani, S., Gherboudj, W., Kabouche, A., Touzani, R., Aburjai, T., & Kabouche, Z. (2013). GC-MS analysis of *Senecio giganteus* Desf. from Algeria. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 16(1), 123-125.
- Chopra, R. N., Nayar, S., and Chopra, I. C. (1986). *Glossary of Indian Medicinal Plants (with Supplement)*. New Delhi: Council of Scientific and Industrial Research. countries. *Bulletin of the Research Council of Israel* 8D: 49–64.
- Chrzanowska, E., Denisow, B., Ekiert, H., & Pietrzyk, Ł. (2024). Metabolites Obtained from Boraginaceae Plants as Potential Cosmetic Ingredients—A Review. *Molecules*, 29(21), 5088.
- Chutia, M., Bhuyan, P. D., Pathak, M. G., Sarma, T. C., & Boruah, P. (2009). Antifungal activity and chemical composition of *Citrus reticulata* Blanco essential oil against phytopathogens from North East India. *LWT-Food Science and Technology*, 42(3), 777-780.
- Ciriminna, R., Angellotti, G., Luque, R., & Pagliaro, M. (2024). The citrus economy in Sicily in the early bioeconomy era: A case study for bioeconomy practitioners. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 18(2), 356-364.
- Clavijo McCormick, A., Effah, E., & Najar-Rodriguez, A. (2023). Ecological aspects of volatile organic compounds emitted by exotic invasive plants. *Frontiers in Ecology and Evolution*, 11, 1059125.

- Cocco, A., Pusceddu, M., Lentini, A., & Floris, I. (2019). Can increasing infestations by *Rhynchophorus ferrugineus* threaten endemic *Chamaerops humilis* in Sardinia (Italy)? EPPO Bulletin, 49(2), 405-413.
- Coelho, J. P., Veiga, J. G., Elvas-Leitão, R., Brigas, A. F., Dias, A. M., & Oliveira, M. C. (2017, February). Composition and in vitro antioxidants activity of *Chamaerops humilis* L. In 2017 IEEE 5th Portuguese Meeting on Bioengineering (ENBENG) (pp. 1-4). Ieee.
- Cogoni, D., Fenu, G., Porceddu, M., & Bacchetta, G. (2014). Schede per una Lista Rossa della Flora vascolare e crittogamica Italiana: *Astragalus gennarii* Bacch. et Brullo. INFORMATORE BOTANICO ITALIANO, 46(1), 103-105.
- Conti, F., Abbate, G., Alessandrini, A., & Blasi, C. (2005). An annotated checklist of the Italian vascular flora (pp. 1-420). Palombi.
- Conti, F., Manzi, A., & Pedrotti, F. (1997). Liste rosse regionali delle piante d'Italia (pp. 1-160). Università.
- Corrêa, A. N. R., & Ferreira, C. D. (2023). Essential oil for the control of fungi, bacteria, yeasts and viruses in food: An overview. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 63(27), 8960-8974.
- Costa, S. S., Arumugam, D., Gariepy, Y., Rocha, S. C., & Raghavan, V. (2013). Spilanthol extraction using microwave: calibration curve for gas chromatography. Chem Eng, 32, 1783-1788.
- Cotter T. G., & Martin S. G. 1996. Techniques in Apoptosis. A Use's Guide, Portland Press Ltd, London, pp. 7-9.
- Couillaud, J., Duquesne, K., & Iacazio, G. (2022). Extension of the terpene chemical space: the very first biosynthetic steps. ChemBioChem, 23(9), e202100642.
- Cowan, M. M. (1999). Plant products as antimicrobial agents. Clinical microbiology reviews, 12(4), 564-582.
- Cragg, G. M., & Newman, D. J. (2013). Natural products: a continuing source of novel drug leads. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects, 1830(6), 3670-3695.
- Cristofari, G., Znini, M., Majidi, L., Bouyanzer, A., Al-Deyab, S. S., Paolini, J., ... & Costa, J. (2011). Chemical composition and anti-corrosive activity of *Pulicaria mauritanica* essential oil against the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄. International Journal of Electrochemical Science, 6(12), 6699-6717.
- Cristofolini, G., & Troia, A. (2006). A reassessment of the sections of the genus *Cytisus* Desf.(Cytiseae, Leguminosae). Taxon, 55(3), 733-746.

- Croteau, R., Kutchan, T. M., & Lewis, N. G. (2000). Natural products (secondary metabolites). *Biochemistry and molecular biology of plants*, 24, 1250-1319.
- Cubas, P., Tahiri, H., & Pardo, C. (2001). Karyological and taxonomic notes on *Cytisus* Desf. Sect. *Spartopsis* Dumort. and Sect. *Alburnoides* DC.(Genisteae, Leguminosae) from the Iberian Peninsula and Morocco. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 135(1), 43-50.
- Czarnecka, A. M., Golik, P., & Bartnik, E. (2006). Mitochondrial DNA mutations in human neoplasia. *Journal of applied genetics*, 47(1), 67-78.
- Daghbouche, S., Ammar, I., Rekik, D. M., Djazouli, Z. E., Zebib, B., & Merah, O. (2020). Effect of phenological stages on essential oil composition of *Cytisus triflorus* L'Her. *Journal of King Saud University-Science*, 32(4), 2383-2387.
- Dall'Acqua, S., Cervellati, R., Loi, M. C., & Innocenti, G. (2008). Evaluation of in vitro antioxidant properties of some traditional Sardinian medicinal plants: investigation of the high antioxidant capacity of *Rubus ulmifolius*. *Food Chemistry*, 106(2), 745-749.
- Dawidar, A. M., Metwally, M. A., Abou-Elzahab, M., & Abdel-Mogib, M. (1990). Sesquiterpene lactones from *Echinops spinosissimus*.
- Dayan, A. D. (2024). Death of Socrates: a likely case of poison hemlock (*Conium maculatum*) poisoning. *Clinical Toxicology*, 62(1), 56-60.
- Della Loggia, R., Tubaro, A., Sosa, S., Becker, H., Saar, S., & Isaac, O. (1994). The role of triterpenoids in the topical anti-inflammatory activity of *Calendula officinalis* flowers. *Planta Medica*, 60(6), 516–520.
- De Lemos, M. L. (2001). Effects of soy phytoestrogens genistein and daidzein on breast cancer growth. *Annals of Pharmacotherapy*, 35(9), 1118-1121.
- De Moraes Pultrini, A., Galindo, L. A., & Costa, M. (2006). Effects of the essential oil from *Citrus aurantium* L. in experimental anxiety models in mice. *Life sciences*, 78(15), 1720-1725.
- De Pascual-Teresa, J., Bellido, I. S., Gonzalez, M. S., Alberdi, M. R., Muriel, M. R., & Hernandez, J. M. (1981). Essential oil of *Artemisia campestris* Linnaeus, subspecies *glutinosa*, Riv. Ital. EPPOS 63 205–208.
- De Quesada, T. G., Rodríguez, B., & Valverde, S. (1974). Diterpenes from *Sideritis lagascana* and *Sideritis valverdei*. *Phytochemistry*, 13(9), 2008.
- De Santis, C., Pavone, P., & Zizza, A. (1976). Numeri cromosomici per la flora italiana: 232–237. *Inf. Bot. Ital*, 8, 74-81

- Dekinash, M. F., Abou-Hashem, M. M., Beltagy, A. M., & El-Fiky, F. K. (2019). GC/MS profiling, in-vitro cytotoxic and antioxidant potential of the essential oil of *Pulicaria crispa* (Forssk) growing in Egypt. *Int. J. Pharmacogn. Chin. Med*, 3(10.23880).
- Delwiche, C. F., & Cooper, E. D. (2015). The evolutionary origin of a terrestrial flora. *Current Biology*, 25(19), R899-R910.
- Devkatte, A. N., Zore, G. B., & Karuppayil, S. M. (2005). Potential of plant oils as inhibitors of *Candida albicans* growth. *FEMS yeast research*, 5(9), 867-873.
- Deyno, S., Mtewa, A. G., Hope, D., Bazira, J., Makonnen, E., & Alele, P. E. (2021). Antibacterial activities of *Echinops kebericho* Mesfin tuber extracts and isolation of the most active compound, dehydrocostus lactone. *Frontiers in Pharmacology*, 11, 608672.
- Dhouibi, N., Manuguerra, S., Arena, R., Mahdhi, A., Messina, C. M., Santulli, A., & Dhaouadi, H. (2020). Screening of antioxidant potentials and bioactive properties of the extracts obtained from two *Centaurea* L. Species (*C. kroumirensis* Coss. and *C. sicula* L. subsp *sicula*). *Applied Sciences*, 10(7), 2267.
- Di Piazza, A., Conti, F. L., Viola, F., Eccel, E., & Noto, L. V. (2015). Comparative analysis of spatial interpolation methods in the Mediterranean area: application to temperature in Sicily. *Water*, 7(5), 1866-1888.
- Dias, P., Falé, P. L., Martins, A., & Rauter, A. P. (2015). Digestibility and bioavailability of the active components of *Erica australis* L. aqueous extracts and their therapeutic potential as acetylcholinesterase inhibitors. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2015(1), 854373.
- Dib, I., & El Alaoui-Faris, F. E. (2019). *Artemisia campestris* L.: review on taxonomical aspects, cytogeography, biological activities and bioactive compounds. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 109, 1884-1906.
- Dib, I., Angenot, L., Mihamou, A., Ziyyat, A., & Tits, M. (2017). *Artemisia campestris* L.: Ethnomedicinal, phytochemical and pharmacological review. *Journal of Herbal Medicine*, 7, 1-10.
- Dib, I., Fauconnier, M. L., Sindic, M., Belmekki, F., Assaidi, A., Berrabah, M., Mekhfi, H., Aziz, M., Legssyer, A., Bnouham, M., & Ziyyat, A. (2017). Chemical composition, vasorelaxant, antioxidant and antiplatelet effects of essential oil of *Artemisia campestris* L. from Oriental Morocco. *BMC complementary and alternative medicine*, 17(1), 82.
- Dicke, M., & Loreto, F. (2010). Induced plant volatiles: from genes to climate change. *Trends in plant science*, 15(3), 115-117.
- Dittrich, M. (1977). *Cynareae*-systematic review. The biology and chemistry of the *Compositae*, 2, 999-1015.

- Dixon, R. A. (1999). Isoflavonoids: biochemistry, molecular biology and biological functions. *Comprehensive natural products chemistry*, 1, 773-823.
- Djeddi, S., Sokovic, M., & Skaltsa, H. (2011). Analysis of the essential oils of some *Centaurea* species (Asteraceae) growing wild in Algeria and Greece and investigation of their antimicrobial activities. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 14(6), 658-666.
- Djermane, N., Gherraf, N., Arhad, R., Zellagui, A., & Rebbas, K. (2016). Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of the essential oil of *Pulicaria arabica* (L.) Cass. *Pharm. Lett*, 8, 1-6.
- Dob, T., Dahmane, D., Berramdane, T., & Chelghoum, C. (2005). Chemical composition of the essential oil of *Artemisia campestris* L. from Algeria. *Pharmaceutical biology*, 43(6), 512-514.
- Doğan, S., & Gündoğan, M. (2019). Evaluation of changes biological activity of *Onosma sericeum* Willd (Boraginaceae) based on collection time and extraction solvent, and determination of its mineral and trace element composition. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 6(3), 355-364.
- Domina, G. (2010). Checklist of the vascular flora of Sicily. *Quad. Bot. amb. appl.*
- Dong, M., Cong, B., Yu, S. H., Sauriol, F., Huo, C. H., Shi, Q. W., ... & Kiyota, H. (2008). Echinopines A and B: sesquiterpenoids possessing an unprecedented skeleton from *Echinops spinosus*. *Organic letters*, 10(5), 701-704.
- Dosoky, N. S., & Setzer, W. N. (2018). Biological activities and safety of *Citrus* spp. essential oils. *International journal of molecular sciences*, 19(7), 1966.
- Drew, D. P., Krichau, N., Reichwald, K., & Simonsen, H. T. (2009). Guaianolides in apiaceae: perspectives on pharmacology and biosynthesis. *Phytochemistry Reviews*, 8(3), 581-599.
- Drew, D. P., Rasmussen, S. K., Avato, P., & Simonsen, H. T. (2012). A comparison of headspace solid-phase microextraction and classic hydrodistillation for the identification of volatile constituents from *Thapsia* spp. provides insights into guaianolide biosynthesis in Apiaceae. *Phytochemical Analysis*, 23(1), 44-51.
- Duckett, J. G., & Ligrone, R. (1992). A survey of diaspore liberation mechanisms and germination patterns in mosses. *Journal of bryology*, 17(2), 335-354.
- Dudai, N., Weinstein, Y., Krup, M., Rabinski, T., & Ofir, R. (2005). Citral is a new inducer of caspase-3 in tumor cell lines. *Planta medica*, 71(05), 484-488.
- Dudareva, N., Klempien, A., Muhlemann, J. K., & Kaplan, I. (2013). Biosynthesis, function and metabolic engineering of plant volatile organic compounds. *New Phytologist*, 198(1), 16-32.

- Dufaÿ, M., & Anstett, M. C. (2004). Cheating is not always punished: killer female plants and pollination by deceit in the dwarf palm *Chamaerops humilis*. *Journal of Evolutionary Biology*, 17(4), 862-868.
- Dufaÿ, M., Hossaert-McKey, M., & Anstett, M. C. (2003). When leaves act like flowers: how dwarf palms attract their pollinators. *Ecology letters*, 6(1), 28-34.
- Dural, H., Bagci, Y., Ertugrul, K., Demirelma, H., Flamini, G., Cioni, P. L., & Morelli, I. (2003). Essential oil composition of two endemic *Centaurea* species from Turkey, *Centaurea mucronifera* and *Centaurea chrysantha*, collected in the same habitat. *Biochemical Systematics and Ecology*, 31(12), 1417-1425.
- Eddouks, M., Lemhadri, A., & Michel, J. B. (2004). Caraway and caper: potential anti-hyperglycaemic plants in diabetic rats. *Journal of ethnopharmacology*, 94(1), 143-148.
- Edris, A. E. (2007). Pharmaceutical and therapeutic potentials of essential oils and their individual volatile constituents: a review. *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, 21(4), 308-323.
- Effah, E., Holopainen, J. K., & McCormick, A. C. (2019). Potential roles of volatile organic compounds in plant competition. *Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics*, 38, 58-63.
- Effah, E., Min Tun, K., Rangiwananga, N., & Clavijo McCormick, A. (2022). Mānuka clones differ in their volatile profiles: Potential implications for plant defence, pollinator attraction and bee products. *Agronomy*, 12(1), 169.
- Eisenreich, W., Schwarz, M., Cartayrade, A., Arigoni, D., Zenk, M. H., & Bacher, A. (1998). The deoxyxylulose phosphate pathway of terpenoid biosynthesis in plants and microorganisms. *Chemistry & biology*, 5(9), R221-R233.
- Ekor, M. (2014). The growing use of herbal medicines: issues relating to adverse reactions and challenges in monitoring safety. *Frontiers in pharmacology*, 4, 177.
- El Asbahani, A., Miladi, K., Badri, W., Sala, M., Aït Addi, E. H., Casabianca, H., El Mousadik, A., Hartmann, D., Jilale, A., Renaud, F.N.R., & Elaissari, A. (2015). Essential oils: From extraction to encapsulation. *International journal of pharmaceutics*, 483(1-2), 220-243.
- El Sawi, S. A., Ibrahim, M. E., El-Rokiek, K. G., & El-Din, S. A. S. (2019). Allelopathic potential of essential oils isolated from peels of three citrus species. *Annals of Agricultural Sciences*, 64(1), 89-94.
- El Tanbouly, N., Joyeux, M., Hanna, S., Fleurentin, J., El Alfy, T., & Anton, R. (1989). Antihepatotoxic effect of aqueous extracts from *Capparis spinosa*. *Planta Medica*, 55(01), 95-95.

- El-Emary, M. A., Kobayashi, Y., & Ogihara, Y. (1983). A simple flavonoid from *Centaurea cineraria* L.
- El-Sakka, M. A. (2010). Phytochemistry (3) alkaloids. Al Azhar University, Faculty of Pharmacy, Department of Pharmacognosy: Cairo, Egypt.
- El-Seedi, H. R., Azeem, M., Khalil, N. S., Sakr, H. H., Khalifa, S. A., Awang, K., ... & Borg-Karlson, A. K. (2017). Essential oils of aromatic Egyptian plants repel nymphs of the tick *Ixodes ricinus* (Acari: Ixodidae). *Experimental and Applied Acarology*, 73(1), 139-157.
- El-Shazly, A., Dorai, G., Wink, M., & El-Dahmy, S. (1999). Isoflavonoids from *Genista tinctoria* and their chemosystematic significance. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 54(11–12), 1035–1040.
- Elseragy, M. A., El Fishawy, A. M., Fayed, M., & Younis, I. Y. (2024). An Updated Review of the Ethnopharmacological uses, phytochemistry and Selected Biological Activities of Genus *Echinops* L. *Egyptian Journal of Chemistry*, 67(5), 205-233.
- Ende, W. V. D. (2013). Multifunctional fructans and raffinose family oligosaccharides. *Frontiers in plant science*, 4, 247.
- Erel, S. B., Demirci, B., Demir, S., Karaalp, C., & Hüsni Can Baser, K. (2013). Composition of the essential oils of *Centaurea aphrodisaea*, *C. polyclada*, *C. athoa*, *C. hyalolepis* and *C. iberica*. *Journal of essential oil research*, 25(2), 79-84.
- EREL, Ş. B., Reznicek, G., Şenol, S. G., YAVAŞOĞLU, N. Ü. K., Konyalıoğlu, S., & Zeybek, A. U. (2012). Antimicrobial and antioxidant properties of *Artemisia* L. species from western Anatolia. *Turkish Journal of Biology*, 36(1), 75-84.
- Ericsson, H. M., & Sherris, J. C. (1971). Antibiotic sensitivity testing. Report of an international collaborative study.
- Ertan, A., Azcan, N., Demirci, B., & Baser, K. H. C. (2001). Fatty acid composition of *Sideritis* species. *Chemistry of Natural Compounds*, 37(4), 301-303.
- Efstratiou, E., Hussain, A. I., Nigam, P. S., Moore, J. E., Ayub, M. A., & Rao, J. R. (2012). Antimicrobial activity of *Calendula officinalis* petal extracts against microorganisms. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 25(3), 489–493.
- Euro+Med Plant Base. Available on line: <https://ww2.bgbm.org/EuroPlusMed/query.asp> (accessed on 31 October 2025).
- European Pharmacopoeia, Determination of Essential Oils in Herbal Drugs, 2020, p. 307.

- Evergetis, E., & Haroutounian, S. A. (2014). Exploitation of apiaceae family plants as valuable renewable source of essential oils containing crops for the production of fine chemicals. *Industrial Crops and Products*, 54, 70-77.
- Evergetis, E., Koulocheri, S. D., & Haroutounian, S. A. (2015). Exploitation of Apiaceae family plants as valuable renewable source of essential oils containing crops for the production of fine chemicals: Part II. *Industrial Crops and Products*, 64, 59-67.
- Evidente, A., Kornienko, A., Lefranc, F., Cimmino, A., Dasari, R., Evidente, M., Mathieu, V., & Kiss, R. (2015). Sesterterpenoids with anticancer activity. *Current medicinal chemistry*, 22(30), 3502-3522.
- Ezoubeiri, A., Gadhi, C. A., Fdil, N., Benharref, A., Jana, M., & Vanhaelen, M. (2005). Isolation and antimicrobial activity of two phenolic compounds from *Pulicaria odora* L. *Journal of ethnopharmacology*, 99(2), 287-292.
- Facchini, P. J. (2001). Alkaloid biosynthesis in plants: biochemistry, cell biology, molecular regulation, and metabolic engineering applications. *Annual review of plant biology*, 52(1), 29-66.
- Facciola, S. (1990). *Cornucopia: a source book of edible plants*. Kampong publications.
- Farias, L. D. L., Dias-Pini, N. D. S., Magalhães, H. C. R., Rodrigues, T. H. S., Soares, A. M. L., Ribeiro, S. G., ... & Freitas, B. M. (2025). Olfactory response of the pollinator, *Apis mellifera*, to melon (*Cucumis melo*) genotypes unattractive to the leaf miner fly (*Liriomyza sativae*). *Phytoparasitica*, 53(2), 19.
- Farrukh Hussain, F. H., Shah, S. M., & Hasan Sher, H. S. (2007). Traditional resource evaluation of some plants of Mastuj, District Chitral, Pakistan.
- Farzaei, M. H., Abbasabadi, Z., Ardekani, M. R. S., Rahimi, R., & Farzaei, F. (2013). Parsley: a review of ethnopharmacology, phytochemistry and biological activities. *Journal of traditional Chinese medicine*, 33(6), 815-826.
- Feng, X., Lu, J., Xin, H., Zhang, L., Wang, Y., & Tang, K. (2011). Anti-arthritic active fraction of *Capparis spinosa* L. fruits and its chemical constituents. *Yakugaku Zasshi*, 131(3), 423-429.
- Ferreira, J. A., Ramos, J. A., Dutra, D. R., Di Lella, B., Helmick, E. E., Queiroz, S. C., & Bahder, B. W. (2023). Identification of Green-Leaf Volatiles Released from Cabbage Palms (*Sabal palmetto*) Infected with the Lethal Bronzing Phytoplasma. *Plants*, 12(11), 2164.
- Ferreira, M. L. F., Serra, P., & Casati, P. (2021). Recent advances on the roles of flavonoids as plant protective molecules after UV and high light exposure. *Physiologia plantarum*, 173(3), 736-749.

Fici, S., & Gianguzzi, L. (1997). Diversity and conservation in wild and cultivated *Capparis* in Sicily. *Boccone*, 7, 437-443.

Fidyt, K., Fiedorowicz, A., Strzdała, L., & Szumny, A. (2016). β -caryophyllene and β -caryophyllene oxide—natural compounds of anticancer and analgesic properties. *Cancer medicine*, 5(10), 3007-3017.

Fiori, A. (1969). *Nuova flora analitica d'Italia*.

Fokialakis, N., Osbrink, W. L., Mamonov, L. K., Gemejewa, N. G., Mims, A. B., Skaltsounis, A. L., ... & Cantrell, C. L. (2006). Antifeedant and toxicity effects of thiophenes from four *Echinops* species against the Formosan subterranean termite, *Coptotermes formosanus*. *Pest Management Science: formerly Pesticide Science*, 62(9), 832-838.

Font Quer, P., 2000. *Plantas Medicinales. El Dioscórides Renovado*. Ediciones Península, Barcelona.

Forkmann, G. (1991). Flavonoids as Flower Pigments; The Formation of the Natural Spectrum and its Extension by Genetic Engineering. *Plant breeding*, 106(1).

Forkmann, G., & Heller, W. (1999). Biosynthesis of flavonoids. *Comprehensive natural products chemistry*, 713-748.

Formica, J. V., & Regelson, W. (1995). Review of the biology of quercetin and related bioflavonoids. *Food and chemical toxicology*, 33(12), 1061-1080.

Formisano, C., Mignola, E., Senatore, F., Bancheva, S., Bruno, M., & Rosselli, S. (2008). Volatile constituents of aerial parts of *Centaurea sibthorpii* (Sect. Carduiformes, Asteraceae) from Greece and their biological activity. *Natural Product Research*, 22(10), 840-845.

Formisano, C., Rigano, D., Senatore, F., Bancheva, S., Maggio, A., Rosselli, S., & Bruno, M. (2012). Flavonoids in Subtribe Centaureinae (Cass.) Dumort.(Tribe Cardueae, Asteraceae): Distribution and ¹³C-NMR Spectral Data. *Chemistry and Biodiversity*, 9(10), 2096.

Formisano, C., Senatore, F., Bellone, G., Bruno, M., Grassia, A., Raio, A., & Rigano, D. (2006). Chemical composition and biological activity of essential oil from flowerheads of *Centaurea polymorpha* Lag.(Asteraceae) growing wild in Spain. *Polish Journal of Chemistry*, 80(4), 617-622.

Fornari, T., Vicente, G., Vázquez, E., García-Risco, M. R., & Reglero, G. (2012). Isolation of essential oil from different plants and herbs by supercritical fluid extraction. *Journal of Chromatography A*, 1250, 34-48.

Fornari, T., Vicente, G., Vázquez, E., García-Risco, M. R., & Reglero, G. (2012). Isolation of essential oil from different plants and herbs by supercritical fluid extraction. *Journal of Chromatography A*, 1250, 34-48.

- Fouad, H. A., & da Camara, C. A. (2017). Chemical composition and bioactivity of peel oils from *Citrus aurantifolia* and *Citrus reticulata* and enantiomers of their major constituent against *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae). *Journal of stored products research*, 73, 30-36.
- Fraga, B. M., Hernández, M. G., & Diaz, C. E. (2003). On the ent-kaurene diterpenes from *Sideritis athoa*. *Natural Product Research*, 17(2), 141-144.
- Fraga, B. M., Hernandez, M. G., Santana, J. M., Terrero, D., & Galvan, M. F. (1995). A chemotaxonomical study of *Sideritis massoniana* taxa. *Biochemical systematics and ecology*, 23(7-8), 835-842.
- Francesca, N., Barbera, M., Martorana, A., Saiano, F., Gaglio, R., Aponte, M., ... & Settanni, L. (2016). Optimised method for the analysis of phenolic compounds from caper (*Capparis spinosa* L.) berries and monitoring of their changes during fermentation. *Food chemistry*, 196, 1172-1179.
- Frodin, D. G. (1968). *Cytisus* LP 86 in: Tutin TG, Heywood, VH, Burges, NA, Moore, DM, Valentine, D. H, Walters, SM & Webb, DA. *Flora europaea*, 2, 1112-1644.
- Frost, C. J., Mescher, M. C., Dervinis, C., Davis, J. M., Carlson, J. E., & De Moraes, C. M. (2008). Priming defense genes and metabolites in hybrid poplar by the green leaf volatile cis-3-hexenyl acetate. *New Phytologist*, 180(3), 722-734.
- Fu, J., Wang, Z., Huang, L., Zheng, S., Wang, D., Chen, S., ... & Yang, S. (2014). Review of the botanical characteristics, phytochemistry, and pharmacology of *Astragalus membranaceus* (Huangqi). *Phytotherapy research*, 28(9), 1275-1283.
- Fugh-Berman, A., & Myers, A. (2004). *Citrus aurantium*, an ingredient of dietary supplements marketed for weight loss: current status of clinical and basic research. *Experimental biology and medicine*, 229(8), 698-704.
- Gad, H. A., Mamadalieva, N. Z., Böhmendorfer, S., Rosenau, T., Zengin, G., Mamadalieva, R. Z., ... & Ashour, M. L. (2021). GC-MS based identification of the volatile components of six *Astragalus* species from Uzbekistan and their biological activity. *Plants*, 10(1), 124.
- Gadamsetti, S., Kamala, G., & Degala, R. P. (2024). A Review of Synthesis and Therapeutic Applications of Coumarin Derivatives. *Journal of Pharma Insights and Research*, 2(6), 171-183.
- Gadgoli, C., & Mishra, S. H. (1999). Antihepatotoxic activity of p-methoxy benzoic acid from *Capparis spinosa*. *Journal of ethnopharmacology*, 66(2), 187-192.

- Gadouche, L., Alsoufi, A. S. M., Pacholska, D., Skotarek, A., Pączkowski, C., & Szakiel, A. (2023). Triterpenoid and steroid content of lipophilic extracts of selected medicinal plants of the Mediterranean region. *Molecules*, 28(2), 697.
- Gagliano Candela, R., Ilardi, V., Badalamenti, N., Bruno, M., Rosselli, S., & Maggi, F. (2021). Essential oil compositions of *Teucrium fruticans*, *T. scordium* subsp. *scordioides* and *T. siculum* growing in Sicily and Malta. *Natural Product Research*, 35(20), 3460-3469.
- Galasso, G., Conti, F., Peruzzi, L., Alessandrini, A., Ardenghi, N. M. G., Bacchetta, G., ... & Bartolucci, F. (2024). A second update to the checklist of the vascular flora alien to Italy. *Plant Biosystems-An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*, 158(2), 297-340.
- Galvão, L. C. D. C., Furletti, V. F., Bersan, S. M. F., da Cunha, M. G., Ruiz, A. L. T. G., Carvalho, J. E. D., Sartoratto, A., Rehder, V. L. G., Figueira, G. M., Teixeira, D., Marta Cristina, I., Masarahu, D. A., Severino, M., & Rosalen, P. L. (2012). Antimicrobial activity of essential oils against *Streptococcus mutans* and their antiproliferative effects. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2012(1), 751435.
- Gan, L., Zhang, C., Yin, Y., Lin, Z., Huang, Y., Xiang, J., ... & Li, M. (2013). Anatomical adaptations of the xerophilous medicinal plant, *Capparis spinosa*, to drought conditions. *Horticulture, Environment, and Biotechnology*, 54(2), 156-161.
- Garcia-Castano, J. L., Terrab, A., Ortiz, M. A., Stuessy, T. F., & Talavera, S. (2014). Patterns of phylogeography and vicariance of *Chamaerops humilis* L.(Palmae). *Turkish Journal of Botany*, 38(6), 1132-1146.
- Garcia-Jacas, N., Susanna, A., Garnatje, T., & Vilatersana, R. (2001). Generic delimitation and phylogeny of the subtribe Centaureinae (Asteraceae): a combined nuclear and chloroplast DNA analysis. *Annals of Botany*, 87(4), 503-515.
- Garcia-Jacas, N., Uysal, T., Romashchenko, K., Suárez-Santiago, V. N., Ertuğrul, K., & Susanna, A. (2006). *Centaurea* revisited: a molecular survey of the Jacea group. *Annals of Botany*, 98(4), 741-753.
- Garcia-Lor, A., Luro, F., Ollitrault, P., & Navarro, L. (2015). Genetic diversity and population structure analysis of mandarin germplasm by nuclear, chloroplastic and mitochondrial markers. *Tree Genetics & Genomes*, 11(6), 123.
- Garcia-Salas, P., Morales-Soto, A., Segura-Carretero, A., & Fernández-Gutiérrez, A. (2010). Phenolic-compound-extraction systems for fruit and vegetable samples. *Molecules*, 15(12), 8813-8826.

- Garrote, P. J., Castilla, A. R., & Fedriani, J. M. (2022). Coping with changing plant–plant interactions in restoration ecology: Effect of species, site, and individual variation. *Applied Vegetation Science*, 25(1), e12644.
- Gautam, N., Mantha, A. K., & Mittal, S. (2014). Essential oils and their constituents as anticancer agents: a mechanistic view. *BioMed research international*, 2014(1), 154106.
- Gavanji, S., Sayedipour, S. S., Larki, B., & Bakhtari, A. (2015). Antiviral activity of some plant oils against herpes simplex virus type 1 in Vero cell culture. *Journal of Acute Medicine*, 5(3), 62-68.
- Gazim, Z. C., Rezende, C. M., Fraga, S. R., Dias Filho, B. P., Nakamura, C. V., & Cortez, D. A. G. (2008). Analysis of the essential oils from *Calendula officinalis* growing in Brazil using three different extraction procedures. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 44, 391-395.
- Gecibesler, I. H., Behcet, L., Erdogan, M. K., & Askin, H. (2017). Antioxidant potencies and chemical compositions of essential oils of two endemic species grow in Turkey: *Astragalus ocephalus* subsp *stachyophorus* and *Astragalus sericans*. *Progress in Nutrition*, 19(6), 60-67.
- Gershenzon, J., & Croteau, R. B. (2018). Terpenoid biosynthesis: the basic pathway and formation of monoterpenes, sesquiterpenes, and diterpenes. In *Lipid metabolism in plants* (pp. 339-388). CRC press.
- Ghahari, S., Alinezhad, H., Nematzadeh, G. A., Tajbakhsh, M., & Baharfar, R. (2018). phytochemical, antioxidant and biological activities of the essential oil of *Astragalus alopecurus* pall. fruits from Northern Iran. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 21(1), 103-115.
- Ghahremaninejad, F., Joharchi, M., & Vitek, E. (2005). New plant records for Khorassan province, Iran. *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien. Serie B für Botanik und Zoologie*, 255-293.
- Ghannadi, A., Bagherinejad, M. R., Abedi, D., Jalali, M., Absalan, B., & Sadeghi, N. (2012). Antibacterial activity and composition of essential oils from *Pelargonium graveolens* L'Her and *Vitex agnus-castus* L. *Iranian journal of microbiology*, 4(4), 171.
- Ghasemian-Yadegari, J., Nazemiyeh, H., Asnaashari, S., & Fathiazad, F. (2015). Chemical characterization of the essential oil from aerial parts of *Astragalus maximus* from Northwest of Iran. *Advances in Biosciences & Clinical Medicine*, 3(3), 32.
- Ghorab, H., Laggoune, S., Kabouche, A., Semra, Z., & Kabouche, Z. (2013). Essential oil composition and antibacterial activity of *Artemisia campestris* L. from Khenchela (Algeria). *Der Pharmacia Lettre*, 5(2), 189-192.

- Ghorbani, A. (2005). Studies on pharmaceutical ethnobotany in the region of Turkmen Sahra, north of Iran:(Part 1): General results. *Journal of ethnopharmacology*, 102(1), 58-68.
- Ghorbani, L., Golkar, P., Jafari, R., Ahmadi, M., & Allafchian, A. (2023). Phytochemicals, essential oils composition and antioxidant activity of *Astragalus* spp., *Phlomis olivieri* and *Daphne mucronata* in habitats of central Iran. *Chemistry & Biodiversity*, 20(9), e202300811.
- Gianguzzi, L., Ilardi, V., & Raimondo, F. M. (1996). La vegetazione del promontorio di Monte Pellegrino (Palermo) (pp. 79-137). Alco Grafica.
- Gião, M. S., González-Sanjosé, M. L., Rivero-Pérez, M. D., Pereira, C. I., Pintado, M. E., & Malcata, F. X. (2007). Infusions of Portuguese medicinal plants: Dependence of final antioxidant capacity and phenol content on extraction features. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87(14), 2638-2647.
- Gião, M. S., Pereira, C. I., Fonseca, S. C., Pintado, M. E., & Malcata, F. X. (2009). Effect of particle size upon the extent of extraction of antioxidant power from the plants *Agrimonia eupatoria*, *Salvia* sp. and *Satureja montana*. *Food Chemistry*, 117(3), 412-416.
- Giardina, G., Raimondo, F. M., & Spadaro, V. (2007). A catalogue of plants growing in Sicily. *Herbarium Mediterraneum Panormitanum*.
- Giovino, A., Marchese, A., & Domina, G. (2020). Morphological and genetic variation of *Chamaerops humilis* (Arecaceae) in relation to the altitude. *Caryologia*, 73(4), 85-98.
- Giovino, A., Scibetta, S., & Fodale, A. S. (2010, November). Technological Aspects of *Chamaerops humilis* L. Germination Capacity. In I International Symposium on Genetic Resources of Bamboos and Palms and III International Symposium on Ornamental Palms 1003 (pp. 145-149).
- Giovino, A., Scibetta, S., Saia, S., & Guarino, C. (2014). Genetic and morphologic diversity of European fan palm (*Chamaerops humilis* L.) populations from different environments from Sicily. *Botanical journal of the Linnean Society*, 176(1), 66-81.
- Giuffrida, D., Salvo, F., Ziino, M., Toscano, G., & Dugo, G. (2002). Initial investigation on some chemical constituents of capers (*Capparis spinosa* L.) from the island of Salina. *Italian Journal of Food Science/Rivista Italiana di Scienza degli Alimenti*, 14(1).
- Gohar, A., Gedara, S. R., & Baraka, H. N. (2009). New acylated flavonol glycoside from *Ceratonia siliqua* L. seeds. *J Med Plants Res*, 3(5), 424-8.
- Gocan, S. (2009). Chapter 10-Hyphenated Techniques in Thin-Layer Chromatography. *Advances in Chromatography*, 47, 353.

- Gómez-Serranillos, M. P., El-Naggar, T., Villar, A. M., & Carretero, M. E. (2004). Analysis and retention behaviour in high-performance liquid chromatography of terpenic plant constituents (*Sideritis* spp.) with pharmacological interest. *Journal of Chromatography B*, 812(1-2), 379-383.
- Gonçalves, M. J., Cruz, M. T., Tavares, A. C., Cavaleiro, C., Lopes, M. C., Canhoto, J., & Salgueiro, L. (2012). Composition and biological activity of the essential oil from *Thapsia minor*, a new source of geranyl acetate. *Industrial Crops and Products*, 35(1), 166-171.
- González-Burgos, E., Carretero, M. E., & Gómez-Serranillos, M. P. (2011). *Sideritis* spp.: Uses, chemical composition and pharmacological activities—A review. *Journal of ethnopharmacology*, 135(2), 209-225.
- González-Molina, E., Domínguez-Perles, R., Moreno, D. A., & García-Viguera, C. (2010). Natural bioactive compounds of *Citrus limon* for food and health. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 51(2), 327-345.
- Gonçalves, S., Medronho, J., Moreira, E., Grosso, C., Andrade, P. B., Valentão, P., & Romano, A. (2018). Bioactive properties of *Chamaerops humilis* L.: antioxidant and enzyme inhibiting activities of extracts from leaves, seeds, pulp and peel. *3 Biotech*, 8(2), 88.
- Goode, J. A., Stead, A. D., & Duckett, J. G. (1993). Redifferentiation of moss protonemata: an experimental and immunofluorescence study of brood cell formation. *Canadian Journal of botany*, 71(11), 1510-1519.
- Gou, J., Lu, Y., Xie, M., Tang, X., Chen, L., Zhao, J., ... & Wang, H. (2023). Antimicrobial activity in Asteraceae: The selected genera characterization and against multidrug resistance bacteria. *Heliyon*, 9(4).
- Goulas, V., Exarchou, V., Kanetis, L., & Gerothanassis, I. P. (2014). Evaluation of the phytochemical content, antioxidant activity and antimicrobial properties of mountain tea (*Sideritis syriaca*) decoction. *Journal of Functional Foods*, 6, 248-258.
- Gousiadou, C., & Skaltsa, H. (2003). Secondary metabolites from *Centaurea orphanidea*. *Biochemical systematics and ecology*, 31(4), 389-396.
- Grace, M. H., & Khattab, A. M. (1998). Chemical constituents and molluscicidal activity of *Senecio cineraria* DC.
- Grafakou, M. E., Barda, C., Tomou, E. M., & Skaltsa, H. (2021). The genus *Genista* L.: A rich source of bioactive flavonoids. *Phytochemistry*, 181, 112574.
- Greuter, W., Wagenitz, G., Agababian, M., & Hellwig, F. H. (2001). (1509) Proposal to conserve the name *Centaurea* (Compositae) with a conserved type. *Taxon*, 50(4), 1201-1205.

Grieve, M. (1931). A Modern Herbal: The Medicinal, Culinary, Cosmetic and Economic Properties, Cultivation and Folk-lore of Herbs, Grasses, Fungi, Shrubs & Trees with All Their Modern Scientific Uses. Volume 2 (iZ). Stone Basin.

Grimalt, M., Hernández, F., Legua, P., Almansa, M. S., & Amorós, A. (2018). Physicochemical composition and antioxidant activity of three Spanish caper (*Capparis spinosa* L.) fruit cultivars in three stages of development. *Scientia horticultrae*, 240, 509-515.

Gristina, A. S., Fici, S., Bonanno, A., Carimi, F. Università degli Studi di Palermo, Anno Accademico 2010/2011. Dottorato di ricerca agro-ecosistemi mediterranei. XXII ciclo s.s.d. BIO02. Caratterizzazione morfologica e genetica di popolazioni di *Capparis spinosa* L. in Sicilia.

Grosu, C., Jijie, A.-R., Manea, H. C., Moacă, E.-A., Iftode, A., Minda, D., Chioibaş, R., Dehelean, C.-A., & Vlad, C. S. (2024). New Insights Concerning Phytophotodermatitis Induced by Phototoxic Plants. *Life*, 14(8), 1019.

Guarino, C., De Simone, L., & Santoro, S. (2008). Ethnobotanical study of the Sannio area, Campania, southern Italy.

Guarino, R., & Pasta, S. (2017, June). Botanical excursions in central and western Sicily. In *Proceedings of the Field Guide for the 60th IAVS Symposium* (p. 604). Palermo: Palermo University Press.

Guarino, R., & Pasta, S. (2018). Sicily: the island that didn't know to be an archipelago. *Berichte Der Reinhold-Tuxen-Gesellschaft*, 133-148.

Guarino, R., Del Gado, G. G., & Pignatti, S. (2005). THE MEDITERRANEAN DWARF SHRUBS ORIGIN AND ADAPTIVE RADIATION. *ANNALI DI BOTANICA*, 5, 47-56.

Guendouze-Bouchefa, N., Madani, K., Chibane, M., Boulekbache-Makhlouf, L., Hauchard, D., Kiendrebeogo, M., St' evigny, C., Okusa, P.N., Duez, P., 2015a. Phenolic compounds, antioxidant and antibacterial activities of three Ericaceae from Algeria. *Ind. Crops. Prod.* 70, 459–466.

Guerriero, G., Berni, R., Muñoz-Sanchez, J. A., Apone, F., Abdel-Salam, E. M., Qahtan, A. A., Alatar, A. A., Cantini, C., Cai, G., Hausman, J.-F., Siddiqui, K. S., Hernández-Sotomayor, S. M. T., & Faisal, M. (2018). Production of plant secondary metabolites: Examples, tips and suggestions for biotechnologists. *Genes*, 9(6), 309.

Gulluce, M., Sahin, F., Sokmen, M. Ü. N. E. V. V. E. R., Ozer, H., Daferera, D., Sokmen, A., Polissiou, M., Adiguzel, A., & Ozkan, H. (2007). Antimicrobial and antioxidant properties of the essential oils and methanol extract from *Mentha longifolia* L. ssp. *longifolia*. *Food chemistry*, 103(4), 1449-1456.

- Gunther, R. T. (1959). The Greek Herbal of Dioscorides; Hafner Pub. Co.,: New York, NY, USA.
- Guo, D. A., Lou, Z. C., & Liu, Z. A. (1994). Chemical components of volatile oil from *Echinops grijisii* Hance. *Zhongguo Zhong yao za zhi*= *Zhongguo Zhongyao Zazhi*= China Journal of Chinese Materia Medica, 19(2), 100-1.
- Gupta, A., Birhman, K., Raheja, I., Sharma, S. K., & Kar, H. K. (2016). Quercetin: A wonder bioflavonoid with therapeutic potential in disease management. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, 6(3), 248-252.
- Gussone, G. (1843). *Florae siculae synopsis* (Vol. 2). Tramater.
- Güvenç, A. F. İ. F. E., Houghton, P. J., Duman, H. A. Y. R. İ., Coşkun, M. E. R. T., & Şahin, P. (2005). Antioxidant activity studies on selected *Sideritis*. species native to Turkey. *Pharmaceutical Biology*, 43(2), 173-177.
- Güzel, Ö., Duman, S., Yılmaz, S., Pirhan, A. F., & Bedir, E. (2017, November). Screening of *Onosma* Species for Cytotoxic Activity. In *Proceedings* (Vol. 1, No. 10, p. 1048). MDPI.
- Guzmán, B., Fedriani, J. M., Delibes, M., & Vargas, P. (2017). The colonization history of the Mediterranean dwarf palm (*Chamaerops humilis* L., *Palmae*). *Tree Genetics & Genomes*, 13(1), 24.
- Hąc-Wydro, K., Flasiński, M., & Romańczuk, K. (2017). Essential oils as food eco-preservatives: Model system studies on the effect of temperature on limonene antibacterial activity. *Food Chemistry*, 235, 127-135.
- Hachem, K., Mébarki, M., Hartani, A., Benabdesslem, Y., & Kaid-Harche, M. (2017). Essential oil composition of the root bark of *Thapsia garganica* (L.) growing in Northwestern Algeria. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 20(3), 860-863.
- Hadj-Said, D., & Bouazza, B. (2023). Medicinal plants used for the treatment of respiratory diseases in Kabylia, north of Algeria: an ethnomedicinal survey. *Journal of Herbal Medicine*, 40, 100685.
- Hafez, S., Sarg, T. M., El-Domiaty, M. M., Ahmed, A. A., Melek, F. R., & Bohlmann, F. (1987). Caryophyllene derivatives from *Pulicaria arabica*. *Phytochemistry*, 26(12), 3356-3358.
- Hailiang, L., Xing, G., Fuli, X., Haikui, C., Weiling, W. 2017. Chemical composition and antioxidant activities of essential oil from *Paeonia lactiflora* flowers. *J Northwest A F Univ*. 5:204-210.
- Hajam, Y. A., Diksha, Kumar, R., & Lone, R. (2024). Plant Phenolics and Their Versatile Promising Role in the Management of Nematode Stress. In *Plant Phenolics in Biotic Stress Management* (pp. 389-416). Singapore: Springer Nature Singapore.

- Hall-Stoodley, L., Costerton, J.W., Stoodley, P., 2004. Bacterial biofilms: from the natural environment to infectious diseases. *Nat. Rev. Microbiol.* 2, 95–108.
- Hammer, Ø., & Harper, D. A. (2001). Past: paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia electronica*, 4(1), 1.
- Han, Y., Chen, W., & Sun, Z. (2021). Antimicrobial activity and mechanism of limonene against *Staphylococcus aureus*. *Journal of Food Safety*, 41(5), e12918.
- Hanbali, F. E., Akssira, M., Ezoubeiri, A., Mellouki, F., Benherraif, A., Blazquez, A. M., & Boira, H. (2005). Chemical composition and antibacterial activity of essential oil of *Pulicaria odora* L. *Journal of ethnopharmacology*, 99(3), 399-401.
- Hanlidou, E., Karousou, R., Kleftoyanni, V., & Kokkini, S. (2004). The herbal market of Thessaloniki (N Greece) and its relation to the ethnobotanical tradition. *Journal of Ethnopharmacology*, 91(2-3), 281-299.
- Hansen, J. M. (1991). The palaeoethnobotany of Franchthi cave
- Hao, D. C., Gu, X. J., & Xiao, P. G. (2015). Chemotaxonomy: a phylogeny-based approach. *Medicinal Plants*, 1-48.
- Harborne, J. B., & Baxter, H. (Eds.). (1999). *The handbook of natural flavonoids* (Vols. 1–2). Chichester: John Wiley & Sons.
- Hartmann, T., & Ober, D. (2000). Biosynthesis and metabolism of pyrrolizidine alkaloids in plants and specialized insect herbivores. In *Biosynthesis: Aromatic polyketides, isoprenoids, alkaloids* (pp. 207-243). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Hasan, H. S., Shakya, A. K., Al-Jaber, H. I., Abu-Sal, H. E., & Barhoumi, L. M. (2023). Exploring *Echinops polyceras* Boiss. from Jordan: Essential oil composition, COX, protein denaturation inhibitory power and antimicrobial activity of the alcoholic extract. *Molecules*, 28(10), 4238.
- Hashemi, M. M., Marjani, M., Poursharifi, N., & Marjani, A. (2022). Effects of *Onosma dichroanthum* Boiss. root extract on AGS human gastric cancer cell-line. *Journal of Basic and Clinical Physiology and Pharmacology*, 33(4), 487-492.
- Haslberger, A., Jacob, U., Hippe, B., & Karlic, H. (2020). Mechanisms of selected functional foods against viral infections with a view on COVID-19: Mini review. *Functional Foods in Health and Disease*, 10(5), 195-209.

- Hasnaoui, O., Bouazza, M., Benali, O., & Thinon, M. (2011). Ethno botanic study of *Chamaerops humilis* L. var. *argentea* Andre (Arecaceae) in Western Algeria. *Agricultural journal*, 6(1), 1-6.
- Hassen, I., M'Rabet, Y., Belgacem, C., Kesraoui, O., Casabianca, H., & Hosni, K. (2015). Chemodiversity of volatile oils in *Thapsia garganica* L. (Apiaceae). *Chemistry & Biodiversity*, 12(4), 637-651.
- Hazzoumi, Z., Moustakime, Y., & Joutei, K. A. (2019). Essential oil and glandular hairs: Diversity and roles. In *Essential oils-oils of nature*. IntechOpen.
- Hellwig, F. H. (2004). Centaureinae (Asteraceae) in the Mediterranean—history of ecogeographical radiation. *Plant Systematics and Evolution*, 246(3), 137-162.
- Henning, J. A., Peng, Y. S., Montague, M. A., & Teuber, L. R. (1992). Honey bee (Hymenoptera: Apidae) behavioral response to primary alfalfa (Rosales: Fabaceae) floral volatiles. *Journal of Economic Entomology*, 85(1), 233-239.
- Herrera, J. (1989). On the reproductive biology of the dwarf palm, *Chamaerops humilis* in southern Spain. *Principes*, 33(1), 27-32.
- Hertog, M. G., Feskens, E. J., Kromhout, D., Hollman, P. C. H., & Katan, M. B. (1993). Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study. *The lancet*, 342(8878), 1007-1011.
- Heyman, H. M., & Dubery, I. A. (2016). The potential of mass spectrometry imaging in plant metabolomics: a review. *Phytochemistry Reviews*, 15(2), 297-316.
- Higton, R. N., & Akeroyd, J. R. (1991). Variation in *Capparis spinosa* L. *Bot. J. Linn. Soc*, 106, 104-112.
- Hillman, G. C. (2014). Late Palaeolithic plant foods from Wadi Kubbaniya in Upper Egypt: dietary diversity, infant weaning, and seasonality in a riverine environment. In *Foraging and farming* (pp. 207-239). Routledge.
- Hounscome, N., Hounscome, B., Tomos, D., & Edwards-Jones, G. (2008). Plant metabolites and nutritional quality of vegetables. *Journal of food science*, 73(4), R48-R65.
- Hsouna, A. B., Hamdi, N., Halima, N. B., & Abdelkafi, S. (2013). Characterization of essential oil from *Citrus aurantium* L. flowers: antimicrobial and antioxidant activities. *Journal of Oleo Science*, 62(10), 763-772.
- Hussain, A. (2020). The genus *artemisia* (Asteraceae): a review on its ethnomedicinal prominence and taxonomy with emphasis on foliar anatomy, morphology, and molecular phylogeny: ethnomedicinal prominence and taxonomy of artemisia. *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences: B. Life and Environmental Sciences*, 57(1), 1-28.

Hussain, A., Hayat, M. Q., Sahreen, S., ul Ain, Q., & Bokhari, S. A. (2017). Pharmacological promises of genus *Artemisia* (Asteraceae): A review: Pharmacological promises of genus *Artemisia*. *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences: B. Life and Environmental Sciences*, 54(4), 265-287.

Hussain, A.I., Anwar, F., Hussain Sherazi, S.T., Przybylski, R., 2008. Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of basil (*Ocimum basilicum*) essential oils depends on seasonal variations. *Food Chem.* 108, 986–995.

Hussain, S. S., Kumar, A. P., & Ghosh, R. (2016). Food-based natural products for cancer management: Is the whole greater than the sum of the parts?. In *Seminars in cancer biology* (Vol. 40, pp. 233-246). Academic Press.

Hussein, K. T. (2005). Suppressive effects of *Calendula micrantha* essential oil and gibberelic acid (PGR) on reproductive potential of the Mediterranean fruit fly *Ceratitis capitata* Wied.(Diptera: Tephritidae). *Journal of the Egyptian Society of Parasitology*, 35(2), 365-377.

Ibrahim, H., & Moaty, A. (2016). Chemical constituents of *Echinops spinosissimus* Turra. *Int. J. Adv. Res*, 4, 1129-1136.

Inocencio, C., Cowan, R. S., Alcaraz, F., Rivera, D., & Fay, M. F. (2005). AFLP fingerprinting in *Capparis* subgenus *Capparis* related to the commercial sources of capers. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 52(2), 137-144.

Irkin, R., & Korukluoglu, M. (2009). Effectiveness of *Cymbopogon citratus* L. essential oil to inhibit the growth of some filamentous fungi and yeasts. *Journal of medicinal food*, 12(1), 193-197.

Iscan, G., Kirimer, N., Kurkcuoglu, M., & Baser, K. H. C. (2005). Composition and antimicrobial activity of the essential oils of two endemic species from Turkey: *Sideritis cilicica* and *Sideritis bilgerana*. *Chemistry of natural compounds*, 41(6), 679-682.

İskender, N. Y., Kahrıman, N., Tosun, G., Terzioğlu, S., Karaoğlu, Ş. A., & Yaylı, N. (2013). Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils from the aerial parts of *Astragalus hamzaoglu* extracted by hydrodistillation and microwave distillation.

Ivănescu, B., Burlec, A. F., Crivoi, F., Roşu, C., & Corciovă, A. (2021). Secondary metabolites from *Artemisia* genus as biopesticides and innovative nano-based application strategies. *Molecules*, 26(10), 3061.

Jabal, K. A., Ouarghidi, A., & Bekkouche, K. (2025). Phytochemistry and biological activities of Mediterranean *Erica* species: A comprehensive review. *Molecules*, 30(2), 412.

- Jabbar, A. A. (2021). *Onosma mutabilis*: Phytochemical composition, antioxidant, cytotoxicity, and acute oral toxicity. *Food Science & Nutrition*, 9(10), 5755-5764.
- Jabbar, A. A., Abdullah, F. O., Hassan, A. O., Galali, Y., Hassan, R. R., Rashid, E. Q., ... & Aziz, K. F. (2022). Ethnobotanical, phytochemistry, and pharmacological activity of *Onosma* (Boraginaceae): An updated review. *Molecules*, 27(24), 8687.
- Jacobs, M. (1964). The genus *Capparis* (Capparaceae) from the Indus to the Pacific. *Blumea: Biodiversity, Evolution and Biogeography of Plants*, 12(3), 385-541.
- Jácome-Flores, M. E., Delibes, M., Calvo, G., & Fedriani, J. M. (2019). Effects of plant aggregation, spatial genetic structure, and pollen origin on pollination success of a nursery-pollinated palm (*Chamaerops humilis*). *International Journal of Plant Sciences*, 180(4), 315-322.
- Jácome-Flores, M. E., Delibes, M., Wiegand, T., & Fedriani, J. M. (2018). Spatio-temporal arrangement of *Chamaerops humilis* inflorescences and occupancy patterns by its nursery pollinator, *Derelomus chamaeropsis*. *Annals of botany*, 121(3), 471-482.
- Jalaei, Z., Fattahi, M., & Aramideh, S. (2015). Allelopathic and insecticidal activities of essential oil of *Dracocephalum kotschy* Boiss. from Iran: A new chemotype with highest limonene-10-al and limonene. *Industrial Crops and Products*, 73, 109-117.
- Janačković, P., Tešević, V., Milosavljević, S., Vajs, V., & Marin, P. D. (2004). Sesquiterpene lactones, lignans and flavones of *Centaurea affinis*. *Biochemical systematics and ecology*, 32(3), 355-357.
- Jeena, K., Liju, V. B., Viswanathan, R., & Kuttan, R. (2014). Antimutagenic potential and modulation of carcinogen-metabolizing enzymes by ginger essential oil. *Phytotherapy Research*, 28(6), 849-855.
- Jenkin, M. E., & Clemitshaw, K. C. (2000). Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment*, 34(16), 2499-2527.
- Jian, L. (2009). Soy, isoflavones, and prostate cancer. *Molecular nutrition & food research*, 53(2), 217-226.
- Jiang, B., Wang, F., Liu, L., Tian, S., Li, W., Yang, X., ... & Li, Y. (2017). Antibacterial activity and action mechanism of the *echinops ritro* L. essential oil against foodborne pathogenic bacteria. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 20(5), 1172-1183.
- Jiang, H. E., Li, X., Ferguson, D. K., Wang, Y. F., Liu, C. J., & Li, C. S. (2007). The discovery of *Capparis spinosa* L.(Capparidaceae) in the Yanghai Tombs (2800 years bp), NW China, and its medicinal implications. *Journal of ethnopharmacology*, 113(3), 409-420.

Jiang, H. E., Li, X., Zhao, Y. X., Ferguson, D. K., Hueber, F., Bera, S., ... & Li, C. S. (2006). A new insight into *Cannabis sativa* (Cannabaceae) utilization from 2500-year-old Yanghai Tombs, Xinjiang, China. *Journal of ethnopharmacology*, 108(3), 414-422.

Jiao, B., Chen, C., Wei, M., Niu, G., Zheng, J., Zhang, G., Shen, J., Vitales, D., Vallès, J., Verloove, F., Erst A., Soejima, A., Mehregan, I., Kokubugata, G., Chung, G. Y., Ge, X., Gao, L., Yuan, Y., Joly, C., Jabbour, F., Wang, W., Shultz, L. M., & Gao, T. (2023). Phylogenomics and morphological evolution of the mega-diverse genus *Artemisia* (Asteraceae: Anthemideae): implications for its circumscription and infrageneric taxonomy. *Annals of Botany*, 131(5), 867-883.

Joshi, M. C. (2019). *Hand book of Indian medicinal plants*. Scientific Publishers.

Judzientiene, A., & Budiene, J. (2014). Variability of *Artemisia campestris* L. essential oils from Lithuania. *Journal of Essential Oil Research*, 26(5), 328-333.

Judzientiene, A., Budiene, J., Butkiene, R., Kupcinskiene, E., Laffont-Schwob, I., & Masotti, V. (2010). Caryophyllene oxide-rich essential oils of Lithuanian *Artemisia campestris* ssp. *campestris* and their toxicity. *Natural product communications*, 5(12), 1934578X1000501232.

Juteau, F., Masotti, V., Bessière, J. M., & Viano, J. (2002). Compositional characteristics of the essential oil of *Artemisia campestris* var. *glutinosa*. *Biochemical systematics and ecology*, 30(11), 1065-1070.

Kaefer, C. M., & Milner, J. A. (2008). The role of herbs and spices in cancer prevention. *The Journal of nutritional biochemistry*, 19(6), 347-361.

Kalinkina, G. I., Dembitskii, A. D., Bergaliev, E. S., & Zarubina, L. A. (1993). An investigation of the essential oil of the roots of *Paeonia anomala*.

Kamal, A., Ali Hussaini, S. M., Rahim, A., & Riyaz, S. (2015). Podophyllotoxin derivatives: a patent review (2012–2014). *Expert opinion on therapeutic patents*, 25(9), 1025-1034.

Kameoka, H., Nishikawa, K., & Wada, H. (1975). The constituents of the essential oil of the flower from *astragalus sinicus* L. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 49, 557-559.

Kandemir, A., & Türkmen, Z. (2008). The Flora of Üzümlü-Sakaltutan (Erzincan-Gümüşhane). *Turkish Journal of Botany*, 32(4), 265-304.

Karakaya, S., Göger, G., D BOSTANLIK, F., Demirci, B., Duman, H., & Kilic, C. S. (2018). Comparison of the essential oils of *Ferula orientalis* L., *Ferulago sandrasica* Peşmen and Quézel, and *Hippomarathrum microcarpum* Petrov and their antimicrobial activity. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, 16(1), 69.

- Karakaya, S., Göger, G., D BOSTANLIK, F., Demirci, B., Duman, H., & Kilic, C. S. (2018). Comparison of the essential oils of *Ferula orientalis* L., *Ferulago sandrasica* Peşmen and Quézel, and *Hippomarathrum microcarpum* Petrov and their antimicrobial activity. Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences, 16(1), 69.
- Karamenderes, C., Demirci, B., & Baser, K. H. C. (2008). Composition of essential oils of ten *Centaurea* L. taxa from Turkey. Journal of essential oil research, 20(4), 342-349.
- Kargioğlu, M., Cenkci, S., Serteser, A., Evliyaoğlu, N., Konuk, M., Kök, M. Ş., & Bağcı, Y. (2008). An ethnobotanical survey of inner-West Anatolia, Turkey. Human Ecology, 36(5), 763-777.
- Karpati, Z., Knaden, M., Reinecke, A., & Hansson, B. S. (2013). Intraspecific combinations of flower and leaf volatiles act together in attracting hawkmoth pollinators. PLoS One, 8(9), e72805.
- Kasiram, K., Sakharkar, P. R., & Patil, A. T. (2000). Antifungal activity of *Calendula officinalis*. Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, 62(6), 464-6.
- Katsumi, Y. (1983). Insect antifeeding phenylacetylenes from growing buds of *Artemisia capillaris*, J. Agric. Food Chem. 31 667–668
- Kaur, R., Kaur, H., & Dhindsa, A. S. (2013). *Glycyrrhiza glabra*: a phytopharmacological review. International journal of pharmaceutical Sciences and Research, 4(7), 2470.
- Kayesh, E., Shangguan, L., Korir, N. K., Sun, X., Bilkish, N., Zhang, Y., ... & Fang, J. (2013). Fruit skin color and the role of anthocyanin. Acta physiologiae plantarum, 35(10), 2879-2890.
- Kazemi, M., Nagafi, G. R., & Azad, A. (2013). Constituents, antimicrobial and antioxidant activities of *Pulicaria naphalodes* (Vent.) Bioss. volatile oil from Iran. Asian Journal of Chemistry, 25(6), 3215.
- Kazemi, M., Tabatabaei-Anaraki, M., Rustaiyan, A., Motevalizadeh, A., & Masoudi, S. (2009). Chemical composition of the essential oils obtained from the flower, leaf and stem of *Artemisia campestris* L. from Iran. Journal of Essential Oil Research, 21(3), 197-199.
- Keating, G. J., & O'kenedy, R. (1997). The chemistry and occurrence of coumarins. Coumarins: biology, applications and mode of action, 23-66.
- Kemp, W. (1991). Energy and the electromagnetic spectrum. In Organic spectroscopy (pp. 1-17). London: Macmillan Education UK.
- Kemp, W. (1991). Infrared spectroscopy. In Organic Spectroscopy (pp. 19-99). London: Macmillan Education UK.

- Kessler, A., Mueller, M. B., Kalske, A., & Chautá, A. (2023). Volatile-mediated plant–plant communication and higher-level ecological dynamics. *Current Biology*, 33(11), R519-R529.
- Khalid, K. A., & EL-Ghorab, A. H. (2006). The effect of presowing low temperature on essential oil content and chemical composition of *Calendula officinalis*. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 9(1), 32-41.
- Khalilov, L. M., Paramonov, E. A., Khalilova, A. Z., Odinkov, V. N., Muldashev, A. A., Baltaev, U. A., & Dzhemilev, U. M. (2001). Identification and biological activity of volatile organic compounds emitted by plants and insects. IV. Composition of vapor isolated from certain species of *Artemisia* plants. *Chemistry of Natural Compounds*, 37(4), 339-342.
- Khalilzadeh, M. A., Tajbakhsh, M., Gholami, F. A., Hosaseinzadeh, M., Dastoorani, P., Norouzi, M., & Dabiri, H. A. (2007). Composition of the Essential oils of *Hippomarathrum microcarpum* (M. Bieb.) B. Fedtsch. and *Physospermum cornubiense* (L.) DC. from Iran. *Journal of essential oil research*, 19(6), 567-568.
- Khan, I. A. (Ed.). (2007). *Citrus genetics, breeding and biotechnology*.
- Khan, M. N., Tariq, M., Akhtar, J., & Khan, M. A. (2018). STUDY OF A CONTROVERSIAL UNANI DRUG GAOZABAN-A.
- Khani, A., & Asghari, J. (2012). Insecticide activity of essential oils of *Mentha longifolia*, *Pulicaria gnaphalodes* and *Achillea wilhelmsii* against two stored product pests, the flour beetle, *Tribolium castaneum*, and the cowpea weevil, *Callosobruchus maculatus*. *Journal of Insect Science*, 12(1), 73.
- Khedher, O., Moussaoui, Y., Salem, R. B., & Ben, R. (2014). Solvent effects on phenolic contents and antioxidant activities of the *Echinops spinosus* and the *Limoniastrum monopetalum*. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci*, 5, 66-76.
- Khemis, E., Mustapha, M. B., Chaieb, I., Ascrizzi, R., Flamini, G., Harrath, A. H., Jannet, H. B., & Zardi-Bergaoui, A. (2023). Chemical composition and insecticidal activity against *Tribolium castaneum* of *Thapsia garganica* L. seed essential oil. *Chemistry & Biodiversity*, 20(2), e202200646.
- Khoo HockEng, K. H., Azrina Azlan, A. A., Tang SouTeng, T. S., & Lim SeeMeng, L. S. (2017). Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits.
- Khoo, H. E., Prasad, K. N., Kong, K. W., Jiang, Y., & Ismail, A. (2011). Carotenoids and their isomers: color pigments in fruits and vegetables. *Molecules*, 16(2), 1710-1738.

- Khoudali, S., Essaqui, A., & Dari, A. (2016). Study of the chemical composition of the essential oil of leaves of the dwarfish palm tree (*Chamaerops humilis* L.) of Morocco outside the blooming season. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(6), 2155-2160.
- Kilic, T. (2006). Isolation and biological activity of new and known diterpenoids from *Sideritis stricta* Boiss. & Heldr. *Molecules*, 11(4), 257-262.
- 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(1), 19-23.
- Kirimer, N., Tabanca, N., Demirci, B., Baser, K. H. C., Duman, H., & Aytac, Z. (2001). The essential oil of a new *Sideritis* species: *Sideritis ozturkii* Aytac and Aksoy. *Chemistry of natural compounds*, 37(3), 234-237.
- Kirimer, N., Tabanca, N., Özek, T., Başer, K. H. C., & Tumen, G. (1999). Composition of essential oils from two endemic *Sideritis* species of Turkey.
- Kissling, W. D., Balslev, H., Baker, W. J., Dransfield, J., Gödel, B., Lim, J. Y., ... & Svenning, J. C. (2019). PalmTraits 1.0, a species-level functional trait database of palms worldwide. *Scientific Data*, 6(1), 178.
- Klassen, A., Faccio, A. T., Canuto, G. A. B., da Cruz, P. L. R., Ribeiro, H. C., Tavares, M. F. M., & Sussulini, A. (2017). Metabolomics: definitions and significance in systems biology. *Metabolomics: from fundamentals to clinical applications*, 3-17.
- Klimkina, E. A., Okolelova, M. S., & Smirnova, E. S. (2024). Analysis of data on phytophotodermatitis caused by contact with the sap of plants of the genus Hogweed (*Heracleum* L.). *Russian Military Medical Academy Reports*, 43(2), 183-192.
- Kopka, J., Fernie, A., Weckwerth, W., Gibon, Y., & Stitt, M. (2004). Metabolite profiling in plant biology: platforms and destinations. *Genome biology*, 5(6), 109.
- Koppmann, R. 2007. *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, I. Chennai, India: Blackwell Publishing Ltd.
- KÖROĞLU, A., & KENDİR, G. (2012). The leaf anatomy of some *Erica* taxa native to Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 36(3), 253-262.
- Koul, B., Taak, P., Kumar, A., Khatri, T., & Sanyal, I. (2017). The *Artemisia* genus: A review on traditional uses, phytochemical constituents, pharmacological properties and germplasm conservation. *J Glycomics Lipidomics*, 7(1), 142.

- Koziol, A., Stryjewska, A., Librowski, T., Salat, K., Gawel, M., Moniczewski, A., & Lochynski, S. (2014). An overview of the pharmacological properties and potential applications of natural monoterpenes. *Mini reviews in medicinal chemistry*, 14(14), 1156-1168.
- Kraft, T. E., Parisotto, D., Schempp, C., & Efferth, T. (2009). Fighting cancer with red wine? Molecular mechanisms of resveratrol. *Critical reviews in food science and nutrition*, 49(9), 782-799.
- Krasteva, I., Platikanov, S., Momekov, G., Konstantinov, S., & Nikolov, S. (2008). Phytochemical analysis and in vitro cytotoxic activity of volatiles from *Astragalus corniculatus*. *Natural Product Research*, 22(11), 969-974.
- Kreevoy, M. M., Charman, H. B., & Vinard, D. R. (1961). The nuclear magnetic resonance spectra of monosubstituted acetylenes. *Journal of the American Chemical Society*, 83(8), 1978-1983.
- Krijgsman, W., Rohling, E. J., Palcu, D. V., Raad, F., Amarathunga, U., Flecker, R., Florindo, F., Roberts, A. P., Sierro F. J., & Aloisi, G. (2024). Causes and consequences of the Messinian salinity crisis. *Nature Reviews Earth & Environment*, 5(5), 335-350.
- Kulig, M., Galanty, A., Grabowska, K., & Podolak, I. (2022). Assessment of safety and health-benefits of *Citrus hystrix* DC. peel essential oil, with regard to its bioactive constituents in an in vitro model of physiological and pathological skin conditions. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 151, 113151.
- Kulisic-Bilusic, T., Schmöller, I., Schnäbele, K., Siracusa, L., & Ruberto, G. (2012). The anticarcinogenic potential of essential oil and aqueous infusion from caper (*Capparis spinosa* L.). *Food chemistry*, 132(1), 261-267.
- Kumar, A., Shukla, R., Singh, P., Dubey, N.K., 2010. Chemical composition, antifungal and anti-aflatoxic activities of *Ocimum sanctum* L. essential oil and its safety assessment as plant based antimicrobial. *Food Chem. Toxicol.* 48, 539–543.
- Kumar, A., Singh, D., Anandam, K., Kumar, K., & Jain, V. K. (2017). Dynamic interaction of trace gases (VOCs, ozone, and NO_x) in the rural atmosphere of sub-tropical India. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 10(7), 885-896.
- Kumar, B. R. (2017). Application of HPLC and ESI-MS techniques in the analysis of phenolic acids and flavonoids from green leafy vegetables (GLVs). *Journal of pharmaceutical analysis*, 7(6), 349-364.
- Kundaković, T., Stanojković, T., Juranić, Z., & Kovačević, N. (2006). Cytotoxicity in vitro of naphthazarin derivatives from *Onosma arenaria*. *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, 20(7), 602-604.

- Kunkel, G. (1984). Plants for human consumption. Koeltz Scientific Books.
- Kupče, Ē., & Claridge, T. D. (2017). NOAH: NMR supersequences for small molecule analysis and structure elucidation. *Angewandte Chemie*, 129(39), 11941-11945.
- Kurhara, T., & Kikuchi, M. (1980). Studies of the constituents of flowers. XIII. On the components of the flower of *Cytisus scoparius* Link.
- La Bella, S., Rossini, F., Licata, M., Virga, G., Ruggeri, R., Iacuzzi, N., ... & Tuttolomondo, T. (2021). Four-year study on the bio-agronomic response of biotypes of *Capparis spinosa* L. on the island of Linosa (Italy). *Agriculture*, 11(4), 327.
- Ladjel, S., Zellagui, A., & Gherraf, N. (2011). Reinvestigation of essential oil content of *Thapsia garganica* grown in the east of Algeria. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 3(2), 165-168.
- Lam, J., Christensen, L. P., & Thomasen, T. (1991). Thiophene derivatives from *Echinops* species. *Phytochemistry*, 30(4), 1157-1159.
- Lamberth, C. (2009). Alkyne chemistry in crop protection. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 17(12), 4047-4063.
- Lang, G., & Buchbauer, G. (2012). A review on recent research results (2008–2010) on essential oils as antimicrobials and antifungals. A review. *Flavour and Fragrance Journal*, 27(1), 13-39.
- Langenheim, J. H. (1994). Higher plant terpenoids: a phytocentric overview of their ecological roles. *Journal of chemical ecology*, 20(6), 1223-1280.
- Laranjeira, I. M., Dias, A. C. P., & Pinto-Ribeiro, F. L. (2023). *Genista tridentata* Phytochemical Characterization and Biological Activities: A Systematic Review. *Biology*, 12(11), 1387.
- Larit, F., Elokely, K. M., Chaurasiya, N. D., Benyahia, S., Nael, M. A., León, F., ... & Cutler, S. J. (2018). Inhibition of human monoamine oxidase A and B by flavonoids isolated from two Algerian medicinal plants. *Phytomedicine*, 40, 27-36.
- Larit, F., León, F., Benyahia, S., & Cutler, S. J. (2019). Total Phenolic and Flavonoid Content and Biological Activities of Extracts and Isolated Compounds of *Cytisus villosus* Pourr. *Biomolecules*, 9(11), 732.
- Larit, F., Nael, M. A., Benyahia, S., Radwan, M. M., León, F., Jasicka-Misiak, I., ... & Cutler, S. J. (2018). Secondary metabolites from the aerial parts of *Cytisus villosus* Pourr. *Phytochemistry letters*, 24, 1-5.

- Larsen, P. K., & Sandberg, F. (1970). Constituents of umbelliferous plants. XV. Coumarins from *thapsia* *garganica* L. The structure of new coumarin. *Acta Chemica Scandinavica*, 24(3), 1113-1113.
- Lazari, D. M., Skaltsa, H. D., & Constantinidis, T. (1999). Volatile constituents of *Centaurea raphanina* Sm. subsp. *mixta* (DC.) Runemark and *C. spruneri* Boiss. & Heldr. (Asteraceae), growing wild in Greece. *Flavour and fragrance journal*, 14(6), 415-418.
- Lee, D. Y., Noh, H. J., Choi, J., Lee, K. H., Lee, M. H., Lee, J. H., ... & Kim, G. S. (2013). Anti-inflammatory cycloartane-type saponins of *Astragalus membranaceus*. *Molecules*, 18(4), 3725-3732.
- Lei, G., Song, C., Wen, X., Gao, G., & Qi, Y. (2022). Chemical diversity and potential target network of woody peony flower essential oil from eleven representative cultivars (*Paeonia* × *suffruticosa* Andr.). *Molecules*, 27(9), 2829.
- Lemhadri, A., Eddouks, M., Sulpice, T., & Burcelin, R. (2007). Anti-hyperglycaemic and anti-obesity effects of *Capparis spinosa* and *Chamaemelum nobile* aqueous extracts in HFD mice.
- Lesgards, J. F., Baldovini, N., Vidal, N., & Pietri, S. (2014). Anticancer activities of essential oils constituents and synergy with conventional therapies: a review. *Phytotherapy Research*, 28(10), 1423-1446.
- Leto, C., Tuttolomondo, T., La Bella, S., & Licata, M. (2013). Ethnobotanical study in the Madonie Regional Park (Central Sicily, Italy)—Medicinal use of wild shrub and herbaceous plant species. *Journal of ethnopharmacology*, 146(1), 90-112.
- Lewis, N. (1999). The nature and function of lignins. *Comprehensive Natural Products Chemistry*, 3, Carbohydrates and their Derivatives Including Tannins, Cellulose and Related Lignins, 617-745.
- Li, A., Hou, X., & Wei, Y. (2018). Fast screening of flavonoids from switchgrass and *Mikania micrantha* by liquid chromatography hybrid-ion trap time-of-flight mass spectrometry. *Analytical Methods*, 10(1), 109-122.
- Li, C., Cai, Q., Wu, X., Tan, Z., Huang, S., Wei, C., ... & Xiang, H. (2022). Variation in compositions and biological activities of essential oils from four citrus species: *Citrus limon*, *Citrus sinensis*, *Citrus paradisi*, and *Citrus reticulata*. *Chemistry & Biodiversity*, 19(4), e202100910.
- Li, H., Deng, Z., Wu, T., Liu, R., Loewen, S., & Tsao, R. (2012). Microwave-assisted extraction of phenolics with maximal antioxidant activities in tomatoes. *Food Chemistry*, 130(4), 928-936.
- Li, L. B., Xiao, G. D., Xiang, W., Yang, X., Cao, K. X., & Huang, R. S. (2019). Novel substituted thiophenes and sulf-polyacetylene ester from *Echinops ritro* L. *Molecules*, 24(4), 805.

- Li, P., Shen, J., Wang, Z., Liu, S., Liu, Q., Li, Y., ... & Xiao, P. (2021). Genus *Paeonia*: A comprehensive review on traditional uses, phytochemistry, pharmacological activities, clinical application, and toxicology. *Journal of Ethnopharmacology*, 269, 113708.
- Li, X. M., Tian, S. L., Pang, Z. C., Shi, J. Y., Feng, Z. S., & Zhang, Y. M. (2009). Extraction of Cuminum cyminum essential oil by combination technology of organic solvent with low boiling point and steam distillation. *Food chemistry*, 115(3), 1114-1119.
- Liao, Z., Zhou, Z., Li, Y., & Zhang, Y. (2023). Plant metabolism and synthetic biology. *Synthetic and Systems Biotechnology*, 8(3), 563.
- Lis, A., & Kowal, M. (2015). Constituents of the essential oils from different organs of *Artemisia campestris* L. subsp. *campestris*. *Journal of Essential Oil Research*, 27(6), 545-550.
- Liu, C., Xue, G. P., Cheng, B., Wang, X., He, J., Liu, G. H., & Yang, W. J. (2015). Genetic diversity analysis of *Capparis spinosa* L. populations by using ISSR markers. *Genet. Mol. Res*, 14(4), 16476-16483.
- Liu, H., Jensen, K. G., Tran, L. M., Chen, M., Zhai, L., Olsen, C. E., Samuel R. Denmeade, S. R., Isaacs, J. T., & Christensen, S. B. (2006). Cytotoxic phenylpropanoids and an additional thapsigargin analogue isolated from *Thapsia garganica*. *Phytochemistry*, 67(24), 2651-2658.
- Liu, K., Abdullah, A. A., Huang, M., Nishioka, T., Altaf-Ul-Amin, M., & Kanaya, S. (2017). Novel Approach to Classify Plants Based on Metabolite-Content Similarity. *BioMed research international*, 2017(1), 5296729.
- Liu, K., Liu, P. C., Liu, R., & Wu, X. (2015). Dual AO/EB staining to detect apoptosis in osteosarcoma cells compared with flow cytometry. *Medical science monitor basic research*, 21, 15.
- Liu, L. L., Yang, J. L., & Shi, Y. P. (2010). Phytochemicals and biological activities of *Pulicaria* species. *Chemistry & biodiversity*, 7(2), 327-349.
- Liu, M., Che, J., Sabatelli, S., Gardini, P., Fattorini, S., Lasoń, A., Jelínek, J., & Audisio, P. (2025). Palms (Arecaceae) and Meligethinae (Coleoptera, Nitidulidae): A Long Evolutionary Journey. *Plants*, 14(16), 2487.
- Liu, W., Feng, Y., Yu, S., Fan, Z., Li, X., Li, J., & Yin, H. (2021). The flavonoid biosynthesis network in plants. *International journal of molecular sciences*, 22(23), 12824.
- Liu, X. C., Hao, X., Zhou, L., & Liu, Z. L. (2013). GC-MS Analysis of Insecticidal Essential Oil of Aerial Parts of *Echinops latifolius* Tausch. *Journal of Chemistry*, 2013(1), 249182.
- Liu, Y., Heying, E., & Tanumihardjo, S. A. (2012). History, global distribution, and nutritional importance of citrus fruits. *Comprehensive reviews in Food Science and Food safety*, 11(6), 530-545.

- Loğoğlu, E., Arslan, S., Öktemer, A., & Şakōyan, İ. (2006). Biological activities of some natural compounds from *Sideritis sipylea* Boiss. *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, 20(4), 294-297.
- Lombardo, E., Bancheva, S., Domina, G., & Venturella, G. (2020). Distribution, ecological role and symbioses of selected shrubby species in the Mediterranean Basin: a review. *Plant Biosystems-An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*, 154(4), 438-454.
- Luro, F., Garcia Neves, C., Costantino, G., da Silva Gesteira, A., Paoli, M., Ollitrault, P., ... & Gibernau, M. (2020). Effect of environmental conditions on the yield of peel and composition of essential oils from citrus cultivated in Bahia (Brazil) and Corsica (France). *Agronomy*, 10(9), 1256.
- Lysiuk, R., & Darmohray, R. (2016). Pharmacology and ethnomedicine of the genus *Astragalus*. *International Journal of Pharmacology, Phytochemistry and Ethnomedicine*, 3, 46-53.
- Ma, L., & Yao, L. (2020). Antiviral effects of plant-derived essential oils and their components: an updated review. *Molecules*, 25(11), 2627.
- Maeda, H. A. (2019). Evolutionary diversification of primary metabolism and its contribution to plant chemical diversity. *Frontiers in Plant Science*, 10, 881.
- Maffei, M. E. (1999). *Metabolismo e prodotti secondari delle piante* (pp. 1-350). Casa Editrice UTET.
- Maffei, M. E., Gertsch, J., & Appendino, G. (2011). Plant volatiles: production, function and pharmacology. *Natural product reports*, 28(8), 1359-1380.
- Maggio, A., Riccobono, L., Spadaro, V., Campisi, P., Bruno, M., & Senatore, F. (2015). Volatile constituents of the aerial parts of *Pulicaria sicula* (L.) Moris growing wild in Sicily: chemotaxonomic volatile markers of the genus *Pulicaria* Gaertn. *Chemistry & Biodiversity*, 12(5), 781-799.
- Maggio, A., Venditti, A., Senatore, F., Bruno, M., & Formisano, C. (2015). Chemical composition of the essential oil of *Jacobaea maritima* (L.) Peller & Meijden and *Jacobaea maritima* subsp. *bicolor* (Willd.) B. Nord. & Greuter (Asteraceae) collected wild in Croatia and Sicily, respectively. *Natural Product Research*, 29(9), 857-863.
- Mahboubi, M., & Mahboubi, A. (2014). Antimicrobial activity of *Capparis spinosa* as its usages in traditional medicine. *Herba Polonica*, 60(1).
- Mahdavi Fikejvar, E., Rezadoost, H., Zakizadeh, H., & Mozaffarian, V. (2019). A comparative study on the essential oil composition and antibacterial activities of different organs of wild growing *Paeonia daurica* subsp. *tomentosa* from Iran. *Natural Product Research*, 33(21), 3153-3156.

- Maksoud, S., Abdel-Massih, R. M., Rajha, H. N., Louka, N., Chemat, F., Barba, F. J., & Debs, E. (2021). *Citrus aurantium* L. active constituents, biological effects and extraction methods. an updated review. *Molecules*, 26(19), 5832.
- Manayi, A. (2021). Soybeans and phytoestrogen rich foods (Genistein, Daidzein) against cancer. In *Nutraceuticals and cancer signaling: clinical aspects and mode of action* (pp. 419-449). Cham: Springer International Publishing.
- Mangiavacchi, F., Botwina, P., Menichetti, E., Bagnoli, L., Rosati, O., Marini, F., ... & Santi, C. (2021). Seleno-functionalization of quercetin improves the non-covalent inhibition of Mpro and its antiviral activity in cells against SARS-CoV-2. *International journal of molecular sciences*, 22(13), 7048.
- Manning, J., & Goldblatt, P. (2012). *Plants of the greater cape floristic region. 1: the Core Cape flora* (pp. xiv+-853).
- Mapope, N., & Dakora, F. D. (2012). Role of flavonoid and isoflavonoid molecules in symbiotic functioning and host-plant defence in the leguminosae. In *Chemistry for Sustainable Development in Africa* (pp. 33-48). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Marcelino, S., Hamdane, S., Gaspar, P. D., & Paço, A. (2023). Sustainable agricultural practices for the production of medicinal and aromatic plants: evidence and recommendations. *Sustainability*, 15(19), 14095.
- Marco, J. A., Sanz, J. F., & Albiach, R. (1992). Caryophyllene derivatives from *Pulicaria dysenterica*. *Phytochemistry*, 31(7), 2409-2413.
- Maresca, V., Badalamenti, N., Ilardi, V., Bruno, M., & Basile, A. (2023). The antioxidant properties and protective capacity of *Prangos trifida* and *Cachrys cristata* essential oils against Cd stress in *Lunularia cruciata* and *Brassica napus*. *Antioxidants*, 12(4), 793.
- Marouf, A., Bouguedoura, N., Bennaceur, M., & Bengag, A. (2010, March). Phytochemical Profile And Antioxidant Activity of *Phoenix dactylifera* L., *Phoenix canariensis* L. and *Chamaerops humilis* L. In *IV International Date Palm Conference* 882 (pp. 1099-1108).
- Marrelli, M., Giordano, F., Perri, M. R., Amodeo, V., Baldino, N., Lupia, C., Uzunov, D., Musolino, V., Conforti, F., & Panno, M. L. (2023). Phytochemical Profile and In Vitro Antioxidant and Photobiological Properties of Different Extracts from *Prangos ferulacea* Lindl. *Antioxidants*, 12(2), 384.
- Mašković, P. Z., Diamanto, L. D., Vujic, J. M., Cvetanović, A. D., Radojković, M. M., Gadžurić, S. B., & Zengin, G. (2015). *Onosma aucheriana*: A source of biologically active molecules for novel food ingredients and pharmaceuticals. *Journal of functional foods*, 19, 479-486.

- Masuda, Y., Asada, K., Satoh, R., Takada, K., & Kitajima, J. (2015). Capillin, a major constituent of *Artemisia capillaris* Thunb. flower essential oil, induces apoptosis through the mitochondrial pathway in human leukemia HL-60 cells. *Phytomedicine*, 22(5), 545-552.
- Masullo, M., Lauro, G., Cerulli, A., Bifulco, G., & Piacente, S. (2022). *Corylus avellana*: A Source of Diarylheptanoids With α -Glucosidase Inhibitory Activity Evaluated by in vitro and in silico Studies. *Frontiers in Plant Science*, 13, 805660.
- Matejić, J. S., Džamić, A. M., Ristić, M. S., Randelović, V. N., & Marin, P. D. (2012). Essential Oil Composition of *Cachrys cristata*—a rare and Endangered Species in the Flora of Serbia. *Natural Product Communications*, 7(2), 1934578X1200700231.
- Matern, U., Lüer, P., & Kreusch, D. (1999). Biosynthesis of coumarins. *Comprehensive natural products chemistry*, 1, 623-637.
- McDonagh, J., & Wickes, B. (2020). The nineteenth-century opium complex: from Thomas Love Peacock to Sherlock Holmes. *Literature & History*, 29(1), 3-18.
- McGarvey, D. J., & Croteau, R. (1995). Terpenoid metabolism. *The plant cell*, 7(7), 1015.
- Médail, F., Monnet, A. C., Pavon, D., Nikolic, T., Dimopoulos, P., Bacchetta, G., ... & Leriche, A. (2019). What is a tree in the Mediterranean Basin hotspot? A critical analysis. *Forest Ecosystems*, 6(1), 1-19.
- Meddour, R., & Meddour-Sahar, O. (2015). Medicinal plants and their traditional uses in Kabylia (Tizi Ouzou, Algeria). *Arabian Journal of Medicinal and Aromatic Plants*, 1(2), 137-151.
- Médjati, N., Hasnaoui, O., Hachemi, N., Babali, B., & Bouazza, M. (2013). Study of behavior germination and essays the removing tegumentary inhibition of seeds of *Chamaerops humilis* L. var. *argentea* André (Arecaceae). *J. Life Sci*, 7(5), 501-506.
- Mehrabian, A. R., Sheidai, M., & Mozaffarian, V. (2014). Micromorphology of leaf trichomes in *Onosma* (Boraginaceae) and their systematic relevance in Iran. *Phytologia balcanica*, 20(1), 41-56.
- Menković, N., Šavikin, K., Tasić, S., Zdunić, G., Stešević, D., Milosavljević, S., & Vincek, D. (2011). Ethnobotanical study on traditional uses of wild medicinal plants in Prokletije Mountains (Montenegro). *Journal of ethnopharmacology*, 133(1), 97-107.
- Menut, C., Lamaty, G., Weyerstahl, P., Marschall, H., Seelmann, I. and Amvam Zollo, P.H. (1997), Aromatic plants of tropical Central Africa. Part XXXI. Tricyclic sesquiterpenes from the root essential oil of *Echinops giganteus* var. *lelyi* C. D. Adams. *Flavour Fragr. J.*, 12: 415-421.

METWALLY, M., DAWIDAR, A. A., & METWALLY, S. (1986). A new thymol derivative from *Pulicaria undulata*. Chemical and pharmaceutical bulletin, 34(1), 378-379.

Miadoková, E. (2009). Isoflavonoids—an overview of their biological activities and potential health benefits. Interdisciplinary toxicology, 2(4), 211.

Miara, M. D., Bendif, H., Rebbas, K., Rabah, B., Ait Hammou, M., & Maggi, F. (2019). Medicinal plants and their traditional uses in the highland region of Bordj Bou Arreridj (Northeast Algeria). Journal of Herbal Medicine, 16, 100262.

Miguel, M. G. (2010). Antioxidant and anti-inflammatory activities of essential oils: a short review. Molecules, 15(12), 9252-9287.

Mihaylova, R., Shkondrov, A., Aluani, D., Ionkova, I., Tzankova, V., & Krasteva, I. (2021). In vitro antitumour and immunomodulating activity of saponins from *Astragalus glycyphyllos*. Biotechnology & Biotechnological Equipment, 35(1), 1948-1955.

Mishra, M., Lomate, P. R., Joshi, R. S., Punekar, S. A., Gupta, V. S., & Giri, A. P. (2015). Ecological turmoil in evolutionary dynamics of plant–insect interactions: defense to offence. Planta, 242(4), 761-771.

Miyazawa, M., Maruyama, H., & Kameoka, H. (1983). Essential Oil Constituents of" MOUTAN RADICIS CORTEX" *Paeonia moutan* SIMS.(= *P. suffruticosa* ANDREWS). Agricultural and Biological Chemistry, 47(12), 2925-2927.

Miyazawa, M., Maruyama, H., & Kameoka, H. (1984). Essential Oil Constituents of" PAEONIAE RADIX" *Peonia lactiflora* Pall.(*P. albilora* Pall.). Agricultural and biological chemistry, 48(11), 2847-2849.

Mlcek, J., Jurikova, T., Skrovankova, S., & Sochor, J. (2016). Quercetin and its anti-allergic immune response. Molecules, 21(5), 623.

Moghaddasian, B., Eradatmand Asli, D., & Alaghemand, A. (2012). Quantitative analysis of quercetin in different parts of *Capparis spinosa* by HPLC.

Mohebat, R., & Bidoki, M. Z. (2018). Comparative chemical analysis of volatile compounds of *Echinops ilicifolius* using hydrodistillation and headspace solid-phase microextraction and the antibacterial activities of its essential oil. Royal Society Open Science, 5(2), 171424.

Mohr, H., & Schopfer, P. (1995). Photosynthesis as a chloroplast function. In Plant Physiology (pp. 149-185). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

- Mokbli, S., Sbihi, H. M., Nehdi, I. A., Romdhani-Younes, M., Tan, C. P., & Al-Resayes, S. I. (2018). Characteristics of *Chamaerops humilis* L. var. *humilis* seed oil and study of the oxidative stability by blending with soybean oil. *Journal of food science and technology*, 55(6), 2170-2179.
- Mollica, A., Zengin, G., Locatelli, M., Stefanucci, A., Mocan, A., Macedonio, G., ... & Novellino, E. (2017). Anti-diabetic and anti-hyperlipidemic properties of *Capparis spinosa* L.: in vivo and in vitro evaluation of its nutraceutical potential. *Journal of functional foods*, 35, 32-42.
- Molyneux, R. J., & Panter, K. E. (2009). Alkaloids toxic to livestock. *The alkaloids: chemistry and biology*, 67, 143-216.
- Molyneux, R. J., Gardner, D. L., Colegate, S. M., & Edgar, J. A. (2011). Pyrrolizidine alkaloid toxicity in livestock: a paradigm for human poisoning?. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 28(3), 293-307.
- Moraes, T. M., Kushima, H., Moleiro, F. C., Santos, R. C., Rocha, L. R. M., Marques, M. O., ... & Hiruma-Lima, C. A. (2009). Effects of limonene and essential oil from *Citrus aurantium* on gastric mucosa: role of prostaglandins and gastric mucus secretion. *Chemico-Biological Interactions*, 180(3), 499-505.
- Morais, A. R., Dworakowska, S., Reis, A., Gouveia, L., Matos, C. T., Bogdał, D., & Bogel-Lukasik, R. (2015). Chemical and biological-based isoprene production: Green metrics. *Catalysis Today*, 239, 38-43.
- Mossa, J. S., Hifnawy, M. S., Al-Yahya, M. A., Al-Meshal, I. A., & Mekkawi, A. G. (1987). Aromatic Plants of Saudi Arabia-Part 8-* GC/MS Analysis of Essential Oils of *Pulicaria arabica* and *P. undulata*. *International Journal of Crude Drug Research*, 25(2), 113-119.
- Moubasher, H., Abd El-Ghani, M. M., Kamel, W., Mansi, M., & El-Bous, M. (2011). Taxonomic considerations among and within some Egyptian taxa of *Capparis* and related genera (Capparaceae) as revealed by RAPD fingerprinting. *Collect Bot*, 30, 29-35.
- Moulehi, I., Bourgou, S., Ourghemmi, I., & Tounsi, M. S. (2012). Variety and ripening impact on phenolic composition and antioxidant activity of mandarin (*Citrus reticulata* Blanco) and bitter orange (*Citrus aurantium* L.) seeds extracts. *Industrial Crops and Products*, 39, 74-80.
- Movafeghi, A., Delazar, A., Amini, M., Asnaashari, S., & Nazifi, E. (2010). Composition of volatile organic compounds in flowers of *Astragalus sahendi*. *Natural Product Research*, 24(14), 1330-1336.
- Mozherenkov, V. P., & Shubina, L. F. (1976). Treatment of chronic conjunctivitis with *Calendula*. *Meditinskaja sestra*, 35(4), 33-34.
- Mucciarelli, M., Caramiello, R., Maffei, M., & Chialva, F. (1995). Essential oils from some *Artemisia* species growing spontaneously in North-West Italy. *Flavour and Fragrance Journal*, 10(1), 25-32.

- Mükemre, M., Behçet, L., & Çakılcıoğlu, U. (2015). Ethnobotanical study on medicinal plants in villages of Çatak (Van-Turkey). *Journal of ethnopharmacology*, 166, 361-374.
- Mukusheva, G., Zhasymbekova, A., & Nurmaganbetov, Z. (2023). Synthesis and structure of new modified derivatives based on the quinine molecule and their biological activity. *Polish Journal of Chemical Technology*, 25(1).
- Muley, B. P., Khadabadi, S. S., & Banarase, N. B. (2009). Phytochemical constituents and pharmacological activities of *Calendula officinalis* Linn (Asteraceae): a review. *Tropical journal of pharmaceutical research*, 8(5).
- Muñoz-Gallego, R., Fedriani, J. M., & Traveset, A. (2019). Non-native mammals are the main seed dispersers of the ancient Mediterranean palm *Chamaerops humilis* L. in the Balearic Islands: rescuers of a lost seed dispersal service?. *Frontiers in Ecology and Evolution*, 7, 161.
- Nalbantsoy, A., Nesil, T., Yılmaz-Dilsiz, Ö., Aksu, G., Khan, S., & Bedir, E. (2012). Evaluation of the immunomodulatory properties in mice and in vitro anti-inflammatory activity of cycloartane type saponins from *Astragalus* species. *Journal of ethnopharmacology*, 139(2), 574-581.
- Narang, N., & Jiraungkoorskul, W. (2016). Anticancer activity of key lime, *Citrus aurantifolia*. *Pharmacognosy reviews*, 10(20), 118.
- Natale, G., & Zampieri, A. (2017). Pain and its therapy in western medicine: from the origins to the mid-nineteenth century: part I: from the origins to the Middle Ages.
- National Pharmacopoeia Committee. Pharmacopoeia of the People's Republic of China; Chemical Industry Press: Beijing, China, 2005; pp. 183–184.
- Naviglio, D., Trifuoggi, M., Varchetta, F., Nebbioso, V., Perrone, A., Avolio, L., De Martino, E., Montesano, D., & Gallo, M. (2023). Efficiency of Recovery of the Bioactive Principles of Plants by Comparison between Solid–Liquid Extraction in Mixture and Single-Vegetable Matrices via Maceration and RSLDE. *Plants*, 12(16), 2900.
- Nazemiyeh, H., Bahadori, F., Delazar, A., Ay, M., Topçu, G., Nahar, L., ... & Sarker, S. D. (2008). Antioxidant phenolic compounds from the leaves of *Erica arborea* (Ericaceae). *Natural Product Research*, 22(16), 1385-1392.
- Neffati, A., Skandrani, I., Ben Sghaier, M., Bouhlel, I., Kilani, S., Ghedira, K., Neffati, M., Chraief, I., Hammami, M., & Chekir-Ghedira, L. (2008). Chemical composition, mutagenic and antimutagenic activities of essential oils from (Tunisian) *Artemisia campestris* and *Artemisia herba-alba*, J. Essent. Oil Res. 20, 471–477.

- Nehdi, I. A., Mokbli, S., Sbihi, H., Tan, C. P., & Al-Resayes, S. I. (2014). *Chamaerops humilis* L. var. *argentea* André date palm seed oil: a potential dietetic plant product. *Journal of food science*, 79(4), C534-C539.
- Nekhla, H., Ghadraoui, L. E., Ousaaïd, D., Harrach, A., Tarmoun, K., Squalli, W., & Mansouri, I. (2021). Ethnobotanical survey of *Chamaerops humilis* L. in the rural commune of sidi youssef ben ahmed, sefrou province, Morocco.
- Nematollahi, F., Rustaiyan, A., Larijani, K., Nadimi, M., & Masoudi, S. (2006). Essential oil composition of *Artemisia biennis* Willd. and *Pulicaria undulata* (L.) CA Mey., two compositae herbs growing wild in Iran. *Journal of Essential Oil Research*, 18(3), 339-341.
- Newman, D. J., & Cragg, G. M. (2016). Natural products as sources of new drugs from 1981 to 2014. *Journal of natural products*, 79(3), 629-661.
- Ni, Z. Y., Nagashima, Y., Zhang, M. L., Wang, Y. F., Dong, M., Sauriol, F., ... & Kiyota, H. (2013). 11-Hydroxyisocom-2-en-5-one, a new sesquiterpenoid from *Echinops spinosissimus*. *Chemistry of Natural Compounds*, 49(4), 632-634.
- Nieto, G., Fernández-López, J., Pérez-Álvarez, J. A., Peñalver, R., Ros, G., & Viuda-Martos, M. (2021). Valorization of citrus co-products: Recovery of bioactive compounds and application in meat and meat products. *Plants*, 10(6), 1069.
- Nijveldt, R. J., Van Nood, E. L. S., Van Hoorn, D. E., Boelens, P. G., Van Norren, K., & Van Leeuwen, P. A. (2001). Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications. *The American journal of clinical nutrition*, 74(4), 418-425.
- Nimis, P. L. (1980). The thorny-cushions vegetation in Mediterranean Italy: phytogeographical problems. In *Anales del Jardín Botánico de Madrid* (Vol. 37, No. 2, pp. 339-351). Real Jardín Botánico.
- Niu, D., Xu, L., & Lin, K. (2024). Multitrophic and Multilevel Interactions Mediated by Volatile Organic Compounds. *Insects*, 15(8), 572.
- Njoroge, A. H., Rohloff, J., & Njoroge, T. H. I. (2004). Chemical constituents of volatile fractions from *Echinops ellenbeckii* O. Hoffm. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 7(1), 9–15.
- Noel, J. P., Austin, M. B., & Bomati, E. K. (2005). Structure–function relationships in plant phenylpropanoid biosynthesis. *Current opinion in plant biology*, 8(3), 249-253.
- Nosrati, H., Hosseinpour Feizi, M. A., Mazinani, M., & Haghighi, A. R. (2012). Effect of population size on genetic variation levels in *Capparis spinosa* (Capparaceae) detected by RAPDs. *EurAsian Journal of BioSciences*, 6.

- Novais, M. H., Santos, I., Mendes, S., & Pinto-Gomes, C. (2004). Studies on pharmaceutical ethnobotany in Arrábida natural park (Portugal). *Journal of ethnopharmacology*, 93(2-3), 183-195.
- Novaković, J., Rajčević, N., Garcia-Jacas, N., Susanna, A., Marin, P. D., & Janačković, P. (2019). Capitula essential oil composition of seven *Centaurea* species (sect. *Acrocentron*, Asteraceae)–Taxonomic implication and ecological significance. *Biochemical Systematics and Ecology*, 83, 83-90.
- Novaković, J., Rajčević, N., Milanovici, S., Marin, P. D., & Janačković, P. (2016). Essential oil composition of *Centaurea atropurpurea* and *Centaurea orientalis* inflorescences from the Central Balkans–Ecological significance and taxonomic implications. *Chemistry & Biodiversity*, 13(9), 1221-1229.
- Nowak, G., Drożdż, B., & Georgiadis, T. (1984). Sesquiterpene lactones. XXIX. Cnicin in species of the subgenus *Acrolophus* (Cass.) Dobrocz. *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*, 53(2), 199-205.
- Nuzul Hakimi Wan Salleh, W. M., Kassim, H., & Tawang, A. (2021). Volatile components and biological activities of *Pulicaria* essential oils. A review. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 98(1).
- Odubo, T. C., & Kosoe, E. A. (2024). Sources of air pollutants: impacts and solutions. In *Air pollutants in the context of one health: fundamentals, sources, and impacts* (pp. 75-121). Cham: Springer Nature Switzerland.
- Okoh, O. O., Sadimenko, A. P., Asekun, O. T., & Afolayan, A. J. (2008). The effects of drying on the chemical components of essential oils of *Calendula officinalis* L. *African journal of biotechnology*, 7(10).
- Oliveira-Alves, S., Lourenço, S., Fernandes, T. A., & Canas, S. (2024). Coumarins in spirit beverages: Sources, quantification, and their involvement in quality, authenticity and food safety. *Applied Sciences*, 14(3), 1010.
- Orhan, D. D., Özçelik, B., Özgen, S., & Ergun, F. (2010). Antibacterial, antifungal, and antiviral activities of some flavonoids. *Microbiological research*, 165(6), 496-504.
- Ourabia, I., Djebbar, R., Tata, S., Sabaou, N., & Fouial-Djebbar, D. (2019). Determination of essential oil composition, phenolic content, and antioxidant, antibacterial and antifungal activities of marigold (*Calendula officinalis* L.) cultivated in Algeria. *Carpathian Journal of Food Science & Technology*, 11(2).
- Oussalah, M., Caillet, S., & Lacroix, M. (2006). Mechanism of action of Spanish oregano, Chinese cinnamon, and savory essential oils against cell membranes and walls of *Escherichia coli* O157: H7 and *Listeria monocytogenes*. *Journal of food protection*, 69(5), 1046-1055.
- Özel, M. Z., Göğüş, F., & Lewis, A. C. (2006). Comparison of direct thermal desorption with water distillation and superheated water extraction for the analysis of volatile components of *Rosa damascena* Mill. using GCxGC-TOF/MS. *Analytica Chimica Acta*, 566(2), 172-177.

- Özgen, U., COŞKUN, M., Kazaz, C., & Secen, H. (2004). Naphthoquinones from the roots of *Onosma argentatum* Hub.-Mor.(Boraginaceae). Turkish Journal of Chemistry, 28(4), 451-454.
- Özgen, U., Houghton, P. J., Ogundipe, Y., & Coşkun, M. (2003). Antioxidant and antimicrobial activities of *Onosma argentatum* and *Rubia peregrina*. Fitoterapia, 74(7-8), 682-685.
- Özhatay, N., Koyuncu, M., Atay, S., & Byfield, A. (1997). The wild medicinal plant trade in Turkey. Istanbul: The Society for the Protection of Nature (DHKD). 222p.
- Ozols, R. F., Bundy, B. N., Greer, B. E., Fowler, J. M., Clarke-Pearson, D., Burger, R. A., Mannel, R. S., DeGeest, K., Hartenbach, E. M., & Baergen, R. (2003). Phase III trial of carboplatin and paclitaxel compared with cisplatin and paclitaxel in patients with optimally resected stage III ovarian cancer: a Gynecologic Oncology Group study. Journal of clinical oncology, 21(17), 3194-3200.
- Paik, S. Y., Koh, K. H., Beak, S. M., Paek, S. H., & Kim, J. A. (2005). The essential oils from *Zanthoxylum schinifolium* pericarp induce apoptosis of HepG2 human hepatoma cells through increased production of reactive oxygen species. Biological and Pharmaceutical Bulletin, 28(5), 802-807.
- Palá-Paúl, J., Velasco-Negueruela, A., Pérez-Alonso, M. J., & Sanz, J. (2002). Essential oil composition of the aerial parts of *Cachrys sicula* L. Flavour and fragrance journal, 17(1), 64-68.
- Pan, S. Y., Litscher, G., Gao, S. H., Zhou, S. F., Yu, Z. L., Chen, H. Q., Zhang, S. F., Tang, M. K., Sun, J. N., & Ko, K. M. (2014). Historical perspective of traditional indigenous medical practices: the current renaissance and conservation of herbal resources. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2014(1), 525340.
- Paolini, J., Barboni, T., Desjobert, J. M., Djabou, N., Muselli, A., & Costa, J. (2010). Chemical composition, intraspecies variation and seasonal variation in essential oils of *Calendula arvensis* L. Biochemical Systematics and Ecology, 38(5), 865-874.
- Papadopoulou, P., Couladis, M., & Tzakou, O. (2006). Essential Oil Composition of two Greek *Echinops* species: *E. graecus* Miller and *E. ritro* L. Journal of Essential Oil Research, 18(3), 242-243.
- Papandreou, V., Magiatis, P., Chinou, I., Kalpoutzakis, E., Skaltsounis, A. L., & Tsaibopoulos, A. (2002). Volatiles with antimicrobial activity from the roots of Greek *Paeonia* taxa. Journal of ethnopharmacology, 81(1), 101-104.
- Papandreou, V., Magiatis, P., Kalpoutzakis, E., Skaltsounis, A. L., & Harvala, C. (2002). Paeoniclucide, a new salicylic glycoside from the Greek endemic species *Paeonia clusii*. Zeitschrift für Naturforschung C, 57(3-4), 235-238.

- Pardo-de-Santayana, M., Tardío, J., Blanco, E., Carvalho, A. M., Lastra, J. J., San Miguel, E., & Morales, R. (2007). Traditional knowledge of wild edible plants used in the northwest of the Iberian Peninsula (Spain and Portugal): a comparative study. *Journal of ethnobiology and ethnomedicine*, 3(1), 27.
- Passalacqua, N. G., & Bernardo, L. (2004). The genus *Paeonia* L. in Italy: taxonomic survey and revision. *Webbia*, 59(2), 215-268.
- Passalacqua, N. G., Guarrera, P. M., & De Fine, G. (2007). Contribution to the knowledge of the folk plant medicine in Calabria region (Southern Italy). *Fitoterapia*, 78(1), 52-68.
- Pelser, P. B., de Vos, H., Theuring, C., Beuerle, T., Vrieling, K., & Hartmann, T. (2005). Frequent gain and loss of pyrrolizidine alkaloids in the evolution of *Senecio* section *Jacobaea* (Asteraceae). *Phytochemistry*, 66(11), 1285-1295.
- Pelser, P. B., Veldkamp, J. F., & Van der Meijden, R. (2006). New combinations in *Jacobaea* Mill. Asteraceae–Senecioneae). *Compositae Newsletter*, 44, 1-11.
- Peruzzi, L., Domina, G., Bartolucci, F., Galasso, G., Peccenini, S., Raimondo, F. M., ... & Passalacqua, N. G. (2015). An inventory of the names of vascular plants endemic to Italy, their loci classici and types. *Phytotaxa*, 196(1), 1-217.
- Pervaiz, T., Songtao, J., Faghihi, F., Haider, M. S., & Fang, J. (2017). Naturally occurring anthocyanin, structure, functions and biosynthetic pathway in fruit plants. *J. Plant Biochem. Physiol*, 5(2), 1-9.
- Petersen, M., & Simmonds, M. S. (2003). Rosmarinic acid. *Phytochemistry*, 62(2), 121-125.
- Piccolo, F. L. (2024). *Palermo dominante: il soggiorno dei Borbone alla Favorita ea Boccadifalco (1798-1820)*. 40th due edizioni.
- Pichersky, E., & Lewinsohn, E. (2011). Convergent evolution in plant specialized metabolism. *Annual review of plant biology*, 62(1), 549-566.
- Pierik, R., Ballaré, C. L., & Dicke, M. (2014). Ecology of plant volatiles: taking a plant community perspective. *Plant, Cell & Environment*, 37(8), 1845-1853.
- Pignatti S, Guarino R, La Rosa M. 2017-2019. *Flora d'Italia* (Edizione II). Edagricole - Edizioni Agricole di New Business Media s.r.l., Bologna.
- Pignatti, E., Pignatti, S., Nimis, P., & Avanzini, A. (1980). La vegetazione ad arbusti spinosi emisferici: Contributo alla interpretazione delle fasce di vegetazione delle alte montagne dell'Italia mediterranea. Consiglio nazionale delle ricerche.

Pignatti, S. (1982). Flora d'Italia, Vol. 3. Edagricole, Bologna.

Pinela, J., Barros, L., Carvalho, A. M., & Ferreira, I. C. (2011). Influence of the drying method in the antioxidant potential and chemical composition of four shrubby flowering plants from the tribe Genisteae (Fabaceae). Food and Chemical Toxicology, 49(11), 2983-2989.

Pinto, D. C., Simões, M. A., & Silva, A. M. (2020). *Genista tridentata* L.: A rich source of flavonoids with anti-inflammatory activity. Medicines, 7(6), 31.

Pinto, D. M., Blande, J. D., Souza, S. R., Nerg, A. M., & Holopainen, J. K. (2010). Plant volatile organic compounds (VOCs) in ozone (O₃) polluted atmospheres: the ecological effects. Journal of chemical ecology, 36(1), 22-34.

Piozzi, F., Bruno, M., Rosselli, S., & Maggio, A. (2006). The diterpenoids from the genus *Sideritis*. Studies in natural products chemistry, 33, 493-540.

Piozzi, F., Venturella, P., Bellino, A., & Mondelli, R. (1968). Diterpenes from *Sideritis sicula* ucria. Tetrahedron, 24(11), 4073-4081.

Pirani, A., Zarre, S., Tillich, H. J., Podlech, D., & Niknam, V. (2006). Spine anatomy and its systematic application in *Astragalus* sect. Rhacophorus s. L.(Fabaceae) in Iran. Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants, 201(3), 240-247.

Pirie, M. D., Eriksson, T., Kandziora, M., & Nürk, N. (2023). In search of Cape Ericas:-research visit to South Africa, October 2022.

Pirie, M. D., Oliver, E. G. H., Mugrabi de Kuppler, A., Gehrke, B., Le Maitre, N. C., Kandziora, M., & Bellstedt, D. U. (2016). The biodiversity hotspot as evolutionary hot-bed: spectacular radiation of Erica in the Cape Floristic Region. BMC Evolutionary Biology, 16(1), 190.

Pisco García, J. M., & Mateo Sanz, G. (2000). Sobre la presencia de "*Sideritis hyssopifolia*" en el Sistema Ibérico.

Pistelli, L. F. (2002). Secondary metabolites of genus *Astragalus*: Structure and biological activity. Studies in natural products chemistry, 27, 443-545.

Podlech, D. (1986). Die Europäischen vertreter der gattung Astracantha Podl. Leguminosae). Mitt Bot Staatssamml Münch, 22, 513-569.

Podlech, D. (2008), The genus *Astragalus* L. (Fabaceae) in Europe with exclusion of the former Soviet Union†. Feddes Repert., 119: 310-387.

- Polat, R., Cakilcioglu, U., & Satıl, F. (2013). Traditional uses of medicinal plants in Solhan (Bingöl—Turkey). *Journal of ethnopharmacology*, 148(3), 951-963.
- Polhill, R. M. (1976). Genisteae (Adanson) Benth and related tribes (Leguminosae). *Bot Syst*, 1, 143-368.
- Politeo, O., Skocibusic, M., Carev, I., Burcul, F., Jerkovic, I., Sarolic, M., & Milos, M. (2012). Phytochemical profiles of volatile constituents from *Centaurea ragusina* leaves and flowers and their antimicrobial effects. *Natural product communications*, 7(8), 1934578X1200700831.
- Popova, I. E., Hall, C., & Kubátová, A. (2009). Determination of lignans in flaxseed using liquid chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(2), 217-229.
- Porrello, A., Vaglica, A., Savoca, D., Bruno, M., & Sottile, F. (2024). Variability in *Crithmum maritimum* L. Essential Oils' Chemical Composition: PCA Analysis, Food Safety, and Sustainability. *Sustainability*, 16(6), 2541.
- POWO, Plants of the world online. Facilitated by the Royal Botanic Gardens, Kew. Published on the Internet; <http://www.plantsoftheworldonline.org/> Retrieved 2025.
- Preethi, K. C., Kuttan, G., & Kuttan, R. (2009). Anti-inflammatory activity of flower extract of *Calendula officinalis* Linn. and its possible mechanism of action. *Indian Journal of Experimental Biology*, 47(2), 113–120.
- Raal, A., Orav, A., Nesterovitsch, J., & Maidla, K. (2016). Analysis of carotenoids, flavonoids and essential oil of *Calendula officinalis* cultivars growing in Estonia. *Natural Product Communications*, 11(8), 1934578X1601100831.
- Radan, M., Parčina, A., & Burčul, F. (2018). Chemical composition and antioxidant activity of essential oil obtained from bitter orange peel (*Citrus aurantium* L.) using two methods. *Croatica chemica acta*, 91(1), 125-128.
- Radulović, N. S., & Denić, M. S. (2013). Essential oils from the roots of *echinops bannaticus* rochel ex schrad. and *echinops sphaerocephalus* L.(Asteraceae): chemotaxonomic and biosynthetic aspects. *Chemistry & Biodiversity*, 10(4), 658-676.
- Raffa, K. F., & Priester, T. M. (1985). Synergists as research tools and control agents in agriculture. *J. Agric. Entomol*, 2(1), 27-45.
- Raimondo, F. M. (1999). *Genista madoniensis* (Fabaceae), a new species from Sicily. *Fl. Medit*, 9, 319-322.
- Raimondo, F. M., & Bancheva, S. T. (2004). *Centaurea erycina* (Asteraceae), a new species from NW-Sicily. *Boccone*, 17, 299-306.

- Raimondo, F. M., & Spadaro, V. (2011). Caratteri biogeografici della flora vascolare della Sicilia. *Biogeographia–The Journal of Integrative Biogeography*, 30(1).
- Raja, S., Ahamed, K. N., Kumar, V., Mukherjee, K., Bandyopadhyay, A., & Mukherjee, P. K. (2007). Antioxidant effect of *Cytisus scoparius* against carbon tetrachloride treated liver injury in rats. *Journal of ethnopharmacology*, 109(1), 41-47.
- Rajasekar, M., Bhuvanesh, P., Varada, P., & Selvam, M. (2023). Review on anticancer activity of flavonoid derivatives: Recent developments and future perspectives. *Results in Chemistry*, 6, 101059.
- Ramadan, M., Goeters, S., Watzer, B., Krause, E., Lohmann, K., Bauer, R., Hempel, B., & Imming, P. (2006). Chamazulene carboxylic acid and matricin: a natural profen and its natural prodrug, identified through similarity to synthetic drug substances. *Journal of Natural Products*, 69(7), 1041-1045.
- Ramaroson, M. L., Koutouan, C., Helesbeux, J. J., Le Clerc, V., Hamama, L., Geoffriau, E., & Briard, M. (2022). Role of phenylpropanoids and flavonoids in plant resistance to pests and diseases. *Molecules*, 27(23), 8371.
- Rani, R., & Sharma, S. (2022). Recent advances in medicinal applications of essential oil. *Materials Today: Proceedings*, 68, 891-898.
- Rao, D. N. (1982). Responses of bryophytes to air pollution. In *Bryophyte ecology* (pp. 445-471). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Rashed, K. (2020). Phytochemical Constituents and Biological Effects of *Derris elliptica* (Wall.) Benth.: A Review. *Plantae Scientia*, 3 (5), 69-71.
- Raut, J. S., & Karuppayil, S. M. (2014). A status review on the medicinal properties of essential oils. *Industrial crops and products*, 62, 250-264.
- Rauter, A. P., Martins, A., Lopes, R., Ferreira, J., Serralheiro, L. M., Araújo, M. E., ... & Mota-Filipe, H. (2009). Bioactivity studies and chemical profile of the antidiabetic plant *Genista tenera*. *Journal of ethnopharmacology*, 122(2), 384-393.
- Redouan, F. Z., Benítez, G., Picone, R. M., Crisafulli, A., Yebouk, C., Bouhbal, M., Ben Driss, A., Kadiri, M., Molero-Mesa, J., & Merzouki, A. (2020). Traditional medicinal knowledge of apiaceae at talassemtane national park (northern Morocco). *South African Journal of Botany*, 131, 118-130.
- Reichgelt, T., West, C. K., & Greenwood, D. R. (2018). The relation between global palm distribution and climate. *Scientific Reports*, 8(1), 4721.

- Ren, Y., Song, X., Tan, L., Guo, C., Wang, M., Liu, H., Cao, Z., & Peng, C. (2020). A review of the pharmacological properties of psoralen. *Frontiers in Pharmacology*, 11, 571535.
- Reshi, Z. A., Ahmad, W., Lukatkin, A. S., & Javed, S. B. (2023). From nature to lab: A review of secondary metabolite biosynthetic pathways, environmental influences, and in vitro approaches. *Metabolites*, 13(8), 895.
- Rezace, M. B., Jaimand, K., & Karimi, M. (2006). Chemical Constituents of the Essential Oil from *Astragalus microcephalus* Willd. *Journal of Essential Oil Research*, 18(1), 84-85.
- Ribble, D., Goldstein, N. B., Norris, D. A., & Shellman, Y. G. (2005). A simple technique for quantifying apoptosis in 96-well plates. *BMC biotechnology*, 5(1), 12.
- Riccobono, L., Maggio, A., Bruno, M., Bancheva, S., Santucci, O., & Senatore, F. (2017). Chemical composition of the essential oil of *Centaurea grinensis* Reuter and *Centaurea apiculata* Ledeb: Growing wild in Croatia and Bulgaria, respectively and PCA analysis of subgenus *Lopholoma* (Cass.) Dobrocz. *Plant Biosystems-An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*, 151(6), 1035-1044.
- Rice-Evans, C., Miller, N., & Paganga, G. (1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in plant science*, 2(4), 152-159.
- Riddick, E. W. (2020). Volatile and non-volatile organic compounds stimulate oviposition by aphidophagous predators. *Insects*, 11(10), 683.
- Rinner, B., Kretschmer, N., Knausz, H., Mayer, A., Boechzelt, H., Hao, X. J., ... & Bauer, R. (2010). A petrol ether extract of the roots of *Onosma paniculatum* induces cell death in a caspase dependent manner. *Journal of ethnopharmacology*, 129(2), 182-188.
- Rivera, D., Inocencio, C., Obón, C., & Alcaraz, F. (2003). Review of food and medicinal uses of *Capparis* L. Subgenus *Capparis* (capparidaceae). *Economic botany*, 57(4), 515-534.
- Rivera, D., Inocencio, C., Obon, C., Carreno, E., Reales, A., & Alcaraz, F. (2002). Archaeobotany of capers (Capparis)(Capparaceae). *Vegetation History and Archaeobotany*, 11(4), 295-314.
- Rocha, M. I., Gonçalves, M. J., Cavaleiro, C., Cruz, M. T., Pereira, C., Moreira, P., Salgueiro, L., & Figueirinha, A. (2021). Chemical characterization and bioactive potential of *Artemisia campestris* L. subsp. *maritima* (DC) Arcang. essential oil and hydrodistillation residual water. *Journal of Ethnopharmacology*, 276, 114146.
- Rodríguez, B., Peña, A., Cuesta, R., & Peña, A. (1975). Diterpenes from three *Sideritis* species. *Phytochemistry*, 14(7), 1670-1671.

- Rogério, A. P., Andrade, E. L., Leite, D. F., Figueiredo, C. P., & Calixto, J. B. (2009). Preventive and therapeutic anti-inflammatory properties of the sesquiterpene α -humulene in experimental airways allergic inflammation. *British journal of pharmacology*, 158(4), 1074-1087.
- Romeilah, R. M., Fayed, S. A., & Mahmoud, G. I. (2010). Chemical compositions, antiviral and antioxidant activities of seven essential oils. *Journal of Applied Sciences Research*, 6(1), 50-62.
- Rosenkranz, M., & Schnitzler, J. P. (2016). Plant volatiles. *eLS*, 1-9.
- Routh, M. M., Raut, J. S., & Karuppayil, S. M. (2012). Dual properties of anticancer agents: an exploratory study on the in vitro anti-*Candida* properties of thirty drugs. *Chemotherapy*, 57(5), 372-380.
- Rozlianah, F. S., Jualang, A. G., & Chong, K. P. (2015). Fatty acids and phenols involved in resistance of oil palm to *Ganoderma boninense*. *Advances in Environmental Biology*, 9(7 S2), 11-17.
- Ruan, J. X., Li, J. X., Fang, X., Wang, L. J., Hu, W. L., Chen, X. Y., & Yang, C. Q. (2016). Isolation and characterization of three new monoterpene synthases from *Artemisia annua*. *Frontiers in plant science*, 7, 638.
- Rufino, A. T., Ferreira, I., Judas, F., Salgueiro, L., Lopes, M. C., Cavaleiro, C., & Mendes, A. F. (2015). Differential effects of the essential oils of *Lavandula luisieri* and *Eryngium duriae* subsp. *juresianum* in cell models of two chronic inflammatory diseases. *Pharmaceutical Biology*, 53(8), 1220-1230.
- Russo, C., Maugeri, A., Lombardo, G. E., Musumeci, L., Barreca, D., Rapisarda, A., ... & Navarra, M. (2021). The second life of Citrus fruit waste: A valuable source of bioactive compounds. *Molecules*, 26(19), 5991.
- Saad, N. Y., Muller, C. D., & Lobstein, A. (2013). Major bioactivities and mechanism of action of essential oils and their components. *Flavour and Fragrance Journal*, 28(5), 269-279.
- Sadki, C., Hacht, B., Souliman, A., Atmani, F., 2010. Acute diuretic activity of aqueous *Erica multiflora* flowers and *Cynodon dactylon* rhizomes extracts in rats. *J. Ethnopharmacol.* 128, 352–356.
- Safayhi, H., Sabieraj, J., Sailer, E. R., & Ammon, H. P. T. (1994). Chamazulene: an antioxidant-type inhibitor of leukotriene B₄ formation. *Planta medica*, 60(05), 410-413.
- Sahingil, D. (2019). GC/MS-olfactometric characterization of the volatile compounds, determination antimicrobial and antioxidant activity of essential oil from flowers of *calendula* (*Calendula officinalis* L.). *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 22(6), 1571-1580.
- Saifi, N., Ibjibjen, J., & Echchgadda, D. (2011). Genetic diversity of caper plant (*Capparis* ssp.) from North Morocco. *J Food Agric Environ*, 9(3), 299-304.

- Saleh, A. M., Aljada, A., Rizvi, S. A., Nasr, A., Alaskar, A. S., & Williams, J. D. (2014). In vitro cytotoxicity of *Artemisia vulgaris* L. essential oil is mediated by a mitochondria-dependent apoptosis in HL-60 leukemic cell line. *BMC complementary and alternative medicine*, 14(1), 226.
- Salem, M. A., Perez de Souza, L., Serag, A., Fernie, A. R., Farag, M. A., Ezzat, S. M., & Alseekh, S. (2020). Metabolomics in the context of plant natural products research: From sample preparation to metabolite analysis. *Metabolites*, 10(1), 37.
- Samai, Z., Toudert, N., Djilani, S. E., Dadda, N., Zakkad, F., & Hamel, T. (2023). Chemical composition and in vitro antioxidant, anti-alzheimer, anti-diabetic, anti-tyrosinase, and antimicrobial properties of essential oils and extracts derived from various parts of the Algerian *calendula suffruticosa* vahl subsp. *boissieri* lanza. *Chemistry & Biodiversity*, 20(1), e202200620.
- Samanta, A., Das, G., & Das, S. K. (2011). Roles of flavonoids in plants. *Carbon*, 100(6), 12-35.
- Sánchez-Chino, X., Jiménez-Martínez, C., Dávila-Ortiz, G., Álvarez-González, I., & Madrigal-Bujaidar, E. (2015). Nutrient and nonnutrient components of legumes, and its chemopreventive activity: a review. *Nutrition and cancer*, 67(3), 401-410.
- Sánchez-Vioque, R., Polissiou, M., Astraka, K., De Los Mozos-Pascual, M., Tarantilis, P., Herraiz-Peñalver, D., & Santana-Méridas, O. (2013). Polyphenol composition and antioxidant and metal chelating activities of the solid residues from the essential oil industry. *Industrial Crops and Products*, 49, 150-159.
- Sande, N. C. (2023). Insecticidal effectiveness of nicotine from *Nicotiana tabacum* against sub-species of *Anopheles gambiae* sl (Insecta: Diptera: Culicidae) (Doctoral dissertation, The University of Zambia).
- Sanna, M., Marceno, C., Prieto, J. A. F., & Cires, E. (2023). *Genista anglica* sl (Fabaceae): genetic similarities between Iberian and Italian populations. *Phytotaxa*, 630(4), 281-294.
- Santos-Sánchez, N. F., Salas-Coronado, R., Hernández-Carlos, B., & Villanueva-Cañongo, C. (2019). Shikimic acid pathway in biosynthesis of phenolic compounds. In *Plant physiological aspects of phenolic compounds*. IntechOpen.
- SaraJliJa, H., ČukelJ, N., NoVotNi, D., Mršić, G., Brnčić, M., & Čurić, D. (2012). Preparation of flaxseed for lignan determination by gas chromatography-mass spectrometry method. *Czech J. Food Sci*, 30(1), 45-52.
- Sardi, J. C. O., Scorzoni, L., Bernardi, T., Fusco-Almeida, A. M., & Mendes Giannini, M. J. S. (2013). *Candida* species: current epidemiology, pathogenicity, biofilm formation, natural antifungal products and new therapeutic options. *Journal of medical microbiology*, 62(1), 10-24.

- Sargin, S. A. (2021). Plants used against obesity in Turkish folk medicine: A review. *Journal of Ethnopharmacology*, 270, 113841.
- Sarikurkcü, C., & Tlili, N. (2022). *Onosma inexpectata* and *Onosma armenum* as novel sources of phytochemicals with determination by high-performance liquid chromatography–mass spectrometry (HPLC-MS/MS) with evaluation of the antioxidant and enzyme inhibitory capacities. *Analytical Letters*, 55(7), 1068-1079.
- Sarikurkcü, C., Sahinler, S. S., Ceylan, O., & Tepe, B. (2020). *Onosma pulchra*: Phytochemical composition, antioxidant, skin-whitening and anti-diabetic activity. *Industrial Crops and Products*, 154, 112632.
- Sarker, S. D. (2012). Pharmacognosy in modern pharmacy curricula. *Pharmacognosy magazine*, 8(30), 91.
- Sau, S., Fois, M., Fenu, G., Cogoni, D., Bacchetta, G. 2014. Piante vascolari: spermatofite, *Astragalus genargenteus* Moris. *Inf Bot Ital.* 46(2):285–321.
- Savoca, D., Sgadari, F., Porrello, A., Vaglica, A., Crisafulli, A., Schicchi, R., & Bruno, M. (2025). The volatile profile of the Sicilian *Centaurea tauromenitana* Guss.(= *Colymbada tauromenitana* (Guss.) Holub) and its comparison with other *Colymbada* species. *Journal of Essential Oil Research*, 1-13.
- Schicchi, R., Marino, P., & Raimondo, F. M. (2013). IL DINAMISMO DELLA VEGETAZIONE IN UNA MONTAGNA RAPPRESENTATIVA DELLA SICILIA: LE MADONIE. *Colloques Phytosociologiques*, 19(29), 627-646.
- Schiestl, F. P. (2015). Ecology and evolution of floral volatile-mediated information transfer in plants. *New Phytologist*, 206(2), 571-577.
- Schiestl, F. P., & Johnson, S. D. (2013). Pollinator-mediated evolution of floral signals. *Trends in ecology & evolution*, 28(5), 307-315.
- Schnepf, E. (1992). Structure and development of tmea cells in protonemata of *Funaria hygrometrica* (Bryophyta). *Crypt. Bot.*, 3, 35-39.
- Schroder, J. (1999). The chalcone/stibene synthase-type family of condensing enzymes. *Comprehensive natural products chemistry. Polyketides and other secondary matabolites including fatty acids and their derivative*, 1, 749-771.
- Sciandrello, S., & D'agostino, S. (2014). Distribution patterns and floristic analysis of the *Colymbada tauromenitana* (Guss.) Holub populations in Sicily (Italy). *Acta Botanica Croatica*, 73(2), 385-400.

- Scott, J. G., Foroozesh, M., Hopkins, N. E., Alefantis, T. G., & Alworth, W. L. (2000). Inhibition of cytochrome P450 6D1 by alkynylarenes, methylenedioxyarenes, and other substituted aromatics. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 67(1), 63-71.
- Sefidkon, F., & Shaabani, A. (2003). Analysis of the oil of *Hippomarathrum microcarpum* (MB) B. Fedtsch. from Iran. *Journal of Essential Oil Research*, 15(4), 261-262.
- Seiber, J. N., & Cahill, T. M. (2022). Pesticides, organic contaminants, and pathogens in air: chemodynamics, health effects, sampling, and analysis (p. 260). Taylor & Francis.
- Semmar, N., Jay, M., Farman, M., & Chemli, R. (2005). Chemotaxonomic analysis of *Astragalus caprinus* (Fabaceae) based on the flavonic patterns. *Biochemical systematics and ecology*, 33(2), 187-200.
- Senatore, F., Arnold, N. A., & Bruno, M. (2005). Volatile components of *Centaurea eryngioides* Lam. and *Centaurea iberica* Trev. var. *hermonis* Boiss. Lam., two Asteraceae growing wild in Lebanon. *Natural product research*, 19(8), 749-754.
- Senatore, F., Rigano, D., De Fusco, R., & Bruno, M. (2003). Volatile components of *Centaurea cineraria* L. subsp. *umbrosa* (Lacaita) Pign. and *Centaurea napifolia* L.(Asteraceae), two species growing wild in Sicily. *Flavour and fragrance journal*, 18(3), 248-251.
- Şenel, P., Sadıkoğulları, B. C., Yüzbaşıoğlu, E. Ç., Elmas, G. M., Oral, D., Gölcü, A., & Özdemir, A. D. (2023). Pharmacological Properties of *Genista sagittalis* L.(Fabaceae) Grown in Turkey. *Indonesian Journal of Chemistry*, 23(3), 681-691.
- Servi, H., Vatansever, C., Doğan, A., & Majeed, V. (2020). Antibacterial activity and essential oil composition of *Calendula arvensis* L. *International Journal of Secondary Metabolite*, 7(4), 229-236.
- Settanni, L., Palazzolo, E., Guarrasi, V., Aleo, A., Mammina, C., Moschetti, G., & Germanà, M. A. (2012). Inhibition of foodborne pathogen bacteria by essential oils extracted from citrus fruits cultivated in Sicily. *Food control*, 26(2), 326-330.
- Sgadari, F., Porrello, A., Schicchi, R., & Bruno, M. (2025). The chemical composition of the aerial parts essential oil of a Sicilian endemic Astragalus species: *Astragalus nebrodensis* (Guss.) Strobl. *Natural Product Research*, 1-6.
- Sgadari, F., Vaglica, A., Porrello, A., Savoca, D., Schicchi, R., & Bruno, M. (2025). *Paeonia mascula* subsp. *russoi* (biv.) Cullen & Heywood: the chemical composition of the aerial parts essential oils of two different populations collected in Sicily (Italy). *Natural Product Research*, 39(15), 4401-4408.

- Sgadari, F., Vaglica, A., Porrello, A., Schicchi, R., & Bruno, M. (2025). Chemical composition of the essential oils of three taxa of *Cytisus* growing wild in Sicily, Italy. *Natural Product Research*, 39(3), 506-513.
- Shah, Z., Gohar, U. F., Jamshed, I., Mushtaq, A., Mukhtar, H., Zia-UI-Haq, M., Toma, S. I., Manea, R., Moga, M., & Popovici, B. (2021). Podophyllotoxin: History, Recent Advances and Future Prospects. *Biomolecules*, 11(4), 603.
- Shahat, E. A., Bakr, R. O., Eldahshan, O. A., & Ayoub, N. A. (2017). Chemical composition and biological activities of the essential oil from leaves and flowers of *Pulicaria incisa* sub. *candolleana* (Family Asteraceae). *Chemistry & Biodiversity*, 14(4), e1600156.
- Shamspur, T., Mohamadi, M., & Mostafavi, A. (2012). The effects of onion and salt treatments on essential oil content and composition of *Rosa damascena* Mill. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 451-456.
- Shareck, M., Rousseau, M. C., Koushik, A., Siemiatycki, J., & Parent, M. E. (2017). Inverse association between dietary intake of selected carotenoids and vitamin C and risk of lung cancer. *Frontiers in oncology*, 7, 23.
- Shariati, F. N., Kamkar, A., Shams, A. M. R., Misaghi, A., Jamshidi, A. H., & JAHED, K. G. R. (2012). Quantitative and qualitative study of phenolic compounds and antioxidant activity of plant *pulicaria gnaphalodes*.
- Shariatifar, N., Kamkar, A., Shamse Ardekani, M. R., Misagi, A., Akhonzade, A., & Jamshidi, A. H. (2014). Composition and antioxidant activities of Iranian *Pulicaria gnaphalodes* essential oil in Soybean oil. *Pak J Pharm Sci*, 27(4), 807-812.
- Sharifi-Rad, J., Cruz-Martins, N., López-Jornet, P., Lopez, E. P. F., Harun, N., Yeskaliyeva, B., Beyatli, A., Sytar, O., Shaheen, S., Sharopov, F., Taheri, Y., Docea, A. O., Calina, D., & Cho, W. C. (2021). Natural coumarins: exploring the pharmacological complexity and underlying molecular mechanisms. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2021(1), 6492346.
- Sharifi-Rad, J., Herrera-Bravo, J., Semwal, P., Painuli, S., Badoni, H., Ezzat, S. M., Farid, M. M., Merghany, R. M., Aborehab, N. M., Salem, M. A., Sen, S., Acharya, K., Lapava, N., Martorell, M., Tynybekov, B., Calina, D., & Cho, W. C. (2022). *Artemisia* spp.: an update on its chemical composition, pharmacological and toxicological profiles. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2022(1), 5628601.
- Sharifi-Rad, J., Miri, A., Hoseini-Alfatemi, S. M., Sharifi-Rad, M., Setzer, W. N., & Hadjiakhoondi, A. (2014). Chemical composition and biological activity of *Pulicaria vulgaris* essential oil from Iran. *Natural Product Communications*, 9(11), 1934578X1400901126.

- Sharopov, F. S., & Setzer, W. N. (2011). The essential oil of *Artemisia scoparia* from Tajikistan is dominated by phenylpropanes. *Natural product communications*, 6(1), 1934578X1100600128.
- Sher, H., & Alyemeni, M. N. (2010). Ethnobotanical and pharmaceutical evaluation of *Capparis spinosa* L., validity of local folk and Unani system of medicine. *J. Med. Plants Res*, 4(17), 1751-1756.
- Shilov, S. V., Ustenova, G. O., Kiyekbayeva, L. N., Korotetskiy, I. S., Kudashkina, N. V., Zubenko, N. V., ... & Kenesheva, S. T. (2022). Component composition and biological activity of various extracts of *Onosma gmelinii* (Boraginaceae). *International Journal of Biomaterials*, 2022(1), 4427804.
- Siddaiah, C., Kumar BM, A., Deepak, S. A., Lateef, S. S., Nagpal, S., Rangappa, K. S., Mohan, C. D., Rangappa, S., Kumar S, M., Sharma, M., & Gupta, V. K. (2021). Metabolite Profiling of *Alangium salviifolium* Bark Using Advanced LC/MS and GC/Q-TOF Technology. *Cells*, 10(1), 1.
- Silva, R. D. O., De Menezes, M. G., De Castro, R. C., Nobre, C. D. A., Milhome, M. A., & Do Nascimento, R. F. (2019). Efficiency of ESI and APCI ionization sources in LC-MS/MS systems for analysis of 22 pesticide residues in food matrix. *Food chemistry*, 297, 124934.
- Silver, D. P., Richardson, A. L., Eklund, A. C., Wang, Z. C., Szallasi, Z., Li, Q., Juul, N., Leong, C. O., Calogrias, D., Buraimoh, A., Fatima, A., Gelman, R. S., Ryan, P. D., Tung, N. M., De Nicolo, A., Ganesan, S., Miron, A., Colin, C., Sgroi, D. C., Ellisen, Lç. W., Winer E. P., & Garber, J. E. (2010). Efficacy of neoadjuvant Cisplatin in triple-negative breast cancer. *Journal of clinical oncology*, 28(7), 1145-1153.
- Silvestre, A. J. D., Silva, A. M. S., Almeida, L. M. P. M., Pereira, C. C. L., & Cavaleiro, J. A. S. (1997, November). The essential oil of *Artemisia campestris* L. subsp. *maritima* Arcangelis. In II WOCMAP Congress Medicinal and Aromatic Plants, Part 1: Biological Resources, Sustainable Use, Conservation and Ethnobotany 500 (pp. 93-96).
- Simoes, M. A., Pinto, D. C., Neves, B. M., & Silva, A. M. (2020). Flavonoid profile of the *Genista tridentata* L., a species used traditionally to treat inflammatory processes. *Molecules*, 25(4), 812
- Smitt, U. W., Moldt, P., & Christensen, S. B. (1986). Structure of a pro-1, 4-dimethylazulene guaianolide from *Thapsia garganica* L. *Acta Chemica Scandinavia Series B—Organic Chemistry and Biochemistry*, 40, 711-714.
- Sokovic, M., Ciric, A., Glamoclija, J., & Skaltsa, H. (2017). Biological activities of sesquiterpene lactones isolated from the genus *Centaurea* L. (Asteraceae). *Current Pharmaceutical Design*, 23(19), 2767-2786.
- Soni, V., Singh, P., Shree, V., & Goel, V. (2017). Effects of VOCs on human health. In *Air pollution and control* (pp. 119-142). Singapore: Springer Singapore.

- Soori, M., Abbaspour, H., & Hashemi-Moghaddam, H. (2019). Assessment of microwave assisted and hydrodistillation extraction on *Echinops persicus* essential oils chemical composition and evaluation of its biological activity. *Traditional Medicine Research*, 4(5), 246.
- Soulimane, A., Ainseba, N., Dib, M. E. A., Djabou, N., & Muselli, A. (2024). *Centaurea acaulis* L. Hydrosol extract as a biocontrol agent against *Penicillium italicum* Wehmer,(1894) and *Penicillium digitatum* (Pers.) Sacc. responsible for oranges Rot. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 89(1), 59-66.
- Sozzi, O. G., and Vicente, A. R. (2006). "Capers and caperberries," in *Handbook of Herbs and Spices*, ed K. V. Peter (Boca Raton, FL: Woodhead Publishing Limited; CRC Press), 230– 256.
- Sparg, S. G., Light, M. E., & van Staden, J. (2004). Biological activities and distribution of plant saponins. *Journal of Ethnopharmacology*, 94(2–3), 219–243.
- Spinelli, F., Cellini, A., Marchetti, L., Nagesh M. K., & Piovene C. 2011. "Emission and Function of Volatile Organic Compounds in Response to Abiotic Stress," in *Abiotic Stress in Plants - Mechanisms and Adaptations*, I., A. Shanker and B. Venkateswarlu, Eds., pp. 367–385.
- Stanković, J. S. K., Ceylan, R., Zengin, G., Matić, S., Jurić, T., Diuzheva, A., ... & Aktumsek, A. (2020). Multiple biological activities of two *Onosma* species (*O. sericea* and *O. stenoloba*) and HPLC-MS/MS characterization of their phytochemical composition. *Industrial crops and products*, 144, 112053.
- Staub, P. O. (2017). Herbal drugs in European tradition-A phylogenetic, chemosensory and neuropharmacological approach.
- Stavri, M., Mathew, K. T., Gordon, A., Shnyder, S. D., Falconer, R. A., & Gibbons, S. (2008). Guaianolide sesquiterpenes from *Pulicaria crispa* (Forssk.) Oliv. *Phytochemistry*, 69(9), 1915-1918.
- Stearn, W. T., Goulandrēs, N. A., & Davis, P. H. (1984). *Peonies of Greece: a taxonomic and historical survey of the genus Paeonia in Greece*. Goulandris Natural History Museum.
- Ștefănescu, B. E., Călinoiu, L. F., Ranga, F., Fetea, F., Mocan, A., Vodnar, D. C., & Crișan, G. (2019). Phenolic compounds from five Ericaceae species leaves: Structure–antioxidant activity relationships. *Molecules*, 24(11), 2040.
- Stevenson, A. B., & Barszcz, E. S. (1997). Hexanal as an attractant for the carrot rust fly *Psila rosae* (Diptera: Psilidae) for monitoring adults in Ontario.
- Strømgaard, K., & Nakanishi, K. (2004). Chemistry and biology of terpene trilactones from *Ginkgo biloba*. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(13), 1640-1658.

- Strus, P., Sadowski, K., Ploch, W., Jazdzewska, A., Oknianska, P., Raniszewska, O., & Mlynarczuk-Bialy, I. (2025). The Effects of Podophyllotoxin Derivatives on Noncancerous Diseases: A Systematic Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 26(3), 958.
- Suleimen, E. M., Iskakova, Z. B., Ibataev, Z. A., Gorovoi, P. G., Dudkin, R. V., & Ross, S. A. (2016). Constituent composition and cytotoxic activity of essential oil from *Senecio argunensis*. *Chemistry of Natural Compounds*, 52(6), 1125-1126.
- Sun, B., Jiang, H., Wang, Z. N., Luo, H. Z., & Jia, A. Q. (2021). Phytochemical constituents of *Onosma bracteatum* Wall. *Phytochemistry Letters*, 45, 1-5.
- Sundararajan, R., & Koduru, R. (2014). *Cytisus scoparius*: A review of ethnomedical, phytochemical and pharmacological information. *Indo Am J Pharm Res*, 4, 2151-2169.
- Tahar, S., Hamdi, B., Flamini, G., Mehmet, Ö., Duru, M. E., Bruno, M., & Maggi, F. (2022). Chemical composition, antioxidant and anticholinesterase activity of the essential oil of algerian *Cachrys sicula* L. *Natural Product Research*, 36(16), 4094-4102.
- Taibi, K., Aït Abderrahim, L., Boussaid, M., Taibi, F., Achir, M., Souana, K., Benaïssa, T., Farhi, K. H., Naamani, F. Z., & Said, K. N. (2021). Unraveling the ethnopharmacological potential of medicinal plants used in Algerian traditional medicine for urinary diseases. *European Journal of Integrative Medicine*, 44, 101339.
- Talavera, S., & Castroviejo, S. (Eds.). (1999). *Flora Iberica: plantas vasculares de la Península Ibérica e Islas Baleares: Vol. VII (I) Leguminosae (partim)*. Editorial CSIC-CSIC Press.
- Taleghani, A., Emami, S. A., & Tayarani-Najaran, Z. (2020). *Artemisia*: a promising plant for the treatment of cancer. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 28(1), 115180.
- Tang, J. S., Jiang, C. Y., Liu, Y., Zhang, X. Y., Shao, H., & Zhang, C. (2019). Allelopathic potential of volatile organic compounds released by *Xanthium sibiricum* Patr. ex Widder. *Allelopath. J.*, 47, 233-242.
- Tao, N., Jia, L., & Zhou, H. (2014). Anti-fungal activity of *Citrus reticulata* Blanco essential oil against *Penicillium italicum* and *Penicillium digitatum*. *Food chemistry*, 153, 265-271.
- Tariku, Y., Hymete, A., Hailu, A., & Rohloff, J. (2011). In vitro evaluation of antileishmanial activity and toxicity of essential oils of *Artemisia absinthium* and *Echinops kebericho*. *Chemistry & biodiversity*, 8(4), 614-623.

- Tariq, A., Zeng, F., Graciano, C., Ullah, A., Sadia, S., Ahmed, Z., Murtaza, G., Ismoilov, K., & Zhang, Z. (2023). Regulation of metabolites by nutrients in plants. *Plant ionomics: sensing, signaling, and regulation*, 1-18.
- Tava, A., Esposti, S., Boracchia, M., & Viegi, L. (2010). Volatile constituents of *Centaurea paniculata* subsp. *carueliana* and *C. rupestris* sl (Asteraceae) from Mt. Ferrato (Tuscany, Italy). *Journal of Essential Oil Research*, 22(3), 223-227.
- Tavassoli, M., Shayeghi, M., Abai, M. R., Vatandoost, H., Khoobdel, M., Salari, M., ... & Rafi, F. (2011). Repellency effects of essential oils of myrtle (*Myrtus communis*), Marigold (*Calendula officinalis*) compared with DEET against *Anopheles stephensi* on human volunteers. *Iranian Journal of Arthropod-Borne Diseases*, 5(2), 10.
- Teixeira, B., Marques, A., Ramos, C., Neng, N. R., Nogueira, J. M., Saraiva, J. A., & Nunes, M. L. (2013). Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils. *Industrial crops and products*, 43, 587-595.
- Terblanche, F. C., & Kornelius, G. (2000). A literature survey of the antifungal activity of essential oil constituents.
- Tesauro, C., Simonsen, A. K., Andersen, M. B., Petersen, K. W., Kristoffersen, E. L., Algreen, L., Hansen, N.Y., Andersen, A. B., Jakobsen, A. K., Stougaard, M., Gromov, P., Knudsen, B. R., & Gromova, I. (2019). Topoisomerase I activity and sensitivity to camptothecin in breast cancer-derived cells: a comparative study. *BMC cancer*, 19(1), 1158.
- Tétényi, P. (2010). Opium poppy (*Papaver somniferum*): botany and horticulture. *Horticultural Reviews*. John Wiley & Sons, Ltd, 373-408.
- Teyeb, H., Houta, O., Douki, W., & NEFFATI, M. (2012). Composition chimique et activite antioxydante de l'huile essentielle d'*Astragalus gombo* collectée à partir de deux sites de la Tunisie. *J. Soc. Chim. Tunisie*, 14, 63-67.
- Teyeb, H., Zouari, S., Douki, W., Najjar, M. F., & Neffati, M. (2009, March). Essential oils of leaves, flowers and fruits of *Astragalus gombiformis* Pomel (Fabaceae). In *International Symposium on Medicinal and Aromatic Plants-SIPAM2009* 853 (pp. 263-268).
- Teyeb, H., Zouari, S., Douki, W., Najjar, M. F., & Neffati, M. (2011). Variation in volatiles of *Astragalus gombiformis* Pomel. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 66(1-2), 1-6.

- Thiery, D., Bluet, J. M., Pham-Delègue, M. H., Etiévant, P., & Masson, C. (1990). Sunflower aroma detection by the honeybee: study by coupling gas chromatography and electroantennography. *Journal of chemical ecology*, 16(3), 701-711.
- Tholl, D. (2015). Biosynthesis and biological functions of terpenoids in plants. *Biotechnology of isoprenoids*, 63-106.
- Tidjani, S., Okusa, P. N., Zellagui, A., Banuls, L. M. Y., Stévigny, C., Duez, P., & Rhouati, S. (2013). Analysis of pyrrolizidine alkaloids and evaluation of some biological activities of Algerian *Senecio delphinifolius* (Asteraceae). *Natural Product Communications*, 8(4), 1934578X1300800406.
- Tine, Y., Diop, A., Diatta, W., Desjobert, J. M., Boye, C. S. B., Costa, J., Wélé, A., & Paolini, J. (2017). Chemical diversity and antimicrobial activity of volatile compounds from *Zanthoxylum zanthoxyloides* Lam. according to compound classes, plant organs and Senegalese sample locations. *Chemistry & biodiversity*, 14(1), e1600125.
- Tlhapi, D., Ramaite, I., Anokwuru, C., van Ree, T., Madala, N., & Hoppe, H. (2024). Effects of seasonal variation on phytochemicals contributing to the antimalarial and antitrypanosomal activities of *Breonadia salicina* using a metabolomic approach. *Heliyon*, 10(2).
- Tlili, N., Khaldi, A., Triki, S., & Munné-Bosch, S. (2010). Phenolic compounds and vitamin antioxidants of caper (*Capparis spinosa*). *Plant foods for human nutrition*, 65(3), 260-265.
- Todorova, M., & Trendafilova, A. (2014). *Sideritis scardica* Griseb., an endemic species of Balkan peninsula: Traditional uses, cultivation, chemical composition, biological activity. *Journal of ethnopharmacology*, 152(2), 256-265.
- Tomás-Barberán, F. A., Rejdali, M., Harborne, J. B., & Heywood, V. H. (1988). External and vacuolar flavonoids from Ibero-North African *Sideritis* species. A chemosystematic approach. *Phytochemistry*, 27(1), 165-170.
- Tominaga, T., & Dubourdieu, D. (1997). Identification of 4-mercapto-4-methylpentan-2-one from the box tree (*Buxus sempervirens* L.) and broom (*Sarothamnus scoparius* (L.) Koch). *Flavour and fragrance journal*, 12(6), 373-376.
- Tongnuanchan, P., & Benjakul, S. (2014). Essential oils: extraction, bioactivities, and their uses for food preservation. *Journal of food science*, 79(7), R1231-R1249.
- Topcu, G., Gören, A. C., KILIÇ, T., YILDIZ, Y. K., & Tümen, G. (2002). Diterpenes from *Sideritis sipylea* and *S. dichotoma*. *Turkish Journal of Chemistry*, 26(2), 189-194.

- Topçu, G., Gören, A. C., Yıldız, Y. K., & Tümen, G. (1999). Ent-Kaurene diterpenes from *Sideritis athoa*. *Natural Product Letters*, 14(2), 123-129.
- Topçu, G., Gören, A., Kılıç, T., Kemal Yıldız, Y., & Tümen, G. (2002). Diterpenes from *Sideritis trojana*. *Natural product letters*, 16(1), 33-37.
- Torres, P., Avila, J. G., de Vivar, A. R., García, A. M., Marín, J. C., Aranda, E., & Céspedes, C. L. (2003). Antioxidant and insect growth regulatory activities of stilbenes and extracts from *Yucca periculosa*. *Phytochemistry*, 64(2), 463-473.
- Tosun, G., Kahriman, N., Albay, C., Karaoğlu, Ş. A., & Yaylı, N. (2011). Antimicrobial activity and volatile constituents of the flower, leaf, and stem of *Paeonia daurica* grown in Turkey. *Turkish Journal of Chemistry*, 35(1), 145-153.
- Tosun, G., Yaylı, B., Arslan, T., Yaşar, A., Karaoğlu, Ş. A., & Yaylı, N. (2012). Comparative essential oil analysis of *Calendula arvensis* L. extracted by hydrodistillation and microwave distillation and antimicrobial activities.
- Touati, N., Saidani, K., Boudries, H., Hammiche, H., Ouazene, N., & Bedjou, F. (2018). Antibacterial activity of phenolic compounds of *Pulicaria odora*, wild plant in northern Algeria. *International Food Research Journal*, 25(5), 2021-2030.
- Touil, S., & Benrebiha, F. Z. (2014). Composition chimique et activite antimicrobienne des huiles essentielles d'*Artemisia herba-alba* Asso et *Artemisia campestris* L. de la region aride De Djelfa, *Agrobiologia* 4(1), 40–45.
- Tran, T. M., Atanasova, V., Tardif, C., & Richard-Forget, F. (2023). Stilbenoids as promising natural product-based solutions in a race against mycotoxigenic fungi: a comprehensive review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 71(13), 5075-5092.
- Troia, A. (2012). Insular endemism in the Mediterranean vascular flora: the case of the Aeolian Islands (Sicily, Italy). *Biodiversity Journal*, 3(4), 369-374.
- Trombetta, D., Occhiuto, F., Perri, D., Puglia, C., Santagati, N. A., Pasquale, A. D., ... & Bonina, F. (2005). Antiallergic and antihistaminic effect of two extracts of *Capparis spinosa* L. flowering buds. *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, 19(1), 29-33.
- Tsafantakis, N., Zelianeos, K., Termentzi, A., Vontzalidou, A., Aligiannis, N., & Fokialakis, N. (2019). Triterpenes from *Echinops spinosissimus* Turra subsp. *spinosissimus*. *Phytochemistry Letters*, 30, 273-277.

- Tutin, T. G., Heywood, V. H., Burges, N. A., Moore, D. M., Valentine, D. H., Walters, S. M., Webb, D.A. 1976. *Flora Europaea*, Cambridge University Press, London, Vol 4, p. 213.
- Tutin, T. G., Heywood, V. H., Burges, N. A., Moore, D. M., Valentine, D. H., Walters, S. M., Webb, D. A. 1976. *Flora Europaea*. Cambridge, UK: Cambridge University Press; Vol. 4; p. 137.
- Tutin, T. G., Heywood, V. H., Burges, N. A., Mooze, D. M., Valeutine. D. H., Walters, S. M., Webb, D. A. 1972. In *Flora Europea*; Cambridge Univ. Press: Cambridge; Vol 2, pp. 108-124.
- Tutin, T. G., Heywood, V. H., Burges, N.A., Moore, D. M., Valentine D. H., Walters S. M., Webb D. A. 1976. *Flora Europaea*. Vol. 4. Cambridge (UK): Cambridge University Press; p. 206.
- Tuttolomondo, T., Licata, M., Leto, C., Savo, V., Bonsangue, G., Gargano, M. L., ... & La Bella, S. (2014). Ethnobotanical investigation on wild medicinal plants in the Monti Sicani Regional Park (Sicily, Italy). *Journal of ethnopharmacology*, 153(3), 568-586.
- Üçüncü, O., Yaylı, N., Yaşar, A., Terzioğlu, S., & Yaylı, N. (2008). Chemical composition of the essential oils from flower, leaf, and stem of *Senecio trapezuntinus* Boiss. grown in Turkey. *Natural Product Communications*, 3(6), 1934578X0800300620.
- Ullah, R., Ibrar, M., Shah, S., & Hameed, I. (2012). Phytotoxic, cytotoxic and insecticidal activities of *Calendula arvensis* L. *J. Biotechnol. Pharm. Res*, 3(6), 104-111.
- Unlu, M., Ergene, E., Unlu, G. V., Zeytinoglu, H. S., & Vural, N. (2010). Composition, antimicrobial activity and in vitro cytotoxicity of essential oil from *Cinnamomum zeylanicum* Blume (Lauraceae). *Food and chemical toxicology*, 48(11), 3274-3280.
- Vaglica, A., Maggio, A., Badalamenti, N., Bruno, M., Lauricella, M., & D'Anneo, A. (2023). *Seseli bocconeii* Guss. and *S. tortuosum* subsp. *maritimum* Guss. essential oils inhibit colon cancer cell viability. *Fitoterapia*, 170, 105672.
- Vahid, H., Rakhshandeh, H., & Ghorbani, A. (2017). Antidiabetic properties of *Capparis spinosa* L. and its components. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 92, 293-302.
- Van Dooren, B., Bos, R., & Tattje, D. H. E. (1981). Composition of essential oils of some *Senecio* species. *Planta medica*, 42(08), 385-389.
- Varghese, R., Gothandam, K. M., Buot Jr, I. E., Chandrasekaran, R., & Ramamoorthy, S. (2023). Extinction of Medicinal Plants in Anthropocene Epoch: Special Reference to *Rauwolfia serpentina*. In *Plant Diversity in Biocultural Landscapes* (pp. 59-94). Singapore: Springer Nature Singapore.

- Varona, S., Rojo, S. R., Martín, Á., Cocero, M. J., Serra, A. T., Crespo, T., & Duarte, C. M. (2013). Antimicrobial activity of lavandin essential oil formulations against three pathogenic food-borne bacteria. *Industrial Crops and Products*, 42, 243-250.
- Vaughn, S. F. (1995). Phytotoxic and antimicrobial activity of 5, 7-dihydroxychromone from peanut shells. *Journal of chemical ecology*, 21(2), 107-115.
- Vazirian, M., Vosughian, E., Pirali-Hamedani, M., Khodaei, M., & Lamardi, S. N. S. (2018). Essential oil composition and radical scavenging activity of *Paeonia daurica* Subsp. *macrophylla* root. *Traditional and Integrative Medicine*, 11-17.
- Veitch, N. C. (2013). Isoflavonoids of the leguminosae. *Natural product reports*, 30(7), 988-1027.
- Velasquez, W. S., Cabanillas, F., Salvador, P., McLaughlin, P., Fridrik, M., Tucker, S., Jagannath, S., Hagemester, F. B., Redman, J. R., & Swan, F. (1988). Effective salvage therapy for lymphoma with cisplatin in combination with high-dose Ara-C and dexamethasone (DHAP).
- Veličković, V., Đurović, S., Radojković, M., Cvetanović, A., Švarc-Gajić, J., Vujić, J., ... & Mašković, P. Z. (2017). Application of conventional and non-conventional extraction approaches for extraction of *Erica carnea* L.: Chemical profile and biological activity of obtained extracts. *The Journal of Supercritical Fluids*, 128, 331-337.
- Venditti, A., Frezza, C., Foddai, S., Serafini, M., & Bianco, A. (2016). A rare bis-rhamnopyranosyl-aromadendrin derivative and other flavonoids from the flowers of *Genista cilentina* Vals. *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 3921–3926.
- Verma, R. S., Padalia, R. C., Chauhan, A., Yadav, A., & Chanotiya, C. S. (2015). Essential oil composition of Himalayan peony (*Paeonia emodi* Royle). *Journal of Essential Oil Research*, 27(6), 477-480.
- Vian, M. A., Fernandez, X., Visinoni, F., & Chemat, F. (2008). Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils. *Journal of chromatography a*, 1190(1-2), 14-17.
- Vian, M. A., Fernandez, X., Visinoni, F., & Chemat, F. (2008). Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils. *Journal of chromatography a*, 1190(1-2), 14-17.
- Viegi, L., Boracchia, M., Cecotti, R., & Tava, A. (2010). Volatile components of two endemic species from the Apuan Alps (Tuscany, Italy), *Centaurea arachnoidea* and *C. montis-borlae* (Asteraceae). *Natural Product Communications*, 5(8), 1934578X1000500829.
- Viegi, L., Vangelisti, R., Cecotti, R., & Tava, A. 2014. Essential oil composition of some *Centaurea* SP. (Asteraceae) from different Italian islands. *Atti Soc Sci. Tosc Nat Mat Ser B*. 121:93–100.

- Vij, I., & Pathania, A. (2023). An overview-advances in chromatographic techniques in phytochemistry. In E3S Web of Conferences (Vol. 391, p. 01038). EDP Sciences.
- Viladomat, F., & Bastida, J. (2015). General overview of plant secondary metabolism. *Plant Biology and Biotechnology: Volume I: Plant Diversity, Organization, Function and Improvement*, 539-568.
- Vincken, J.-P., Heng, L., de Groot, A., & Gruppen, H. (2007). Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom. *Phytochemistry*, 68(3), 275–297.
- Viuda-Martos, M., Ruiz-Navajas, Y., Fernández-López, J., & Pérez-Álvarez, J. (2008). Antifungal activity of lemon (*Citrus limon* L.), mandarin (*Citrus reticulata* L.), grapefruit (*Citrus paradisi* L.) and orange (*Citrus sinensis* L.) essential oils. *Food control*, 19(12), 1130-1138.
- Vorburger, C., & Perlman, S. J. (2018). The role of defensive symbionts in host–parasite coevolution. *Biological Reviews*, 93(4), 1747-1764.
- Walters, D. (2011). *Plant defense: warding off attack by pathogens, herbivores and parasitic plants*. John Wiley & Sons.
- Wang, W. M. (2004). On the origin and development of *Artemisia* (Asteraceae) in the geological past. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 145(3), 331-336.
- Waris, M., Kocak, E., Gonulalan, E. M., Demirezer, L. O., Kır, S., & Nemutlu, E. (2022). Metabolomics analysis insight into medicinal plant science. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 157, 116795.
- Weaver, B. A. (2014). How Taxol/paclitaxel kills cancer cells. *Molecular biology of the cell*, 25(18), 2677-2681.
- Webber, H. J. (1967). History and development of the citrus industry. *The citrus industry*, 1-37.
- Wei, J. N., & Kang, L. (2006). Electrophysiological and behavioral responses of a parasitic wasp to plant volatiles induced by two leaf miner species. *Chemical Senses*, 31(5), 467-477.
- Wei, J., & Kang, L. (2011). Roles of (Z)-3-hexenol in plant-insect interactions. *Plant signaling & behavior*, 6(3), 369-371.
- Wei, J., Wang, L., Zhu, J., Zhang, S., Nandi, O. I., & Kang, L. (2007). Plants attract parasitic wasps to defend themselves against insect pests by releasing hexenol. *PLOS one*, 2(9), e852.

- Weitzel, C., Rønsted, N., Spalik, K., & Simonsen, H. T. (2014). Resurrecting deadly carrots: towards a revision of *Thapsia* (Apiaceae) based on phylogenetic analysis of nrITS sequences and chemical profiles. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 174(4), 620-636.
- Weng, J. K., & Chapple, C. (2010). The origin and evolution of lignin biosynthesis. *New Phytologist*, 187(2), 273-285.
- Werner, C., Fasbender, L., Romek, K. M., Yáñez-Serrano, A. M., & Kreuzwieser, J. (2020). Heat waves change plant carbon allocation among primary and secondary metabolism altering CO₂ assimilation, respiration, and VOC emissions. *Frontiers in Plant Science*, 11, 1242.
- Weyerstahl, P., Marschall, H., Wahlburg, H. C., Christiansen, C., Rustaiyan, A., & Mirdjalili, F. (1999). Constituents of the essential oil of *Pulicaria gnaphalodes* (Vent.) Boiss. from Iran. *Flavour and Fragrance Journal*, 14(2), 121-130.
- Wickens, G. E. (1998). *Ecophysiology of economic plants in arid and semi-arid lands*. Springer Science & Business Media.
- Willcox, M. (2009). *Artemisia* species: from traditional medicines to modern antimalarials—and back again. *The Journal of Alternative and Complementary Medicine*, 15(2), 101-109.
- Williams III, L., Rodriguez-Saona, C., Castle, S. C., & Zhu, S. (2008). EAG-active herbivore-induced plant volatiles modify behavioral responses and host attack by an egg parasitoid. *Journal of Chemical Ecology*, 34(9), 1190-1201.
- Williams, C. A., Harborne, J. B., Greenham, J. R., Grayer, R. J., Kite, G. C., & Eagles, J. (2003). Variations in lipophilic and vacuolar flavonoids among European *Pulicaria* species. *Phytochemistry*, 64(1), 275-283.
- Williams, D. E. (1949). A rapid manometric method for the determination of carbonate in soils.
- Williams, O. J., Raghavan, G. V., Orsat, V., & Dai, J. (2004). Microwave-assisted extraction of capsaicinoids from capsicum fruit. *Journal of Food Biochemistry*, 28(2), 113-122.
- Williams, P. A. 1983. Aspects of the ecology of Broom (*Cytisus scoparius*) in Canterbury. New Zealand” *J Bot.* 21(3):237–247.
- Wink, M. (2003). Evolution of secondary metabolites from an ecological and molecular phylogenetic perspective. *Phytochemistry*, 64(1), 3-19.
- Wu, G. A., Prochnik, S., Jenkins, J., Salse, J., Hellsten, U., Murat, F., ... & Rokhsar, D. (2014). Sequencing of diverse mandarin, pummelo and orange genomes reveals complex history of admixture during citrus domestication. *Nature biotechnology*, 32(7), 656-662.

- Wu, H., Guo, J., Chen, S., Liu, X., Zhou, Y., Zhang, X., & Xu, X. (2013). Recent developments in qualitative and quantitative analysis of phytochemical constituents and their metabolites using liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 72, 267-291.
- Wu, Y., Li, S., Zhang, Z., Sauriol, F., Shi, Q., & Yang, J. (2017). New Thiophene Acetylene from *Echinops spinosissimus* subsp. *spinosus*. *Chemistry of Natural Compounds*, 53(5), 933-934.
- Xia, C., & Tong, X. (2018). Moschamine-related indole alkaloids. *The alkaloids: Chemistry and Biology*, 79, 139-189.
- Xiao, J., Capanoglu, E., Jassbi, A. R., & Miron, A. (2016). Advance on the flavonoid C-glycosides and health benefits. *Critical reviews in food science and nutrition*, 56(sup1), S29-S45.
- Yahyaoui, A., Khedher, O., Rigane, G., Salem, R. B., & Moussaoui, Y. (2018). Chemical analysis of essential oil from *Echinops spinosus* L. roots: Antimicrobial and antioxidant activities. *Rev. Roum. Chim*, 63(3), 199-204.
- Yaici, K., Dahamna, S., Moualek, I., Habold, D., & Houali, K. (2021). Évaluation de la teneur des composés phénoliques, des propriétés antioxydantes et antimicrobiennes de l'espèce *Erica arborea* L.(Ericaceae) dans la médecine traditionnelle du Tell sétifien dans l'Est Algérien. *Phytothérapie*, 19(4), 226-234.
- Yang, P., Jia, M., & Zhu, L. (2021). Acaricidal activity of the essential oil from *Senecio cannabifolius* and its constituents eucalyptol and camphor on engorged females and larvae of *Rhipicephalus microplus* (Acari: Ixodidae). *Experimental and Applied Acarology*, 83(3), 411-426.
- Yang, T., Wang, C., Liu, H., Chou, G., Cheng, X., & Wang, Z. (2010). A new antioxidant compound from *Capparis spinosa*. *Pharmaceutical biology*, 48(5), 589-594.
- Yang, Y., Zhao, L., Wang, Y. F., Chang, M. L., Huo, C. H., Gu, Y. C., ... & Kiyota, H. (2011). Chemical and pharmacological research on plants from the genus *Senecio*. *Chemistry and Biodiversity*, 8(1), 13-72.
- Yaylı, N., Yaşar, A., Yaylı, N., Albay, M., & Coşkunçelebi, K. (2008). Essential oil analysis and antimicrobial activity of *Paeonia mascula* from Turkey. *Natural Product Communications*, 3(6), 1934578X0800300624.
- Yi, W., Jianzhong, H., Xue, H., Liqiang, Y., Weiqiong, Y., Qianlong, Z., & Zhaolin, L. (2020). Comparison in essential oil components of different varieties at varied altitudes of *Paeonia rockii*. *Journal of Beijing Forestry University*, 42(8), 150-160.
- Yin, W., Duan, W., Liu, P., Deng, R., Ren, Y., & Zhao, S. (2012). GC-MS analysis of essential oil of *Paeonia suffruticosa* Andrews from ZhaoFen and RouFurong flowers in China. *Natural Science*, 4(8), 552-554.

- Yonekura-Sakakibara, K., & Saito, K. (2009). Functional genomics for plant natural product biosynthesis. *Natural product reports*, 26(11), 1466-1487.
- Yoon, A. S. (2009). Extraction and formulation development of *Derris elliptica* for insect pest control (Doctoral dissertation, Prince of Songkla University).
- Yoshikawa, M., Murakami, T., Kishi, A., Kageura, T., & Matsuda, H. (2001). Medicinal flowers. III. Marigold.(1): hypoglycemic, gastric emptying inhibitory, and gastroprotective principles and new oleanane-type triterpene oligoglycosides, calendasaponins A, B, C, and D, from Egyptian *Calendula officinalis*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 49(7), 863-870.
- Yousuf, M. A., Bashir, A., Veres, K., Dobos, Á., Nagy, G., Máthé, I., & Blunden, G. (2001). Essential oil of *Pulicaria glutinosa* Jaub. from the United Arab Emirates. *Journal of Essential Oil Research*, 13(6), 454-455.
- Yüksel, A. K., Dikici, E., Yüksel, M., Işık, M., Tozoğlu, F., & Köksal, E. (2021). Phytochemicals analysis and some bioactive properties of *Erica manipuliiflora* Salisb.(EMS); antibacterial, antiradical and anti-lipid peroxidation. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research: IJPR*, 20(4), 422.
- Zaia, R., Pasta, S., Di Rita, F., Laudicina, V. A., Cascio, P. L., Magri, D., ... & Guarino, R. (2020). Staying alive on an active volcano: 80 years population dynamics of *Cytisus aeolicus* (Fabaceae) from Stromboli (Aeolian Islands, Italy). *Ecological Processes*, 9(1), 64.
- Zarre-Mobarakeh, S. (2000). Systematic revision of *Astragalus* sect. *Adiaspastus*, sect. *Macrophyllum* and sect. *Pterophorus* (Fabaceae). *Englera*, 3-219.
- Zarre, S., & Azani, N. (2013). Perspectives in taxonomy and phylogeny of the genus *Astragalus* (Fabaceae): a review. *Progress in biological sciences*, 3(1), 1-6.
- Zdero, C., Bohlmann, F., & Rizk, A. M. (1988). Sesquiterpene lactones from *Pulicaria sicula*. *Phytochemistry*, 27(4), 1206-1208.
- Zellagui, A., Tijani, S., Gherraf, N., & Rhouati, S. (2012). Phytochemical screening and evaluation of antibacterial activity of alkaloids extract of *Senecio delphinifolius* Vahl.
- Zengin, G., Cvetanović, A., Gašić, U., Stupar, A., Bulut, G., Senkardes, I., ... & Mahomoodally, M. F. (2019). Chemical composition and bio-functional perspectives of *Erica arborea* L. extracts obtained by different extraction techniques: Innovative insights. *Industrial Crops and Products*, 142, 111843.
- Zhang, H., & Ma, Z. F. (2018). Phytochemical and pharmacological properties of *Capparis spinosa* as a medicinal plant. *Nutrients*, 10(2), 116.

- Zhang, S., Tang, J., Li, Y., Li, D., Chen, G., Chen, L., Yang, Z., & He, N. (2022). The silkworm gustatory receptor BmGr63 is dedicated to the detection of isoquercetin in mulberry. *Proceedings of the Royal Society B*, 289(1985), 20221427.
- Zhang, Z., Pang, X., Xu, D., Ji, Z., & Jiang, Y. (2005). Role of peroxidase in anthocyanin degradation in litchi fruit pericarp. *Food Chemistry*, 90(1-2), 47-52.
- Zhao, M. P., Liu, Q. Z., Liu, Q., & Liu, Z. L. (2017). Identification of larvicidal constituents of the essential oil of *Echinops grijsii* roots against the three species of mosquitoes. *Molecules*, 22(2), 205.
- Zhong-Mei, H., Xiang-Ying, M., Yong-Li, B., Yin, W., Hong-Yan, Z., & Yu-Xin, L. (2007). Antivirus effect of volatile oil from *Senecio cannabifolius* Less. and its constituents analysis. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 35(10), 1513.
- Zhou, H., Jian, R., Kang, J., Huang, X., Li, Y., Zhuang, C., ... & Wu, X. (2010). Anti-inflammatory effects of caper (*Capparis spinosa* L.) fruit aqueous extract and the isolation of main phytochemicals. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(24), 12717-12721.
- Zhou, X., Zhou, X., Wang, C., & Zhou, H. (2023). Environmental and human health impacts of volatile organic compounds: A perspective review. *Chemosphere*, 313, 137489.
- Zhu, H., Qu, Y., Yuan, K., You, Y., Ren, B., Wester, P., & Rusman, Q. (2025). Temporal variation in floral scent emission of a woody plant and flower visiting behaviour of male and female flies. *Oikos*, 2025(5), e10727.
- Zielińska-Blajet, M., & Feder-Kubis, J. (2020). Monoterpenes and their derivatives—Recent development in biological and medical applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(19), 7078.
- Zitouni-Nourine, S. H., Belyagoubi-Benhammou, N., El-Houaria Zitouni-Haouar, F., Douahi, O., Chenafi, F., Fetati, H., ... & Toumi, H. (2022). *Echinops spinosissimus* turra root methanolic extract: Characterization of the bioactive components and relative wound healing, antimicrobial and antioxidant properties. *Plants*, 11(24), 3440.
- Zohary, M. 1960. The species of *Capparis* in the Mediterranean and the near eastern. *Bulletin of the Research Council of Israel* 1960 No.2 pp. 49-64.
- Zorzi, G., Gambini, S., Negri, S., Guzzo, F., & Commisso, M. (2023). Untargeted metabolomics analysis of the orchid species *oncidium sotoanum* reveals the presence of rare bioactive C-diglycosylated chrysin derivatives. *Plants*, 12(3), 655.
- Zuo, W., Ma, M., Ma, Z., Gao, R., Guo, Y., Jiang, W., ... & Tian, L. (2012). Study of photosynthetic physiological characteristics of desert plant *Capparis spinosa* L. *J. Shihezi Univ*, 3(006).

7. PUBBLICAZIONI

- **Sgadari, F.**, Porrello, A., Schicchi, R., & Bruno, M. (2025). The chemical composition of the aerial parts essential oil of a Sicilian endemic *Astragalus nebrodensis* (Guss.) Strobl. *Natural Product Research*, 1–6.
- Badalamenti, N., **Sgadari, F.**, Schicchi, R., Crisafulli, A., Vaglica, A., Bruno, M., ... & Bramucci, M. (2025). Evaluation of cytotoxic effects of capillene and 2, 4-pentadiynylbenzene isolated from *Artemisia campestris* subsp. *variabilis* (ten.) Greuter essential oil and identified by NMR studies. *Fitoterapia*, 106598.
- Savoca, D., **Sgadari, F.**, Porrello, A., Vaglica, A., Crisafulli, A., Schicchi, R., & Bruno, M. (2025). The volatile profile of the Sicilian *Centaurea tauromenitana* Guss. (= *Colymbada tauromenitana* (Guss.) Holub) and its comparison with other *Colymbada* species. *Journal of Essential Oil Research*, 37(3–4), 262–274.
- **Sgadari, F.**, Porrello, A., Crisafulli, A., Badalamenti, N., Schicchi, R., & Bruno, M. (2025). The Sicilian (Italy) accession of *Echinops spinosissimus* Turra subsp. *spinosissimus*: the essential oil chemical composition of its aerial parts. *Natural Product Research*, 1–6.
- Geraci, A., Postiglione, A., **Sgadari, F.**, Schicchi, R., Badalamenti, N., Bruno, M., Basile, A., Dentato, M., & Maresca, V. (2024). Essential Oils Obtained from Sicilian *Citrus reticulata* Blanco By-Products: Antibacterial and Allelopathic Activity. *Plants*, 13(24), 3527.
- **Sgadari, F.**, Vaglica, A., Porrello, A., Crisafulli, A., Schicchi, R., & Bruno, M. (2024). *Cachrys pungen* Jan ex Guss.: the essential oil chemical composition of the accession growing wild in Sicily (Italy). *Natural Product Research*, 1–6.
- **Sgadari, F.**, Vaglica, A., Porrello, A., Crisafulli, A., Schicchi, R., & Bruno, M. (2024). The chemical composition of the essential oil of *Calendula suffruticosa* subsp. *fulgida* (Raf.) Guadagno aerial parts growing wild in Sicily (Italy). *Natural Product Research*, 39(15), 4507–4512.

- **Sgadari, F.**, Vaglica, A., Porrello, A., Crisafulli, A., Schicchi, R., & Bruno, M. (2024). Screening of the essential oil of *Thapsia garganica* subsp. *messanensis* (Guss.) Brullo & al., an endemic plant of Sicily (Italy). *Natural Product Research*, 39(14), 4182–4187.

- **Sgadari, F.**, Vaglica, A., Porrello, A., Savoca, D., Schicchi, R., & Bruno, M. (2024). *Paeonia mascula* subsp. *russoi* (biv.) Cullen & Heywood: the chemical composition of the aerial parts essential oils of two different populations collected in Sicily (Italy). *Natural Product Research*, 39(15), 4401–4408.

- **Sgadari, F.**, Vaglica, A., Porrello, A., Geraci, A., Schicchi, R., & Bruno, M. (2024). The chemical composition of the aerial parts essential oils of *Centaurea erycina* (Asteraceae), an endemic species of Sicily (Italy). *Natural Product Research*, 39(9), 2598–2602.

- **Sgadari, F.**, Vaglica, A., Porrello, A., Crisafulli, A., Schicchi, R., & Bruno, M. (2023). The chemical composition of the aerial parts essential oil of *Pulicaria odora* (L.) Rchb. growing in Sicily (Italy). *Natural Product Research*, 39(7), 2029–2035.

- **Sgadari, F.**, Vaglica, A., Porrello, A., Schicchi, R., & Bruno, M. (2023). Chemical composition of the essential oils of three taxa of *Cytisus* growing wild in Sicily, Italy. *Natural Product Research*, 39(3), 506–513.

- Badalamenti, N., Merra, R., Schicchi, R., Geraci, A., **Sgadari, F.**, & Bruno, M. (2023). The chemical composition of the aerial parts essential oil of *Jacobaea delphiniifolia* (Asteraceae) growing in Sicily (Italy). *Natural Product Research*, 38(17), 3075–3079.

- **Sgadari, F.**, Cerulli, A., Schicchi, R., Badalamenti, N., Bruno, M., & Piacente, S. (2023). Sicilian Populations of *Capparis spinosa* L. and *Capparis orientalis* Duhamel as Source of the Bioactive Flavonol Quercetin. *Plants*, 12(1), 197.