

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS

**Departamento de Biología Vegetal I
(Botánica)**



**CONTRIBUCIÓN AL CONOCIMIENTO DE LOS ACEITES
ESENCIALES DEL GÉNERO “ERYNGIUM” L, EN LA
PENÍNSULA IBÉRICA**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Jesús Palá Paúl

Bajo la dirección de los doctores

M^a José Pérez Alonso
Arturo Velasco Negueruela

Madrid, 2002

ISBN: 84-669-1710-1

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE BIOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE BIOLOGÍA VEGETAL I (BOTÁNICA)



**CONTRIBUCIÓN AL CONOCIMIENTO DE LOS ACEITES ESENCIALES
DEL GÉNERO *Eryngium* L., EN LA PENÍNSULA IBÉRICA**

TESIS DOCTORAL

JESÚS PALÁ PAÚL

MADRID, 2002

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE BIOLOGÍA
DEPARTAMENTO BIOLOGÍA VEGETAL I (BOTÁNICA)



**CONTRIBUCIÓN AL CONOCIMIENTO DE LOS ACEITES ESENCIALES
DEL GÉNERO *Eryngium* L., EN LA PENÍNSULA IBÉRICA**

TESIS DOCTORAL

Memoria que para optar al grado de Doctor en Biología presenta:

JESÚS PALÁ PAÚL

Trabajo realizado bajo la dirección de:

Dra. M^a José Pérez Alonso

Dr. Arturo Velasco Negueruela

*Largo y tortuoso ha sido el camino,
los tragos amargos endulzados por la
alegría de vivir.*

*Amigos con los que conversar, compartir
y reír,*

*“Si algún día naufragas en la mar,
tendrás un puerto en mí donde
reposar.”*

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que han contribuido directa o indirectamente al desarrollo de la presente Tesis Doctoral:

En primer lugar, a los directores de este trabajo, la Dra. M^a José Pérez Alonso, por haberme inculcado y enseñado todo lo que sé sobre aceites esenciales, por su confianza, su amistad y ser como es en los momentos malos y en los buenos.

Al Dr. Arturo Velasco Negueruela, por ser el mejor C.P. que conozco, aunque deba reconocer que me lo ha contagiado, por sus enseñanzas durante estos años, su confianza y apoyo en todo momento.

Al Dr. Ángel Ramos, director del Departamento durante la mayor parte del desarrollo de esta tesis, por haberme permitido utilizar las instalaciones del mismo y por haberme dado el privilegio de conocer el maravilloso mundo de la docencia universitaria.

Al Dr. Carlos Vicente Córdoba, por hacer de momentos sencillos historias para el recuerdo, por su forma de decir y contar las cosas y su apoyo en el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. M^a Eugenia Ron, por su inestimable ayuda, sus consejos, por animarme en los momentos buenos, pero sobre todo en los malos y por las incalculables horas de dedicación para que este trabajo llegase a buen puerto. Muchas gracias.

Al Dr. Jesús Sanz Perucha, por su inestimable colaboración en la espectrometría de masas y sus consejos.

Al Dr. Joseph J. Brophy, por su ayuda en la identificación de algunos compuestos, la realización de la espectrometría de masas de alguna de las muestras analizadas y su confianza desde el primer momento.

A la Dra. M^a Estrella Legaz, por su confianza, consejos, apoyo y, todos los momentos que hemos compartido.

Al Dr. José M^a Hernández (Chema), por su apoyo logístico incondicional, su forma de ser y su disponibilidad en todo momento.

A los Doctores Adolfo Ávalos y Elena Pérez Urría (Los Ávalo), por enseñarme a mirar más allá y ser un ejemplo de saber estar.

A mis amigos incondicionales de siempre: Pablo Ramos, Isidoro Palomo, Miguel Oribe, Patricia Díaz, Elvira Arza, Eva Sánchez, Lucía Marco, Eva Mena (Gorgorito), Julián, Silvia Casas, Inés, Begoña Huetos, Reyes Huetos y Félix por soportarme tal y como soy.

También a aquellos de nueva adquisición y que han hecho que mis estancias fuera de España sean realmente una aventura: Kaska, Raffaella, Paola, Mariann, Roza, Jaya, Ana María, M^a José, Paquita, M^a Jesús, e Inés.

A las vecinas de la quinta, Ana, María, Yolanda y Raquel por hacer de los mediodías algo realmente alegre, con subidas de temperatura e incluso de color.

A Blanca Fontaniella (Fresnedilla), por su amistad, su confianza, sinceridad y apoyo en los buenos, pero sobre todo en los malos momentos. Gracias por estar ahí siempre que te necesito.

A mis compañeros del Colegio Santa María Micaela, en especial a M^a Teresa Ballesteros Segura (la guapa), por abrirme las puertas a la enseñanza secundaria, y a Sor Mercedes por darme la posibilidad de hacerlo realidad.

A los alumnos (de la facultad y mis "delincuentes juveniles") por enseñarme con lo bueno y lo malo, cada día más. Sin vosotros a ese lado, no habría nadie en éste...

A los compañeros del departamento y del laboratorio, por los buenos ratos y las tertulias improvisadas de pasillo: David, Fernando, Guillermo, José, Raúl, Mohamed, Adriana, Gisela, María Cervera, Silvia, María, Rita y Ana.

Muy especialmente a mi familia, a mis padres por sus esfuerzos y sacrificios en todo momento y por ser como son. A mi hermano Roberto, por sus bromas, sus enfados, sus consejos y por su forma de ser.

A todos aquellos que sin estar mencionados en estas líneas están en mi corazón y han contribuido en mayor o menor medida a que yo sea hoy tal y como soy.

MUCHAS GRACIAS A TODOS POR TODO.



Lámina de *Eryngium campestre* L., realizada por Daniel Martínez Bou.
(<http://www.botanical-online.com>)

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
I. INTRODUCCIÓN	21
I.1.- Los aceites esenciales	21
I.1.1.- Reseña histórica	21
I.1.2.- Clasificación y tipos	28
I.2.- El género <i>Eryngium</i>	38
I.2.1.- Encuadre taxonómico	38
I.2.1.1.- Características del género <i>Eryngium</i>	41
I.2.2.- Estudios previos	51
I.2.3.- Aceites esenciales	62
II. OBJETIVOS	69
III. MATERIAL Y MÉTODOS	73
III.1.- Material biológico	73
III.2.- Material de laboratorio	77
III.2.1.- Técnicas de extracción y análisis de aceites esenciales	77
III.2.1.1.- Destilación en corriente de vapor	78
III.2.3.- Técnicas analíticas	80
III.2.3.1.- Cromatografía de gases (CG)	80
III.2.3.2.- CG-Espectrometría de masas (CG-EM)	83
IV. RESULTADOS	89
IV.1.- <i>Eryngium aquifolium</i> Cav.	91
IV.2.- <i>Eryngium bourgatii</i> Gouan	97
IV.3.- <i>Eryngium campestre</i> L.	104
IV.4.- <i>Eryngium corniculatum</i> Lam.	111
IV.5.- <i>Eryngium dilatatum</i> Lam.	116
IV.6.- <i>Eryngium galioides</i> Lam.	121
IV.7.- <i>Eryngium glaciale</i> Boiss.	126
IV.8.- <i>Eryngium maritimum</i> L.	130
IV.9.- <i>Eryngium tenue</i> Lam.	135

IV.10.- <i>Eryngium tricuspdatum</i> L.	141
IV 11.- Resultados generales	144
IV 11.1- Inflorescencias	144
IV 11.2- Tallos y hojas	149
IV 11.3.- Raíces	154
V. DISCUSIÓN	161
V.1.- <i>Eryngium aquifolium</i> Cav.	161
V.2.- <i>Eryngium bourgatii</i> Gouan	165
V.3.- <i>Eryngium campestre</i> L.	168
V.4.- <i>Eryngium corniculatum</i> Lam.	172
V.5.- <i>Eryngium dilatatum</i> Lam.	175
V.6.- <i>Eryngium galioides</i> Lam.	179
V.7.- <i>Eryngium glaciale</i> Boiss.	181
V.8.- <i>Eryngium maritimum</i> L.	185
V.9.- <i>Eryngium tenue</i> Lam.	189
V.10.- <i>Eryngium tricuspdatum</i> L.	190
V 11.- Discusión general	191
V 11.1- Inflorescencias	191
V 11.2- Tallos y hojas	193
V 11.3.- Raíces	194
V.12. Comparación con otras especies no peninsulares	195
VI. CONCLUSIONES	199
VII. BIBLIOGRAFÍA	203
VIII. ANEXOS	217
Anexo I: Clave de determinación	217
Anexo II: Especies descritas del género <i>Eryngium</i>	221
Anexo III: Localidades de <i>Eryngium</i> en la Península Ibérica	235
Anexo IV: Estructura y tipos de compuestos identificados	265

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.- Principales aplicaciones de los aceites esenciales en el mercado	25
Tabla 2.- Clasificación de terpenos según Wallach (1987)	29
Tabla 3.- Clasificación de los monoterpenos	35
Tabla 4.- Clasificación de los sesquiterpenos	36
Tabla 5.- Abreviaturas de la procedencia de las muestras de aceite esencial estudiadas	76
Tabla 6.- Condiciones de trabajo del cromatógrafo Varian 3300	81
Tabla 7.- Características de los cromatógrafos y condiciones de trabajo empleadas	84
Tabla 8.- Rendimiento del aceite esencial extraído de las distintas fracciones y especies analizadas	89
Tabla 9.- Composición química del aceite esencial de las distintas partes de <i>E. aquifolium</i>	91
Tabla 10.- Tipos de compuestos identificados en el aceite esencial de <i>E. aquifolium</i>	97
Tabla 11.- Composición química del aceite esencial de las distintas partes de <i>E. bourgatii</i>	97
Tabla 12.- Tipos de compuestos identificados en el aceite esencial de <i>E. bourgatii</i>	104
Tabla 13.- Composición química del aceite esencial de las distintas partes de <i>E. campestre</i>	104
Tabla 14.- Tipos de compuestos identificados en las inflorescencias de <i>E. campestre</i>	110
Tabla 15.- Tipos de compuestos identificados en los tallos y hojas de <i>E. campestre</i>	110
Tabla 16.- Composición química del aceite esencial de las distintas partes de <i>E. corniculatum</i>	111
Tabla 17.- Tipos de compuestos identificados en <i>E. corniculatum</i>	116
Tabla 18.- Composición química del aceite esencial de las distintas partes de <i>E. dilatatum</i>	116
Tabla 19.- Tipos de compuestos identificados en <i>E. dilatatum</i>	121
Tabla 20.- Composición química del aceite esencial de <i>E. galioides</i>	121
Tabla 21.- Tipos de compuestos identificados en la esencia de <i>E. galioides</i>	126
Tabla 22.- Composición química del aceite esencial de las distintas partes de <i>E. glaciale</i>	126

Tabla 23.- Tipos de compuestos identificados en <i>E. glaciale</i>	130
Tabla 24.- Composición química del aceite esencial de las distintas partes de <i>E. maritimum</i>	130
Tabla 25.- Tipos de compuestos identificados en <i>E. maritimum</i>	135
Tabla 26.- Composición química del aceite esencial de <i>E. tenue</i>	135
Tabla 27.- Tipos de compuestos identificados en la esencia de <i>E. tenue</i>	141
Tabla 28.- Rendimientos de las inflorescencias de las muestras de <i>Eryngium</i> recolectadas	144
Tabla 29.- Composición química de las inflorescencias de las distintas especies de <i>Eryngium</i> analizadas	145
Tabla 30.- Rendimientos de los tallos y las hojas de las muestras de <i>Eryngium</i> recolectadas	149
Tabla 31.- Composición química de los tallos y las hojas de las distintas especies de <i>Eryngium</i> analizadas	150
Tabla 32.- Rendimientos de las raíces de las muestras de <i>Eryngium</i> recolectadas	154
Tabla 33.- Composición química de las raíces de las distintas especies de <i>Eryngium</i> analizadas	155

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.- Estructura básica de un nomófilo en corte transversal	26
Figura 2.- Tricoma glandular de la hierbabuena	28
Figura 3.- Triterpeno de estructura simétrica con unión regular	30
Figura 4.- Ruta metabólica implicada en la síntesis de terpenoides	32
Figura 5.- Diterpenos que aparecen ocasionalmente en los aceites esenciales	37
Figura 6.- Encuadre taxonómico del género <i>Eryngium</i> L.	41
Figura 7.- Compuestos identificados por Bohlmann y Zdero en <i>E. campestre</i> L.	53
Figura 8.- Compuestos con esqueleto de cumarina identificados en <i>E. campestre</i> L.	55
Figura 9.- Glicósidos monoterpénicos de <i>E. campestre</i> L.	55
Figura 10.- Compuesto aislado de <i>E. paniculatum</i> , inhibidor de la germinación	57
Figura 11.- Compuestos identificados por Wong <i>et al.</i> (1994) en <i>E. foetidum</i> L.	63
Figura 12.- Cabeza de destilación según la Real Farmacopea Española 1997.	79
Figura 13.- Esquema de un espectrómetro de masas	85
Figura 14.- Espectro de masas de compuestos identificados en aceites de <i>Eryngium</i> sp. ...	86
Figura 15.- Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de <i>E. aquifolium</i>	96
Figura 16.- Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de <i>E. bourgatii</i>	102
Figura 17.- Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las raíces de <i>E. bourgatii</i>	103
Figura 18.- Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de <i>E. campestre</i>	109
Figura 19.- Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de los tallos y hojas de <i>E. corniculatum</i>	115
Figura 20.- Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de <i>E. dilatatum</i>	120
Figura 21.- Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de <i>E. galioides</i>	125
Figura 22.- Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de <i>E. glaciale</i>	129

Figura 23.- Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de <i>E. maritimum</i>	134
Figura 24.- Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de <i>E. tenue</i>	140
Figura 25.- Cromatogramas de las inflorescencias y tallos + hojas de <i>E. tricuspdatum</i> (1999)	142
Figura 26.- Cromatogramas de las inflorescencias y tallos + hojas de <i>E. tricuspdatum</i> (2002)	143
Figura 27.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de <i>E. aquifolium</i>	164
Figura 28.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de los tallos y hojas de <i>E. aquifolium</i>	164
Figura 29.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las raíces de <i>E. aquifolium</i>	165
Figura 30.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de <i>E. bourgatii</i>	167
Figura 31.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de los tallos y hojas de <i>E. bourgatii</i>	168
Figura 32.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las raíces de <i>E. bourgatii</i>	168
Figura 33.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de <i>E. campestre</i>	171
Figura 34.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de los tallos y hojas de <i>E. campestre</i>	172
Figura 35.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de <i>E. corniculatum</i>	174
Figura 36.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de los tallos y hojas de <i>E. corniculatum</i>	175
Figura 37.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las raíces de <i>E. corniculatum</i>	175
Figura 38.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de <i>E. dilatatum</i>	178
Figura 39.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de los tallos y hojas de <i>E. dilatatum</i>	178

Figura 40.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las raíces de <i>E. dilatatum</i>	179
Figura 41.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de <i>E. galioides</i>	181
Figura 42.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de <i>E. glaciale</i>	184
Figura 43.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de los tallos y las hojas de <i>E. glaciale</i>	184
Figura 44.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las raíces de <i>E. glaciale</i>	185
Figura 45.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de <i>E. maritimum</i>	187
Figura 46.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de los tallos y hojas de <i>E. maritimum</i>	188
Figura 47.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las raíces de <i>E. maritimum</i>	188
Figura 48.- Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de <i>E. tenue</i>	190

I.- INTRODUCCIÓN

I.- INTRODUCCIÓN

I.1.- LOS ACEITES ESENCIALES

En la actualidad se definen como “aceites esenciales” las fracciones líquidas volátiles, generalmente destilables con agua o en corriente de vapor, que contienen las sustancias responsables del aroma de las plantas y que son importantes en la industria cosmética (perfumes y aromatizantes), alimentaria (condimentos y saborizantes) y farmacéutica (principios activos y saborizantes). Los aceites esenciales generalmente son mezclas complejas de más de 100 componentes que pueden tener la siguiente naturaleza química: compuestos alifáticos de bajo peso molecular (alcanos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos), terpenoides (monoterpenos, sesquiterpenos y diterpenos) y fenilpropanoides.

El conocimiento y la utilización de estos preparados se remonta a varios siglos antes de Cristo, por lo que no es de extrañar que desde su aparición hasta la acepción que hoy en día se reconoce, hayan sufrido grandes cambios. A continuación se presenta una breve recopilación sobre la historia de los aceites esenciales.

I.1.1.- RESEÑA HISTÓRICA

La aparición de las primeras civilizaciones y su preocupación por la imagen o apariencia ante los demás, puede considerarse como el detonante indirecto para la búsqueda, estudio y conocimiento de los aceites esenciales. Los primeros testimonios escritos proceden de Egipto, China, India, Arabia, Persia y Grecia, demostrando los sofisticados conocimientos y tradiciones que imperaban en el cultivo y en los usos de hierbas y especias en esos países (Loewenfeld y Back, 1980).

El Antiguo Testamento recoge numerosos testimonios sobre el conocimiento y uso de los aceites esenciales, como el relato en el que José fue vendido por veinte piezas de plata a un mercader de especias de Galad (Génesis 37, 1-36), el de la preparación de la timiama o unción sagrada para el uso de sacerdotes y en sacrificios u otras ceremonias religiosas (Éxodo 29, 7; 30, 9; 30, 22-34; 35, 28), el de la reina de Saba obsequiando al rey Salomón oro, piedras preciosas y especias (1^{er} libro de los Reyes 10, 1-29) o en el canto de sabiduría (Eclesiástico 24, 15). Las especias eran valoradas al mismo nivel que el oro. No es difícil

imaginar que estas sustancias, con sus diferentes sabores y aromas, dieran lugar a los primeros perfumes y esencias. Oriente estaba simbólicamente considerado como la cuna de la civilización, porque de allí provenían las primeras especias y otras materias primas. Lo mismo ocurrió con los aceites esenciales, cuyos primeros procesos de destilación ocurrieron en Oriente (Egipto, Persia e India). Sin embargo, y al igual que en muchos otros campos, estas rudimentarias destilaciones consiguieron su máximo desarrollo en Occidente.

Los legados sobre los métodos, objetivos y resultados de estas primeras destilaciones son escasos y extraordinariamente ambiguos. Sólo en los escritos de grandes historiadores como Herodoto (484-425 a.C.), Plinio (23-79) y su contemporáneo Dioscórides (¿?-65), empieza a haber reseñas sobre aceites esenciales. A través de su legado ha llegado hasta nosotros el dato de que el aceite de trementina fue, muy probablemente, el primero en obtenerse, aunque se desconozca el proceso de su elaboración.

En la antigua Grecia, Roma y sobre todo a partir de la Edad Media, se elaboraban aceites esenciales cuya obtención distaba mucho del método utilizado en la actualidad. Se procedía a embotellar aceites grasos con flores, raíces u otras partes vegetales aromáticas. Después de un tiempo de maceración, y en muchas ocasiones gracias a la acción del sol, se conseguían los primeros “aceites olorosos”. También se relata que la previa fragmentación y maceración de la parte vegetal aumentaba la fragancia del aceite resultante tras su filtrado. Mesue (1426), relató por primera vez en su obra “Grabadin” la producción de aceites mediante una rudimentaria destilación destructiva.

Arnald de Villanova (1235-1311) fue el primero en describir detalladamente la destilación del ya mencionado aceite de trementina que podríamos considerar como el primero extraído por un procedimiento común en la actualidad. Además, este autor puede considerarse como el precursor de las farmacias medievales y post-medievales con sus “aguas destiladas de propiedades curativas”. Posteriormente Bombastus Paracelsus von Hohenheim (1493-1541) ratificó el uso de sustancias vegetales y demostró la parte efectiva de algunas drogas de ellas extraídas, proponiendo como principal objetivo para la farmacia la caracterización de estas sustancias.

Desde el inicio del siglo XVI y hasta el siglo XVIII, se sucedieron los avances en la elaboración de los aceites esenciales. Cabe destacar la obra “New Gross Destillirbuch” de

Walter Reiff (1556) que contiene la primera referencia sobre la industria de estos destilados “...los alemanes compramos el aceite de *Lavandula* a los franceses para rellenar pequeñas botellas que luego se venden a un alto precio.”. Desde entonces hasta nuestros días, la industria perfumera no ha dejado de investigar en la obtención de nuevas fragancias y distintos métodos de extracción para obtener mejores rendimientos. Todos estos avances desarrollaron paralelamente las técnicas para su fraccionamiento y caracterización. En el siglo XVIII comenzó la revolución química con el planteamiento de hipótesis sobre la naturaleza de las sustancias que componen estas mezclas y la forma de separarlas para conseguir su identificación. J. J. Houton (1818) fue el primero en detectar la relación carbono/hidrógeno, aunque no fue hasta 1887 cuando O. Wallach, considerado “el Mesías de los terpenos”, sentó las bases sobre los mismos y su clasificación (Guenther, 1972). A partir de entonces las investigaciones de los aceites esenciales se han centrado en la separación e identificación de sus compuestos.

Por lo que respecta a los usos que estas mezclas de sustancias han recibido a lo largo de su historia, la relación es amplia y variada. La primera y más rentable de sus aplicaciones fue el uso como perfumes o fragancias. Incluso en la actualidad es conocida la importancia de la industria perfumera y cosmética en su intento de encontrar nuevas fragancias secretas y difíciles de imitar que alcanzan altos precios en el mercado. Sin embargo, el hombre, a lo largo de la historia, ha puesto de manifiesto otras propiedades de los aceites esenciales, en ocasiones por simple casualidad y en ocasiones tras múltiples experimentos. En medicina popular o etnobotánica han sido demostradas las propiedades de los extractos de algunas especies (Vanaclotxa Vanaclotxa, 1994), entre las que destacan:

- 1.- Albahaca (*Ocimum basilicum* L.): propiedades analgésicas y antiespasmódicas.
- 2.- Beleño negro (*Hyoscyamus niger* L.): propiedades anestésicas, midriáticas e hipnóticas.
- 3.- Regaliz (*Glycyrrhiza glabra* L.): propiedades antiácidas, carminativas y edulcorantes.
- 4.- Moral (*Morus nigra* L.): propiedades hipoglucemiantes, laxantes y vermífugas.
- 5.- Cantueso (*Lavandula stoechas* L.): propiedades vulnerarias y antisépticas.
- 6.- Abedul (*Betula pendula* Roth): propiedades vulnerarias, febrífugas y cicatrizantes.
- 7.- Anís (*Pimpinella anisum* L.): propiedades aperitivas, digestivas y carminativas.

- 8.- Cardo corredor (*Eryngium campestre* L.): propiedades expectorantes, diuréticas y diaforéticas.
- 9.- Hiedra (*Hedera helix* L.): propiedades lipolíticas, analgésicas y expectorantes.
- 10.- Boj (*Buxus sempervirens* L.): propiedades diaforéticas, cardiotónicas y laxantes.

El descubrimiento de estas cualidades de las plantas abrió un amplio abanico de posibilidades a la industria farmacéutica, en la búsqueda de los compuestos responsables de las mismas. Numerosos principios activos fueron descritos y empleados en distintos medicamentos, como el popular ácido acético salicílico de cualquier aspirina. Además, gracias a las corrientes actuales, podemos encontrar en el mercado numerosos preparados a base de plantas o extractos naturales de las mismas e, incluso, empresas especializadas en este sector. El uso de los aceites esenciales no se limita a estas aplicaciones. Todos los días, sin saberlo, estamos haciendo uso de algún producto o material derivado de estas sustancias. La tabla 1 recoge una breve selección de las industrias que utilizan los aceites esenciales directa o indirectamente (Brophy y Doran, 1996; Weiss, 1997).

Tabla 1. Principales aplicaciones de los aceites esenciales en el mercado.

1.- ADHESIVOS	Pegamentos para porcelanas y caucho.
2.- INDUSTRIA ALIMENTARIA ANIMAL	Comidas preparadas y piensos.
3.- INDUSTRIA AUTOMOVILÍSTICA	Limpiaparabrisas y ambientadores.
4.- REPOSTERÍA	Condimentos, saborizantes y aromatizantes.
5.- CHICLES	Saborizantes.
6.- CONDIMENTOS	Saborizantes, colorantes.
7.- DENTÍFRICOS	Saborizantes, colorantes.
8.- INSECTICIDAS	Repelentes, aromatizantes.
9.- INDUSTRIA ALIMENTARIA	Aromatizantes, saborizantes, bebidas, sopas, adobos...
10.- PRODUCTOS DE LIMPIEZA	Aromatizantes.
11.- PINTURA	Disolventes, barnices.
12.- PERFUMERIA Y COSMÉTICA	Aromatizantes, colorantes.
13.- INDUSTRIA FARMACÉUTICA	Principios activos, aromatizantes, saborizantes, colorantes.
14.- INDUSTRIA TABAQUERA.	Aromatizantes.

Hasta ahora se han presentado los usos etnobotánicos de estas sustancias. Para los vegetales su producción es un gasto de tiempo y energía que de alguna forma deben compensar. De hecho, a lo largo de la evolución, las plantas han ido adaptándose y especializándose en la producción de unos tipos de sustancias, y no otros, para su propio beneficio. La idea generalizada de que los aceites esenciales sirven a las plantas para favorecer la polinización, es incompleta. Muchas de las especies que presentan aceite esencial lo utilizan en ese sentido (Harborne, 1991; Schiest *et al.*, 2000), pero numerosas investigaciones llevadas a cabo durante los últimos veinte años han puesto de manifiesto otras utilidades. Se ha comprobado que numerosos compuestos que forman parte del aceite esencial sirven a la planta para repeler posibles depredadores, e incluso agentes patógenos, debido a su actividad antifúngica o antibacteriana (Banerji *et al.*, 1990; Yano y Takana 1995). También se

ha probado la actividad alelopática de algunos compuestos que inhiben el crecimiento de especies competidoras (Rice, 1974; Abraham *et al.*, 2000; Kobaisy *et al.*, 2001). Desde el punto de vista fisiológico, y gracias a su alta volatilidad, pueden actuar como reguladores del potencial hídrico evitando la deshidratación (Barceló Coll *et al.*, 2001). Esta función podría explicar lo diverso de su localización y su posible variación durante un ciclo fenológico (Palá-Paúl *et al.*, 2001; García-Jiménez, 1999; Palá-Paúl, 1997).

La estructura del filoma de los vegetales ha sufrido grandes cambios y adaptaciones a lo largo de la evolución según los hábitats donde viven. De forma general, podemos decir que un nomófilo consta de: cutícula o capa fina de sustancias secretadas por la planta; epidermis, constituida por una capa de células, o en ocasiones por varias, y mesófilo diferenciado a su vez en parénquima en empalizada, constituido por células más engrosadas colocadas ordenadamente por debajo de la epidermis, y parénquima esponjoso que consta de gran cantidad de células cloroplásticas, que mediante su distribución dejan espacios de aire entre las distintas células como muestra la figura 1. En el parénquima esponjoso se localizan los haces vasculares (Bowes, 1996; Fahn, 1985; Mauseth, 1988).

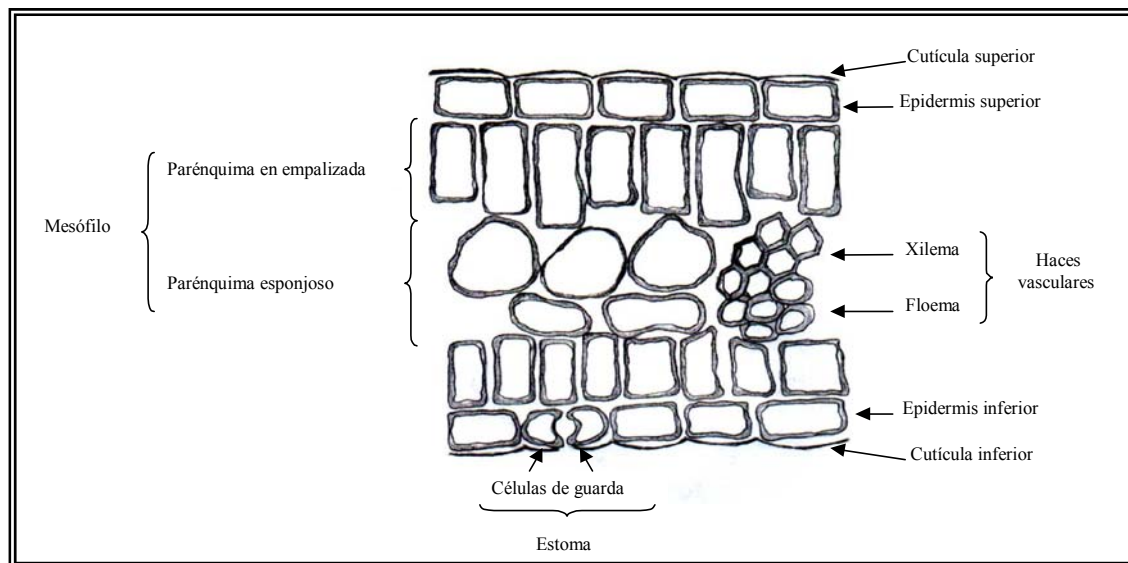


Figura 1. Estructura básica de un nomófilo en corte transversal.

La epidermis consta, a su vez, de distintos tipos de células, que se modifican y especializan en diferentes funciones. Éste es el caso de los bien conocidos complejos estomáticos y de los pelos epidérmicos o tricomas. Mientras que los estomas están implicados en el intercambio gaseoso y en el mantenimiento del potencial hídrico, la función de los tricomas es mucho más variada e incluso han sido utilizados en estudios sistemáticos

comparativos de angiospermas (Barceló *et al.*, 2001; Fahn, 1979; Maffei *et al.*, 1989; Metcalfe y Chalk, 1979). Se han descrito distintos tipos atendiendo a la morfología de los mismos y al número de células que los forman, peltados, estrellados, ramificados, lineares etc..., y a su función, como los urticantes secretores de sustancias irritantes o los glandulares acumuladores o secretores de sustancias. Dependiendo de que los aceites sean acumulados en los tricomas o secretados durante su producción, se habla de “plantas acumuladoras” como es el caso de *Blupleurum* sp., *Cistus* sp., o *Pinus* sp., entre otros o de “plantas no acumuladoras” como es el caso de *Arbutus* sp., *Erica* sp. o *Quercus* sp. (Lluisa y Puñuelas, 2000).

La biosíntesis y acumulación de aceite esencial ocurre por norma general en estas células epidérmicas modificadas, aunque dependiendo de la familia o género también pueden acumularse en otras estructuras como tallos, raíces, flores y frutos. Las glándulas de aceite están formadas, como en el caso de la hierbabuena (figura 2), por una célula basal localizada en la epidermis y una célula peduncular sobre la que se sitúan las células secretoras, protegidas por una cutícula globosa en cuyo interior se acumula el aceite esencial. La biosíntesis de monoterpenos ha sido localizada en estas células secretoras de las glándulas en especies de *Lamiaceae* (Amelunxen, 1965; Amelunxen *et al.*, 1969; Gershenzon *et al.*, 1988 y 1989; Turner *et al.*, 2000; McCaskill *et al.*, 1992). Aunque una misma especie puede presentar distintos tipos de tricomas con distintas funciones, en el caso de los glandulares de especies aromáticas, siempre se utilizan para el almacenamiento de los compuestos volátiles que caracterizan su fragancia (Brun *et al.*, 1991; Fahn, 1979; Maffei *et al.*, 1989).

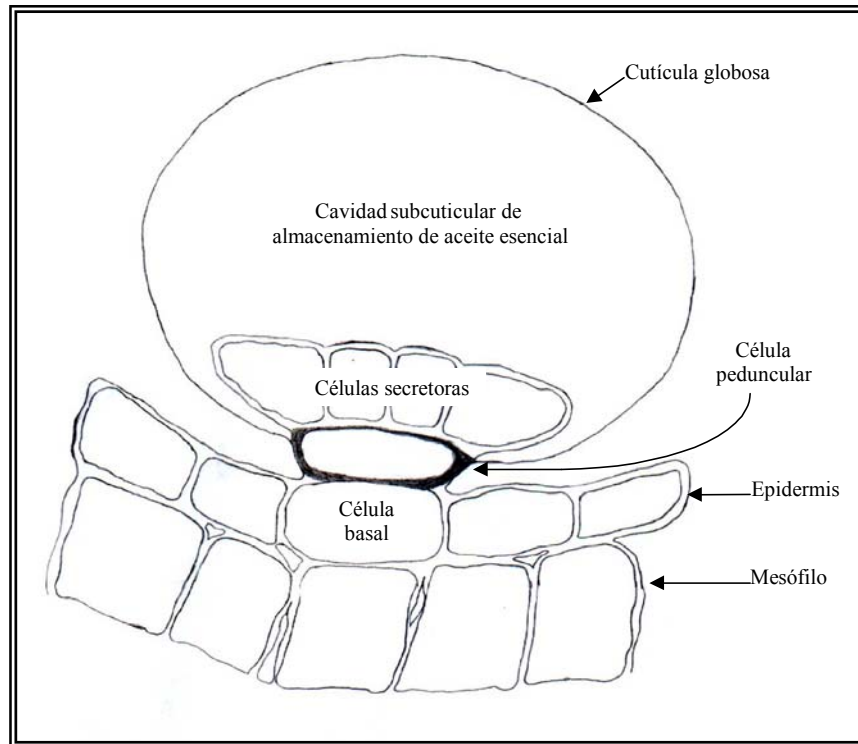


Figura 2. Tricoma glandular de la hierbabuena.

I.1.2.- CLASIFICACIÓN Y TIPOS

El interés suscitado por los aceites esenciales desde su conocimiento se puso de manifiesto a partir del siglo XIX cuando comenzaron los análisis de estas mezclas complejas que conducirían al aislamiento y caracterización de sus compuestos. Actualmente se ha comprobado que los aceites esenciales están constituidos por componentes volátiles o metabolitos secundarios sintetizados a partir de distintas rutas metabólicas:

- 1.- Vía metabólica del **ácido mevalónico**: Terpenoides.
- 2.- Vía metabólica del **ácido siquímico**: Fenil propanoides.
- 3.- Vía metabólica de biosíntesis de **ácidos grasos**: Compuestos alicíclicos.

I.1.2.1.- TERPENOIDES

Los isoprenoides, más conocidos como terpenoides o terpenos, son un grupo de productos naturales que incluyen todas aquellas sustancias químicas que derivan biosintéticamente del ácido mevalónico (AMV) y que origina el isopentenil pirofosfato

(Porter y Spurgeon, 1981). Wallach (1887) propuso la clasificación de este grupo de compuestos atendiendo al número de átomos de carbono de los mismos (tabla 2). Actualmente esa clasificación es reconocida a nivel mundial y seguida por cuantos trabajan con terpenoides. La etimología de esta palabra también se debe a Otto Wallach que originariamente diferenció entre “terpene” y “campher” por sus fórmulas empíricas $C_{10}H_{16}$ y $C_{10}H_{16}O$ ó $C_{10}H_{18}O$ respectivamente. Esta palabra inglesa, “terpene”, deriva de la palabra alemana “terpentin”, de la inglesa “terpentine” y la francesa “térebenthine” que en español equivaldría a “trementina”. Se cree que este nombre fue tomado al ser precisamente el aceite de trementina el primero del cual se tiene testimonio escrito (Guenther, 1972).

Tabla 2. Clasificación de terpenos según Wallach (1987).

Grupo	Nº de átomos de carbono	Nº de unidades de isopreno
Hemiterpenos	5	1
Monoterpenos	10	2
Sesquiterpenos	15	3
Diterpenos	20	4
Sesterterpenos	25	5
Triterpenos	30	6
Tetraterpenos	40	8
Politerpenos	5n	n

Cada uno de estos grupos se pueden subdividir a su vez atendiendo a caracteres estructurales o según la importancia del grupo funcional principal. De esta forma se puede llegar a diferenciar, como en el caso de los monoterpenos, entre regulares, irregulares, acíclicos, monocíclicos y bicíclicos, como explicaremos a continuación.

La nomenclatura de cada uno de estos compuestos está regulada por las normas de la “International Union of Pure and Applied Chemistry” (I.U.P.A.C.), pero rara vez se utilizan sus nombres científicos. Se respetan los nombres originales que se les dio por primera vez, aunque en ciertas ocasiones puedan inducir a error. Este es el caso de algunos monoterpenos muy comunes como el alcanfor aislado de *Santolina chamaecyparissus* L., el eucaliptol de

Eucalyptus sp., y el cariofileno de *Eugenia caryophyllata* Thunb., entre otros. Aunque estos compuestos son fáciles de identificar, en casos dudosos es recomendable dar ambos nombres.

La unidad estructural básica de los terpenoides es el isopreno, constituido por cinco átomos de carbono. Su unión sucesiva da lugar a los distintos tipos de terpenos conocidos. De esta forma los compuestos con un sólo isopreno son los hemiterpenos (C5), monoterpenos los de dos (C10), sesquiterpenos los de tres (C15) y así sucesivamente. Atendiendo al origen del enlace que se produce en la formación de compuestos de diez o más átomos de carbono, se habla de terpenos “regulares” y terpenos “irregulares”. Los primeros provienen de isoprenos unidos de forma regular “cabeza-cola”, los cuales pueden diferenciarse en el compuesto resultante. La mayoría de los monoterpenos, sesquiterpenos y diterpenos son de este tipo. Los terpenos irregulares son menos comunes, aunque caracterizan un grupo de monoterpenos en los cuales no se pueden diferenciar las unidades de isopreno al originarse de uniones “cabeza-mitad”. Pueden encontrarse en algunas especies de los género *Santolina* L., y *Artemisia* L.

Los triterpenos y tetraterpenos presentan sólo un tipo de unión. En el caso de los triterpenos o esteroides, dos grupos farnesilo (15 C) se unen de forma regular “cola-cola” para formar una estructura simétrica, como el escualeno (figura 3), precursor acíclico de este tipo de compuestos (Rosa Putra *et al.*, 2001). En los tetraterpenos o carotenos, ocurre de igual forma, pero con dos grupos de geranil-geranilo (20 C).

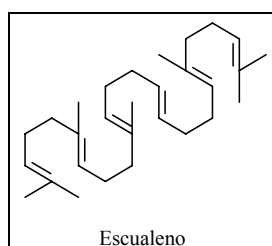


Figura 3. Triterpeno de estructura simétrica con unión regular.

Por lo general, la mayoría de monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos y triterpenos son compuestos cíclicos, con estructuras típicas de cada uno de estos grupos como β -pineno, α -cadineno, ácido dextropimárico o lanosterol. Los tetraterpenos difieren del resto de grupos de compuestos isoprenoides en que no presentan ciclación del esqueleto de carbono principal, salvo excepciones, como en el caso de β -caroteno (Duan y Moeller, 2001; Sirisoma *et al.*, 2001).

Como ya se ha comentado, el ácido mevalónico (AMV) fue el primer compuesto identificado de los involucrados en la síntesis de terpenos. Tras el hallazgo de otros intermediarios en el proceso de biosíntesis como: acetil-CoA, aceto-acetato y β -hidroxi- β -metilglutaril-CoA (HMGCoA), se estableció la ruta metabólica implicada en la síntesis de los terpenos que aparece en la figura 4. En ella, el hidroximetilglutaril-CoA origina el isopentenil-pirofosfato (IPP, isopreno biológicamente activo) que junto con el dimetil-alil-pirofosfato (DMAPP) dan lugar a todos los terpenoides. El DMAPP sirve de compuesto de partida y el IPP proporciona todas las unidades que se repiten. La unión más frecuente que se produce entre estos compuestos es la ya mencionada “cabeza-cola” en la que intervienen el carbono 1 del IPP y el carbono 4 del DMAPP. A partir de estos compuestos, y por sucesivas uniones con moléculas de IPP, originan los diferentes tipos de terpenoides existentes. En la actualidad esta ruta está reconocida internacionalmente, pero las investigaciones sobre las enzimas, ciclaciones e intermediarios que intervienen en la síntesis de terpenos sigue estando muy en boga (Barrero *et al.*, 2001).

Los terpenos más comunes en los aceites esenciales son aquellos de menor peso molecular, y por lo tanto más volátiles, es decir, monoterpenos y sesquiterpenos. En ocasiones pueden aparecer también diterpenos lo suficientemente volátiles como para ser extraídos mediante las técnicas habitualmente empleadas. Sin embargo, hay discrepancias en cuanto a incluirlos como componentes del aceite esencial propiamente dicho (Burzaco, 1995).

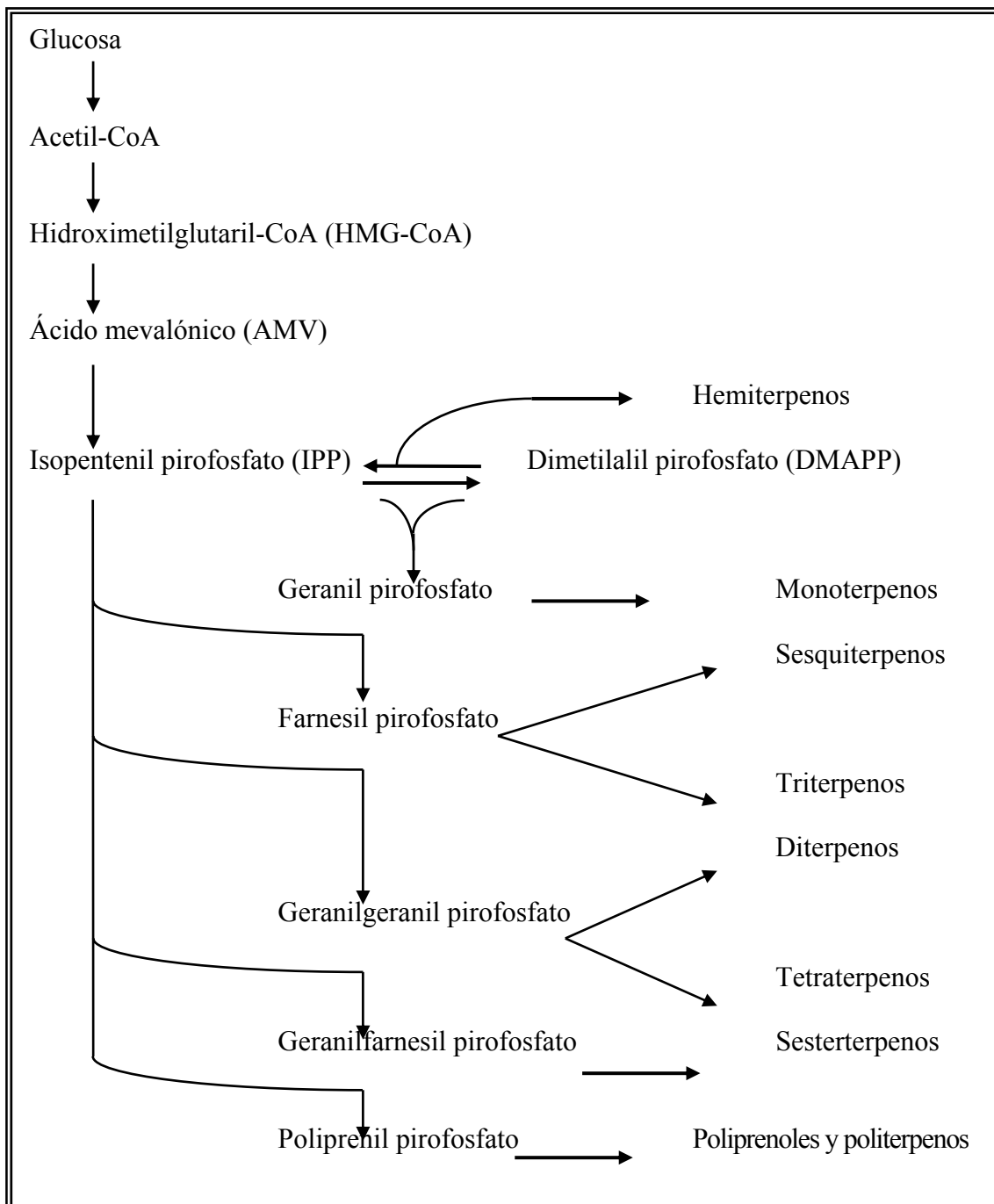


Figura 4. Ruta metabólica implicada en la síntesis de terpenoides.

MONOTERPENOS

Se caracterizan por presentar 10 átomos de carbono y por lo tanto dos unidades de isopreno. Presentan gran variabilidad de hidrocarburos, alcoholes, aldehidos y otros compuestos oxigenados que, en conjunto, engloban gran cantidad de isómeros no sólo

funcionales sino también de posición y geométricos. Están considerados como una de las más grandes familias de productos naturales (Grayson, 2000).

Se han identificado como producto del metabolismo secundario de los vegetales, aunque no exclusivos de ellos. Son bastante frecuentes en representantes de familias de angiospermas como Apiaceae, Asteraceae, Lamiaceae, Myristicaceae, Myrtaceae, Poaceae y Rubiaceae (Guenther, 1982). Se han descrito también en hongos y plantas no vasculares, aunque en menor medida, y en organismos animales como el coleóptero de la familia Silphidae, *Necrodes surinamensis* Fabricius, que excreta un compuesto monoterpénico por su glándula anal que repele a posibles competidores y depredadores (García Vallejo *et al.* 1994).

Esta gran familia de compuestos se puede clasificar atendiendo al tipo de uniones que presentan. Se habla de monoterpenos regulares cuando se originan por la fusión “cabeza-cola” de dos unidades de isopreno, es decir, enlazando el carbono 1 de la primera unidad de IPP y el carbono 4 de la segunda, y se denominan irregulares cuando la fusión es del tipo “cabeza-mitad”, el carbono 1 de la primera unidad de isopreno y el carbono 2 ó 3 del segundo. A partir de esta primera diferenciación se pueden subdividir atendiendo al número de ciclos que presentan: acíclicos, monocíclicos, bicíclicos y tricíclicos, como refleja la tabla 3 (Porter y Spurgeon, 1981).

SESQUITERPENOS

Se caracterizan por poseer 15 átomos de carbono y por tanto tres unidades de isopreno. Aunque por regla general la mayoría de ellos presentan una unión regular “cabeza-cola”, existen algunos que son el resultado de transposiciones en esta estructura. Aparecen ampliamente distribuidos en la naturaleza, se encuentran en los aceites esenciales, al igual que los monoterpenos, pero con mayor frecuencia que estos en hongos, plantas no vasculares e incluso en algunas bacterias como *Streptomyces*. Este grupo presenta gran variabilidad natural pudiendo encontrar hidrocarburos, alcoholes, cetonas y sus derivados, ésteres, glicósidos y alcaloides sesquiterpénicos.

Aunque se les han atribuido diversas funciones como hormonas vegetales (ácido abscísico o fitoalexinas) y como antibióticos de origen fúngico, al igual que los monoterpenos pueden actuar como alelopáticos (Rice, 1974; Abraham *et al.*, 2000; Kobaisy *et al.*, 2001). No

son metabólicamente inertes, se sintetizan y catabolizan rápidamente con papel dinámico en el metabolismo vegetal. La producción y acumulación de este tipo de compuestos, en cantidades considerables, suelen estar relacionados con la presencia de estructuras secretoras especializadas, como las glándulas de aceite comentadas anteriormente.

Los sesquiterpenos, al contar con una unidad de isopreno más que los monoterpenos, presentan una mayor plasticidad en su construcción que se traduce en una mayor variabilidad estructural y funcional. Además, la presencia de isómeros geométricos de posición u ópticos es mucho mayor. Debido a esta plasticidad y según el número de anillos de la molécula, se pueden agrupar en acíclicos, monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos y tetracíclicos como aparece reflejado en la tabla 4.

Tabla 3. Clasificación de los monoterpenos.

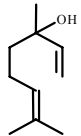
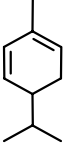
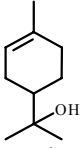
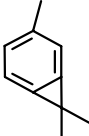
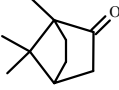
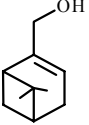
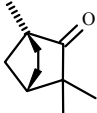
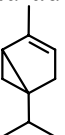
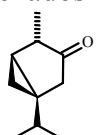
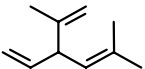
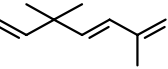
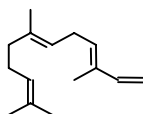
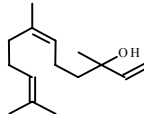
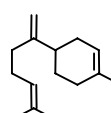
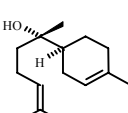
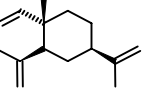
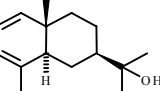
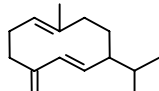
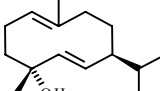
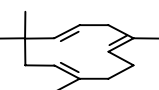
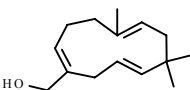
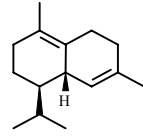
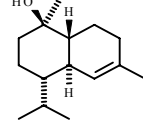
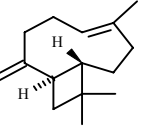
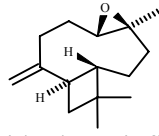
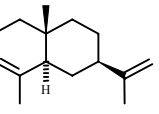
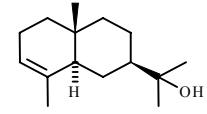
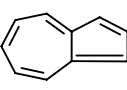
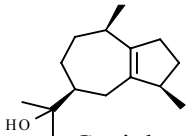
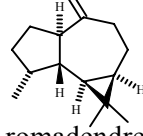
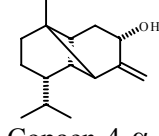

Monoterpenos regulares:		
1.- Acíclicos: Linalool		
2.- Monocíclicos:		
2.1.- Hidrocarburos saturados: α -Felandreno		
2.2.- Hidrocarburos oxigenados: α -Terpineol		
3.- Bicíclicos:	Saturados	Oxigenados
3.1.- Tipo Bornano:		 Alcanfor
3.2.- Tipo Carano:	δ -3-Careno	
3.3.- Tipo Pinano:	α -Pineno	 Mirtenol
3.4.- Tipo Tuyano:	α -Tuyeno	 <i>trans</i> -Tuyona
Monoterpenos irregulares:		
1.- Cumplen la regla del isopreno:	Saturados	Oxigenados
	 Canfeno	 δ -Fenchona
2.- No cumplen la regla:	 Santolina trieno	 Artemisia alcohol

Tabla 4. Clasificación de los sesquiterpenos.

Sesquiterpenos acíclicos:	
	
α -Farneseno	Nerolidol
Sesquiterpenos monocíclicos:	
1.- Grupo Bisabolano:	 
	β -Bisaboleno α -Bisabolol
2.- Grupo Elemeno:	 
	β -Elemeno Elemol
3.- Grupo Germacrano:	 
	Germacreno D Germacreno D-4-ol
4.- Grupo Humulano:	 
	α -Humuleno 14-Hydroxy- α -humuleno
Sesquiterpenos bicíclicos:	
1.- Grupo Cadinano:	 
	δ -Cadineno α -Cadinol
2.- Grupo Cariofileno:	 
	β -Cariofileno Oxido de cariofileno
3.- Grupo Eudesmano:	 
	α -Selineno α -Eudesmol
4.- Grupo Perhidroazuleno:	 
	Azuleno Guaiol
Sesquiterpenos tricíclicos:	
	 
	Aromadendreno β -Copaen-4- α -ol
Sesquiterpenos tetracíclicos:	
	
	Iswareno

DITERPENOS

Los diterpenos son otra gran familia de terpenoides que, según las circunstancias, pueden aparecer en los aceites esenciales junto con los monoterpenos (C-10) y sesquiterpenos (C-15). Se trata de compuestos con 20 átomos de carbono (cuatro unidades de isopreno, C-20), por lo que su peso molecular es superior al de monoterpenos y sesquiterpenos, y su volatilidad menor. Sus características moleculares y estructurales dificultan la extracción de los mismos en corriente de vapor, método más usual para la extracción de aceites esenciales. Por este motivo no suelen considerarse componentes del aceite volátil, ya que no todos los diterpenos se extraen, y los extraídos no lo son al 100%. Sin embargo, los que suelen aparecer en las esencias son derivados del labdano y del esclareol (Torres *et al.*, 1997). En la figura 5 aparecen dos de los diterpenos más frecuentemente referenciados en estudios de aceites esenciales.

La mayoría de los diterpenos han sido extraídos de plantas vasculares, y de algunos talófitos, principalmente algas y hongos. Pueden actuar, en algunos casos, como sustancias repelentes, también como feromonas atrayentes de insectos e incluso como compuestos citotóxicos frente a células tumorales (Porter y Spurgeon, 1981; Schiest *et al.*, 2000; Iguchi *et al.*, 2002).

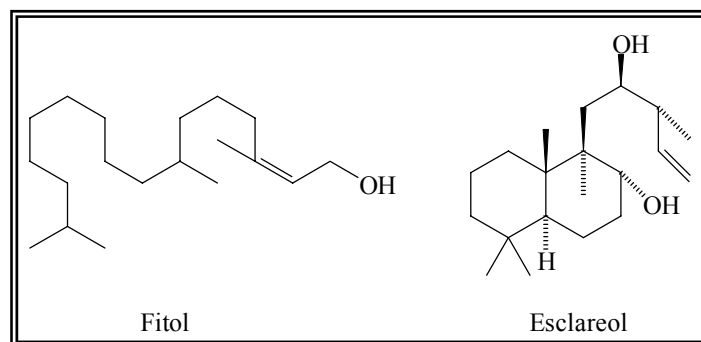


Figura 5. Diterpenos que aparecen ocasionalmente en los aceites esenciales.

I.2.- EL GÉNERO *ERYNGIUM*

I.2.1.- ENCUADRE TAXONÓMICO

El género *Eryngium* L., pertenece a la familia Umbeliferae Juss., una de las mejor conocidas de las angiospermas por sus características inflorescencias, infrutescencias y su típica química distintiva, manifestada por el olor, sabor y toxicidad de muchas de sus especies. Comprende unos 300 géneros con un total de 2500 o 3000 especies, distribuidas prácticamente por de todo el mundo, con preferencia por zonas templadas de cierta altura y, con menos frecuencia, zonas tropicales (Heywood, 1979). Si nos referimos a las tres subfamilias en las que se divide, la más antigua Apioideae, tiene una distribución bipolar, aunque esté mejor representada en el hemisferio norte del viejo mundo. La subfamilia Saniculoideae, también bipolar, aparece mejor representada que Apioideae en el hemisferio sur. Por último, la subfamilia Hydrocotiloideae es típica del hemisferio sur.

En general, la mayoría de las umbelíferas son herbáceas fistulosas anuales, bianuales o perennes. Algunas desarrollan un cierto grado de fruticoidad, pero otras son completamente arbustivas o incluso arbóreas, como *Eryngium bupleuroides* Hook. & Arn., *E. inaccessum* Skottsb., y *E. sarcophyllum* Hook. & Arn., originarios de las Islas de Juan Fernández, *Myrrhidendron* de las cumbres montañosas de América Central y del Sur y, también arbustivas como *Bupleurum fruticosum* L. Otras son espinosas como los cardos del género *Eryngium* L., y las especies neozelandesas de *Aciphylla*. El tipo principal de inflorescencia da nombre a la familia y puede ser simple o compuesta. En estas últimas normalmente umbelas de umbelas, suelen presentar brácteas basales en sus radios formando un involucre. Al igual que en las umbelulas formando un involucelo. En ocasiones este tipo de inflorescencia está muy modificada y reducida a una única flor como en *Hydrocotyle* y *Azorella*, o aparecen flores sentadas y agrupadas en capítulos densos rodeados de brácteas espinosas como en el caso de *Eryngium* y, también pueden aparecer dicasios como en *Petagnia*. La mayoría de los representantes de esta familia tienen, por lo general, un tipo de flor consistente en un cáliz muy reducido, 5 pétalos, 5 estambres libres, ovario ínfero con 2 carpelos y 2 lóculos, con un único óvulo anátropo péndulo en cada uno y un estilopodio que sostiene 2 estilos. Aunque el fruto al que dan lugar presenta gran variabilidad, es generalmente un esquizocarpo seco dividido en la parte inferior en 2 mericarpos, uniseminados, que quedan suspendido en el carpóforo, separándose en la madurez. La superficie externa del mericarpo consta, normalmente de 5

costillas primarias, 1 dorsal, 2 laterales y 2 comisurales y, entre ellas, 4 costillas valleculars que recorren el fruto desde la base hasta el estilo. En la superficie del fruto pueden aparecer distintas clases de espinas, ganchos, pelos o tubérculos, e incluso las costillas laterales se pueden ensanchar en forma de alas.

El género *Eryngium* ha sido encuadrado taxonómicamente siguiendo la clasificación propuesta por Heywood (1971; 1979) que, a su vez, es una modificación de la inicialmente planteada por Drude (1898) (Figura 6). Alguna de sus especies aparece citada en las sagradas escrituras como *E. campestre*: “...Oh Dios mío, trátalos como un torbellino, como rastrojo llevado por el viento” (Isaías 17; 13 en Moldenke y Moldenke, 1952). Atendiendo a las características de los frutos, la familia Umbelliferae se puede subdividir en tres subfamilias con sus correspondientes tribus y géneros representativos:

1.- Subfamilia Apioideae Drude: presentan fruto con endocarpo blando, a veces endurecido por una capa subepidérmica lignificada; estilo sobre una excrecencia disciforme y sin estípulas.

1.1.- Tribu Apieae (Ammieae): costillas primarias de los mericarpos todas semejantes; semillas semicirculares en sección. *Apium* L., *Bupleurum* L., *Foeniculum* Miller, *Ligusticum* L., *Oenanthe* L., *Pimpinella* L., *Seseli* L.

1.2.- Tribu Coriandreae: parénquima sin capa cristalina; frutos normalmente ovoide-esféricos, parecidos a nueces, con capa subepidérmica lignificada. *Coriandrum* L.

1.3.- Tribu Dauceae (Caucalideae): mericarpos con costillas espinosas. *Caucalis* L., *Daucus* L., *Torilis* Adanson.

1.4.- Tribu Echinophoreae: fruto rodeado por los pedicelos endurecidos de las flores masculinas. *Echinophora* L.

1.5.- Tribu Laserpiteae: costillas de la valléculas muy salientes, a menudo ensanchadas en forma de alas. *Laserpitium* L., *Thapsia* L.

1.6.- Tribu Peucedaneae: costillas laterales de los mericarpos muy ensanchadas, en forma de alas; semillas estrechas en sección. *Angelica* L., *Ferula* L., *Heracleum* L., *Pastinaca* L.

1.7.- Tribu Scandiceae: parénquima que rodea al carpóforo sin una capa cristalina. *Anthriscus* Pers., *Chaerophyllum* L., *Myrrhis* Miller, *Scandix* L.

1.8.- Tribu Smyrnieae: mericarpos redondeados. *Cachrys* L., *Conium* L., *Scaligeria* DC., *Smyrnum* L.

2.- Subfamilia Hydrocotyloideae Link: fruto con endocarpo leñoso, sin carpóforo libre, ni canales secretores o vitas o sólo en las primarias; con estípulas.

2.1.- Tribu Hydrocotyleae: principalmente en el hemisferio sur. Fruto con comisura estrecha aplastada lateralmente. *Hydrocotyle* L.

2.2.- Tribu Mulineae: hemisferio sur, frutos con el dorso aplastado o redondeado. *Azorella* Lam.

3.- Subfamilia Saniculoideae Burnett: fruto con endocarpo parenquimático blando; base del estilo rodeada de un disco en forma de anillo; varios canales secretores.

3.1.- Tribu Lagoecieae: ovario con 1 cavidad; fruto uniseminal; vitas imperceptibles. *Lagoecia* L., *Petagnia* Guss.

3.2.- Tribu Saniculeae: ovario con 2 cavidades; fruto con 2 semillas; de comisura ancha; vitas perceptibles. *Astrantia* L., ***Eryngium* L.**, *Sanicula* L.

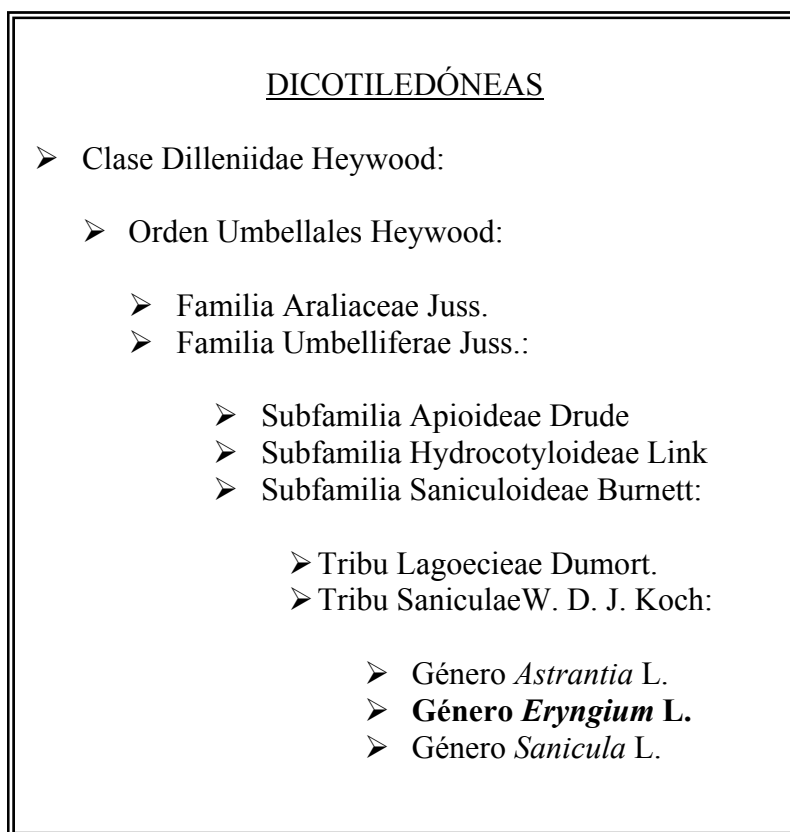


Figura 6. Encuadre taxonómico del género *Eryngium* L.

I.2.1.1.- CARACTERÍSTICAS DEL GÉNERO ERYNGIUM

El género *Eryngium* engloba, en su mayoría, hierbas glabras con nomófilos de simples a tripinnatisectos, los superiores suavemente espinados o puntiagudos. Inflorescencias compuestas, por lo general umbelas de capítulos simples o compuestas. Los capítulos hemisféricos, cilíndricos o racimosos y protegidos basalmente por brácteas (tres o más), reúnen de 5 a 80 flores con brácteas interflorales. Brácteas espinosas, de obtusas a acuminadas, por lo general simples. Bractéolas cuspidadas, al menos en los bordes del capítulo. Tanto las brácteas como las bractéolas presentan margen engrosado y espinoso. Sépalos rígidos, dentados y escamulosos. Pétalos emarginados de unos 4 mm., erectos, más cortos que los sépalos y recubriendo a los estambres antes de la antesis. Fruto en esquizocarpo, de ovoide a subgloboso, más o menos cubierto por escamas. Mericarpos plano-convexos ligeramente rígidos. Costillas normalmente delgadas. No presentan carpóforo. Para favorecer la identificación de sus distintas especies europeas, se ha incluido una sencilla clave dicotómica al final de esta tesis (Anexo I).

El género *Eryngium* presenta una amplia distribución por zonas tropicales y templadas prácticamente de todo el mundo. Según Harden (1992), existen unas 250 especies descritas actualmente, aunque el número de nombres aceptados según “The International Plant Index Name” es mucho más elevado (Anexo II). Centrándonos en Europa y concretamente en la Península Ibérica, este género está representado por 14 especies de las 26 descritas en Flora Europaea (Tuntin *et al.*, 1976). Algunas de ellas están consideradas como endemismos de la Peninsulares. Este es el caso de *Eryngium dilatatum* Lam., *Eryngium duriaei* Gay ex Boiss., *Eryngium galioides* Lam., y *Eryngium tenue* Lam. La distribución de otras especies presentes en nuestras latitudes es mucho más amplia, como *Eryngium viviparum* Gay y *Eryngium bourgatii* Gouan, que también crecen silvestres en Francia. Otras abarcan un área aún mayor, como *Eryngium aquifolium* Cav., *Eryngium glaciale* Boiss., *Eryngium corniculatum* Lam., *Eryngium ilicifolium* Lam. y *Eryngium tricuspdatum* L., en toda la cuenca mediterránea. Pero las únicas que aparecen prácticamente en toda Europa y parte de Asia son *Eryngium campestre* L., *Eryngium dichotomum* Desf., y *Eryngium maritimum* L.. Además, esta última también ha sido introducida en otros continentes como Australia (Harden, 1992). *Eryngium pandanifolium* Cham. & Schlecht., es el caso contrario; se encuentra naturalizado en Portugal aunque es originario de América del Sur.

A continuación presentamos una descripción más detallada de cada una de las especies presentes en la Península Ibérica y su área aproximada de distribución en la misma. Estas descripciones han sido elaboradas tras la consulta de distintas floras (Amaral Franco, 1971; Butcher, 1961; Coste, 1903; Davis, 1972; Harden, 1992; Heywood, 1979; Pignatti, 1982; Telles Dalhinda, 1974; Tuntin *et al.*, 1976; Valdes *et al.*, 1987; Villar *et al.*, 1997).

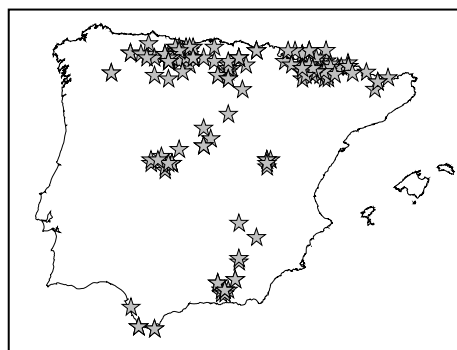
1.- *Eryngium aquifolium* Cav. Perenne; raíz negruzca engrosada; tallos erectos de 10 a 50 cm, multicaules; hojas basales pecioladas, persistentes, ligeramente coriáceas de oblanceoladas-espátuladas a obovadas, de 3.5-1.8 por 1, 2-3 ó 6 cm, ásperas, frecuentemente bidentadas, con dientes patentes y espinosos, salvo cerca de la vaina; las caulinares medias obovadas u obovado-lanceoladas, profundamente serrado-dentadas, con un diente apical largo y espinoso, pecíolo alado; inflorescencia azulada en dicasio de capítulos, rara vez en pleocasio, de 3 a 8-15 capítulos pedunculados subgloboso de 15 a 25 cm por pie de planta; protegidos por 6 ó 9 brácteas lanceoladas de 2.5-4.2 a 0.6-1.3 cm por capítulo, con 6 pares de dientes o espinas; bractéolas de ovado-lanceoladas a lineares, de 11 a 15 mm, las externas hasta con 6 pares de dientes, las internas enteras, algunas tricuspidadas; sépalos lanceolado-

aristados, de 3 mm; esquizocarpo cubierto por escamas trígonas, ligeramente alado-tortuosas en la parte dorsal. Florece de Mayo a Julio. Habita en lugares secos del Sur de España.



Mapa 1.- Distribución de *E. aquifolium* en la Península Ibérica.

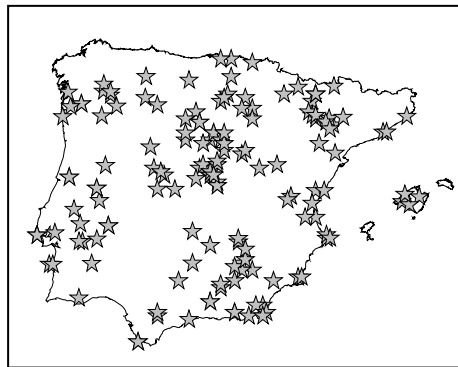
2.- *Eryngium bourgatii* Gouan. Perenne; tallos erectos de 15 a 45 cm; hojas basales ligeramente coriáceas, persistentes, de 3 a 7 cm, bi- o tri-pinnatífidas con dientes espinosos, limbo suborbicular, pecíolo tan largo como el limbo de 2 a 4 cm; inflorescencia azulada, con más de 7 capítulos pedunculados ovoideo-globosos de 1.5 a 2.5 cm; protegidos por 2 ó 5 brácteas de 10 a 15 cm, linear-lanceoladas, enteras, con 1, 2 o 3 pares de dientes espinosos; bractéolas enteras tricuspidadas; sépalos de lanceolados a ovados, aristados, de 3 mm; esquizocarpo cubierto ligeramente por escamas. $2n=16$. Habita en lugares secos, rocosos de Pirineos y otros sistemas montañosos de la Península ibérica.



Mapa 2.- Distribución de *E. bourgatii* en la Península Ibérica.

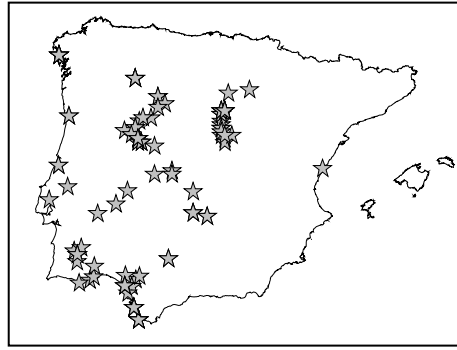
3.- *Eryngium campestre* L. Perenne; raíz tuberosa; tallos erectos de 20 a 70 cm, normalmente simples, de color verde pálido; hojas basales coriáceas persistentes, uni- o bipinnatisectas, lóbulos de oblongos a obovalados, con dientes anchos terminados en fuertes

espinas, pecíolos tan largos como el limbo de 5 a 20 cm envainantes en la bases, marcadamente espinoso-serrado, de romboidal a ovado-triangular; las caulinares medias sentadas con vaina papente, uni-pinnatisectas, lóbulos de oblongos a lanceolados, marcadamente dentados y espinosos; inflorescencias en pleocasio umbeliforme, verdoso pálido que contiene numerosos capítulos pedunculados ovoides de (0.5) 1 a 1.5 (2.5) cm; protegidos por (4) 6 u 8 brácteas linear-lanceoladas de 2-4.7 por 0.3-0.6 cm, enteras con 1, 2 ó incluso 3 pares de espinas; bractéolas enteras de 7 a 14 mm, subuladas; sépalos ovado-lanceolados, aristados, de 2.5 cm; esquizocarpo cubierto densamente por escamas sobrepuestas planas, ovado-lanceoladas, glabras o muy ligeramente pubérulas, pardas. $2n=14$ ó 28. Florece de Mayo a Septiembre. Habita en lugares secos de la Península Ibérica.



Mapa 3.- Distribución de *E. campestre* en la Península Ibérica.

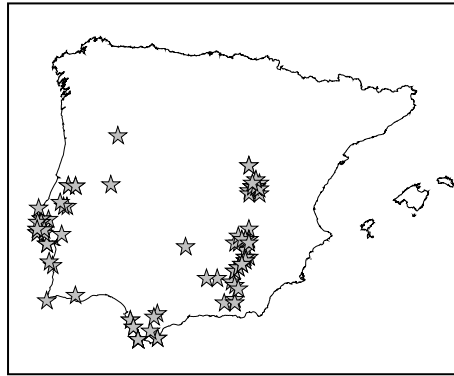
4.- *Eryngium corniculatum* Lam. Anual, rara vez bianual; raíz glaucescente; tallos erectos de 15 a 60 cm, fistulosos, escasamente ramificados, normalmente con brácteas cerca de la base de las hojas; hojas fistulosas, las basales blandas, deciduas tempranamente, pecíolo grueso, cilíndrico, con numerosos tabiques transversales, limbo ovado-oblongo de 2 a 5 cm, remotamente dentado; las caulinares medias con limbo ovado u ovado-lanceolado, irregularmente pinnatífidas, lóbulos espinosos; las caulinares superiores espinosas, 5 veces pinnatífidas; inflorescencia mixta en dicasio o pleocasio de más de 40 capítulos azulados, pedunculados, subglobosos, de ovoides a subglobosos, de 0.5 a 1 cm, con un eje prolongado en forma de espina; protegidos por 3 ó 7 brácteas de 1.5 a 2.5 cm, enteras, subaladas, linear-lanceoladas; bractéolas ovado-lanceoladas, largamente aristadas; sépalos oblongo-lanceolados, cortamente aristados de 1 a 1.5 mm; esquizocarpo cubierto densamente por escamas de 0.3 a 1.5 cm, pubérulas, blancas. $2n=16$. Florece de Mayo a Octubre. Habita en lugares expuestos a inundaciones invernales. En el Sur-Oeste de España.



Mapa 4.- Distribución de *E. corniculatum* en la Península Ibérica.

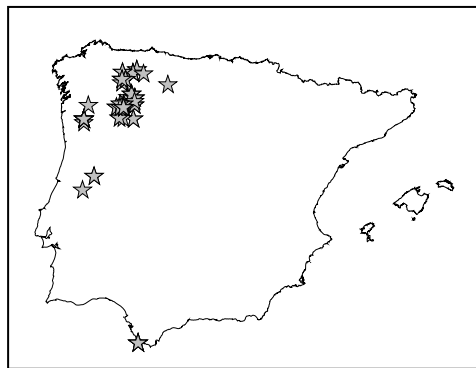
5.- *Eryngium dichotomum* Desf. Perenne; tallos erectos de 20 a 100 cm; hojas basales ligeramente coriáceas, deciduas tempranamente, limbo oblongo de 3.5-6 por 0.7-3 cm, de cordado a truncado en la base, uni- o bi-lobular (los jóvenes incluso tri-lobulados), pecíolos iguales o dos veces más largos que el limbo; inflorescencia normalmente azulada, contiene numerosos capítulos pedunculados subglobosos de 1 a 1.5 cm; protegidos por 4-6 ó 7 brácteas linear-lanceoladas de 2 a 4 cm, con 1 ó 2 pares de dientes espinosos; bractéolas enteras rara vez tricuspidadas; sépalos ovado-lanceolados de 2 a 3 mm, aristados; esquizocarpo cubierto densamente por escamas sobrepuestas. Habita en lugares secos, en el Oeste de la Región Mediterránea. No disponemos de datos suficientes para presentar la distribución de esta especie en la Península Ibérica.

6.- *Eryngium dilatatum* Lam. Perenne; raíz gruesa; tallos erectos simples, de 5 a 40 cm, rara vez ramificados; hojas ligeramente coriáceas, las basales persistentes de 2-13 cm, limbo espatulado, con 3 septos en la parte distal y ampliamente atenuado y pinnatífido hasta la vaina ancha, presenta espinas largas y muy delgadas; las caulinares medias tripartidas, con espinas fuertes, pecíolo poco patente, más o menos alado en la base; inflorescencia azulada poco ramificada, racemosa, con 12 ó 20 capítulos subglobosos, el central de 2 a 5 cm largamente pedunculado, los laterales frecuentemente subsentados; protegidos por 6 ó 9 brácteas de lanceoladas a linear-lanceoladas de 26-40 por 3-6 mm, con 6 a 9 (4-5) pares de espinas; bractéolas enteras de 7 a 16 mm; sépalos ovado-lanceolados de 2.5 mm, largamente aristados; esquizocarpo cubierto por escamas generalmente ovado-lanceoladas, planas, más densas y espinosas en la parte apical sobre las costillas. $2n=16$. Florece de Junio a Agosto e incluso Septiembre. Habita en lugares secos de la Península Ibérica.



Mapa 5.- Distribución de *E. dilatatum* en la Península Ibérica.

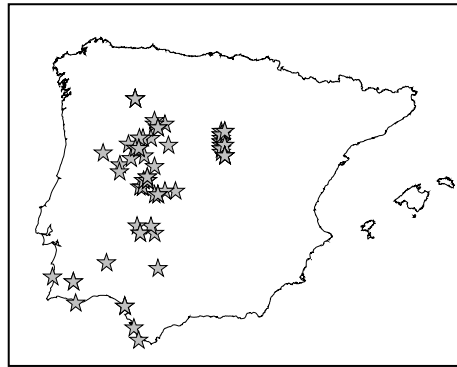
7.- *Eryngium duriaei* Gay ex Boiss (*E. duriaenum* Gay). Perenne; tallos erectos monocárpicos, de 30 a 150 cm; hojas basales persistentes, coriáceas de linear-oblanceoladas a linear-espatuladas, de 10-45 por 2.5-7 cm, con grandes dientes patentes y espinosos, limbo decurrente sobre el pecíolo; inflorescencia azulada, con más de 10 capítulos cilíndricos y pedunculados de 4-10 por 1.5-2 cm; protegidos por 7 ó 12 brácteas linear-lanceoladas de 1.5 a 5 cm, con 1 ó 3 pares de dientes; bractéolas enteras o tricuspidadas; sépalos lanceolados, aristados, de unos 5 mm; esquizocarpo cubierto densamente por escamas. Habita en lugares secos, rocosos, junto a comunidades de *Quercus* L., en montañas de la mitad Norte de la Península Ibérica.



Mapa 6.- Distribución de *E. duriaei* en la Península Ibérica.

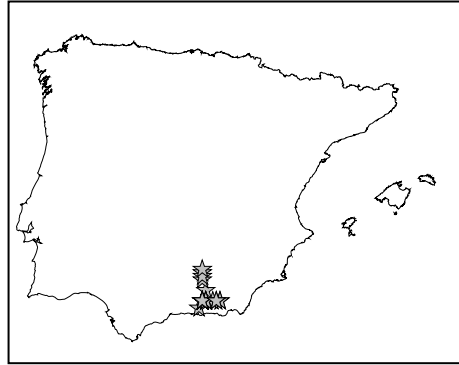
8.- *Eryngium galioides* Lam. Generalmente anual; raíz marrón de menos de 2 mm de grosor; tallos procumbentes o erectos de 4 a 15 ó incluso 30 cm; hojas basales decíduas tempranamente, de 2-6.5 por 0.5-0.8 cm, largamente peciladas, limbo de oblongo-lanceolado a oblanceolado, entero o profundamente inciso-serrado, en ocasiones ligeramente atenuado en la base; las caulinares medias sentadas, oblongas, frecuentemente con dos lóbulos basales

espinosos; inflorescencia mixta en dicasio denso antes de la antesis y muy ramificado en la fructificación, con unos 20 capítulos pedunculados de 3 a 8 mm, con unas 5 flores, los centrales solitarios, los laterales frecuentemente agrupados en por tríos; protegidos por 5-6 u 8 brácteas lanceolado-acuminadas de 8-11 por 1-3 mm, con 1 ó 2 pares de espinas, base ampliamente membranosa y abrazadora; bractéolas ausentes o muy parecidas a las brácteas; sépalos ovados, aristados, de 0.7-1.6 por 0.5-0.8 mm; esquizocarpo cubierto por escamas en la base. $2n=16$. Florece en Junio. Habita en lugares secos abiertos de la mitad Oeste de la Península Ibérica.



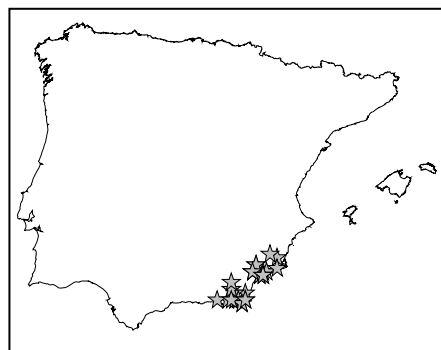
Mapa 7.- Distribución de *E. galioides* en la Península Ibérica.

9.- *Eryngium glaciale* Boiss. Perenne; tallos erectos de 5 a 20 cm; hojas basales coriáceas, limbo de 3-5 por 3-6 cm con divisiones profundas o 3 sectores, lóbulos con diente puntiagudos largos, lanceolado-acuminados, base alada, espinosa decurrente sobre el pecíolo; inflorescencia azulada con 3 ó 5 capítulos globosos, pedunculados, de 1 a 1.5 cm; protegidos por 7 u 8 brácteas estrechamente linear-lanceoladas, de 3 a 5 cm, puntiagudas con 1, 2 ó 3 pares de espinas; bractéolas tricuspidadas; sépalos ovados, cortamente aristados, de 1.5 mm; esquizocarpo sin escamas. Habita en lugares rocosos por encima de los 2500 m del Sur de España (Sierra Nevada).



Mapa 8.- Distribución de *E. glaciale* en la Península Ibérica.

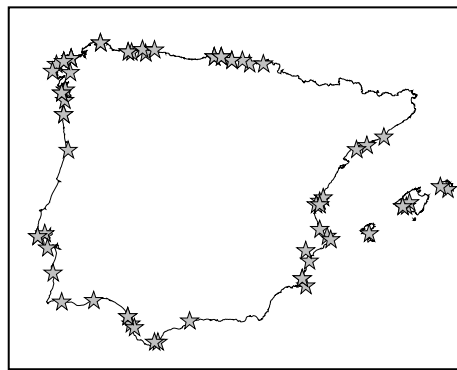
10.- *Eryngium ilicifolium* Lam. Anual; tallos glaucescentes, procumbentes o erectos, de 2 a 15 cm; hojas basales persistentes, ligeramente coriáceas, con pecíolo ligeramente más corto que el limbo, éste de abovado a suborbicular, de 8-20 por 0.5-2.2 cm, ampliamente serrado-dentado; las caulinares medias elípticas, pinnatífidas, de 2-3 cm, con 3-6 dientes trígono y espinescentes; inflorescencia prolongada, muy laxa, a veces azulada, capítulo central de 10 a 12 mm, sentado largamente sobrepasado por las ramificaciones laterales; protegidos por 5-8 brácteas de ablancoeadas a abovado-rómbicas, pinnatipartidas de 1.5-3.5 cm, con 1, 3 ó 4 dientes trígono espinosos; bractéolas romboideas, tricuspidadas, de 8 a 15 mm, con espina terminal más larga que las externas; sépalos ovados, aristados, de 1 a 2 mm; esquizocarpos cubiertos densamente por protuberancias papilosas de 0.3 a 0.6 mm, blandas e insertas en las costillas. $2n=16$ ó 18 . Florece de Junio a Julio. Habita en lugares secos del Sureste de España.



Mapa 9.- Distribución de *E. ilicifolium* en la Península Ibérica.

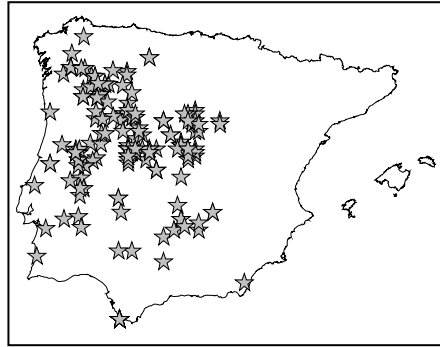
11.- *Eryngium maritimum* L. Perenne; tallos erectos, rígidos, gruesos, frecuentemente ramificados y azulados, de 15 a 60 cm; hojas marcadamente coriáceas, las basales

persistentes, con el pecíolo tan largo como el limbo, liso y de base envainante, suborbicular, de entero a trilobulado, de 4-10 por 6-14 cm, con dientes espinosos anchos; las caulinares medias cortamente pecioladas o sentadas, ovado-orbiculares, frecuentemente trilobuladas, atenuadas en la base; inflorescencia azulada, frecuentemente en dicasio umbeliforme, con 7 ó 28 capítulos subglobosos, de unos 2.5 cm; protegidos por 3 ó 5 brácteas ovadas, foliosas de 2.5-4 por 1.5-3 cm, con 1 ó 3 pares de dientes espinosos anchos; bractéolas tricuspidadas; sépalos ovado-lanceolados, aristados, de 4 a 5 mm; esquizocarpo cubierto densamente por escamas espinosas, subuladas, trígonoas, pardas. $2n=16$. Florece de (Febrero) Junio a Agosto. Habita en dunas marítimas de las costras europeas hasta los 60°.



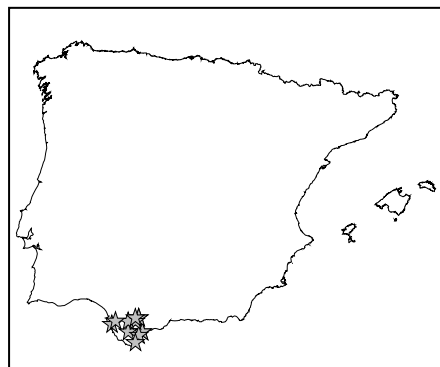
Mapa 10.- Distribución de *E. maritimum* en la Península Ibérica.

12.- *Eryngium tenue* Lam. Anual; tallos erectos de 2 a 40 cm, generalmente simples; hojas con lóbulos espinosos, las basales rosuladas, sentadas o cortamente pecioladas, obovadas, de 1 ó 2 cm, irregularmente pinnatífidas, decurrentes; las caulinares medias atenuadas de 5 a 7 veces partidas, con lóbulos linear-lanceolados; inflorescencia frecuentemente en dicasio umbeliforme, con 3 o 12 capítulos pedunculados, de globosos a ovoideos, de 0.5 a 1-1.5 cm; protegidos por 6 o 9 brácteas, estrechamente linear-lanceoladas, de 0.5-2 cm, con 6, 10 ó 12 pares de espinas; bractéolas tetracuspidadas; sépalos lanceolados, cortamente aristados; esquizocarpo cubierto densamente por protuberancias papilosas de 0.1 a 0.3 mm, blancas, preferentemente sobre las costillas. $2n=16$. Florece en Agosto. Habita sobre suelos ácidos, en lugares secos y soleados de la Península Ibérica salvo en el Noreste.



Mapa 11.- Distribución de *E. tenue* en la Península Ibérica.

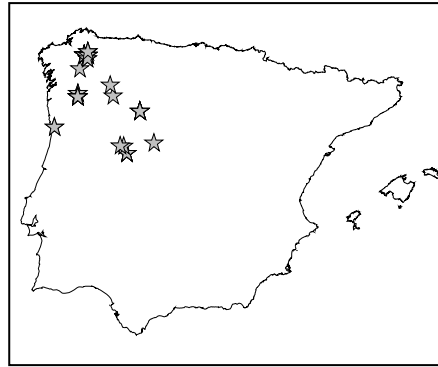
13.- *Eyngium tricuspidatum* L. Perenne; raíz tuberosa; tallos erectos, simples, muy rara vez ramificados, de 15 a 90 cm; hojas no coriáceas, las basales persistentes, con pecíolo de hasta 7 veces la longitud del limbo, ensanchado en la base, de oblongo-ovalado a suborbicular, de crenado-dentado a lacerado, cordado, de 2-6 por 1.5-5 cm; las caulinares medias de 6 a 7 veces partidas; inflorescencia en dicasio, rara vez en pleocasio, que contiene de 3 a 13 capítulos, pedunculados, hemisféricos, de 1 cm; protegidos por 4, 5 ó 7 brácteas, estrechamente linear-lanceoladas, de 1-5 por 1.1-2.3 cm, con 4 u 8 pares de dientes espinosos; bractéolas linear-lanceoladas, tricuspidadas; sépalos ovado mucronados de unos 2 mm; esquizocarpo cubierto de escamas agudas, trígonas, blancas, dispuestas sobre las costillas. $2n=16$. Florece de Junio a Agosto. Habita en lugares secos del Sur de España.



Mapa 12.- Distribución de *E. tricuspidatum* en la Península Ibérica.

14.- *Eryngium viviparum* Gay. Bianual; tallos procumbentes de 1 a 8 cm; hojas basales persistentes, linear-oblancooladas, serradas próximas o no, de 1-3 (5) por 0.3-0.5 cm, limbo decurrente sobre el pecíolo; hojas interiores de la roseta más pequeñas; inflorescencia

prolongada con más de 50 capítulos sésiles, hemisférico-aplanados, 5 u 8 capítulos florales mayores de 0.5 cm; protegidos por 10 ó 12 brácteas y bractéolas no bien diferenciadas, las superiores de lanceoladas a linear-lanceoladas, de 0.5 a 0.8 cm, con 1, 2 ó 3 pares de espinas; sépalos ovoidales, aristados, de 1 a 1.5 mm; esquizocarpo cubierto por escamas dispersas. Habita en lugares expuestos a inundaciones invernales del Noroeste de la Península Ibérica.



Mapa 13.- Distribución de *E. viviparum* en la Península Ibérica.

I.2.2.- ESTUDIOS PREVIOS

El género *Eryngium*, pese al gran número de especies que lo componen, no ha sido exhaustivamente estudiado. Sólo una mínima parte de las especies descritas hasta el momento han sido objeto de algún tipo investigación. Sin embargo, al igual que los aceites esenciales, estas contribuciones sobre su química, genética, morfología, reproducción, etc... han ido cambiando a lo largo de la historia. Ninguna de ellas se remonta a más de 40 años. Muchos estudios comenzaron por la mera curiosidad acerca de su composición química, otros para corroborar algunas de sus propiedades y, en otros casos, en busca de principios activos. A continuación se exponen, de forma cronológica, los resultados de trabajos realizados sobre este género.

Un equipo de investigación alemán, dirigido por el Dr. Hiller, es el que más ha contribuido al conocimiento de algunos aspectos químicos de especies de este género. Durante casi una década abarcaron una amplia variedad de compuestos y algunas de sus propiedades. Los oligosacáridos a los que se atribuyen efectos antimicóticos fueron identificados en algunas especies pertenecientes a este género (Hiller, 1969; Hiller y Friedrich, 1974). También contribuyeron con el estudio de las saponinas de distintas especies, *E. amethystinum* L., *E. bromeliifolium* Delar, *E. giganteum* M, *E. maritimum* L., y *E. planum*

L. (Hiller *et al.*, 1975; 1976; 1977; 1978) e identificaron entre otros C-éster berringogenol en *E. planum* L. (Hiller *et al.*, 1969; 1972; 1974; Jacker *et al.*, 1976; Voigt *et al.*, 1985).

Heywood (1971) realizó un estudio sobre la familia de las umbelíferas en general, en el que incluyó una recopilación etnobotánica sobre sus especies. El género *Eryngium* L. ha sido cultivado como ornamental por los colores de sus inflorescencias y tallos. Además, se describen los distintos usos y propiedades que se han atribuido a sus representantes, *Eryngium aquaticum* L. (= *E. virginianum* L.): emético, diaforético y expectorante; *E. caeruleum* Bieb.: tópico, afrodisíaco y antihemorróico; *E. campestre* L.: diaforético, expectorante, emético y contra desarreglos urinarios y uterinos; *E. carlinae* Delar.: digestivo; *E. dichotomum* Desf.: diaforético; *E. dilatatum* Lam.: diaforético; *E. foetidum* L.: digestivo; *E. graecum* L.: diaforético y comestible; *E. longifolium* Cav.: diurético, emenagogo y alexitérico; *E. maritimum* L.: comestible y como sustituto de *E. campestre*; *E. mexicanum* S. Wats.: diurético, emenagogo y alexitérico; *E. monocephalum* Cav.: diurético, emenagogo y alexitérico; *E. planum* L.: diurético y diaforético; *E. ternatum* Poiret.: diaforético y afrodisíaco; *E. viride* Lam.: comestible y, *E. yuccifolium* Michx.: diurético, diaforético, expectorante, emético y como bebida ceremonial.

También fueron analizadas otras especies durante la década de los setenta. Bohlmann y Zdero (1971) contribuyeron con el estudio de las siguientes especies: *E. agavifolium* Griseb, *E. alpinum* L., *E. amethystinum* L., *E. bromelifolium* de la Roche, *E. campestre* L., *E. caucasicum* Fisch, *E. coeruleum* LK., *E. giganteum* M. B., *E. planum* L., y *E. serbicum* Panc. Los extractos radiculares de todas las muestras presentaban falcarinona como compuesto común, junto con el cual se identificaron algunos de sus derivados y ésteres terpénicos, pese a que las concentraciones de los mismos no seguían un patrón fijo para las distintas especies. En cuanto a *E. campestre* L., única especie de las estudiadas presente en la Península Ibérica, identificaron los siguientes componentes: falcarinona, falcarinol y un hidroxiaacetato derivado de estos, que aparecen en la figura 7.

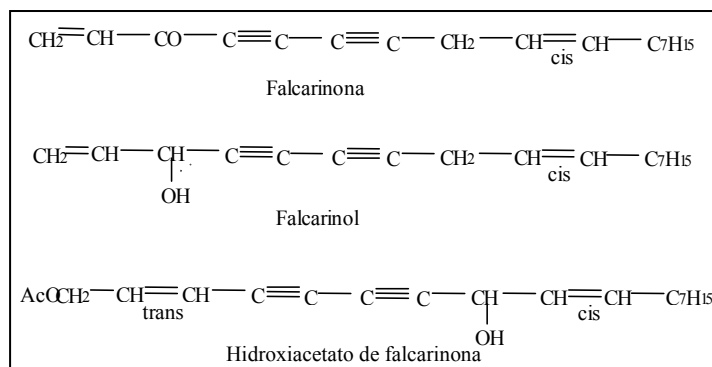


Figura 7. Compuestos identificados por Bohlmann y Zdero en *E. campestre* L.

Drake *et al.*, (1972) aislaron de los extractos crudos de *E. bourgatii* Gouan, derivados de este mismo compuesto con distintas técnicas cromatográficas y espectroscópicas. Mediante cromatografía en columna, en capa fina y espectroscopía de ultra-violeta caracterizaron como primer compuesto eluido el acetileno de falcarinona (4-hidroxi-1,1,5-trimetil-2-formil-ciuolohexadien-(2,5)-angelato). Sin embargo, el compuesto mayoritario eluyó con un disolvente más polar. Empleando técnicas de espectroscopía de ultra-violeta, infra-rojo, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear fue identificado como 6-pentil-2-[2-oxo-butin(3)-iliden]-tetrahidropirano ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$). Se trata de un compuesto de interés por presentar un lazo acetilénico terminal, no muy común en la naturaleza y por la alta concentración en la que se encuentra en esta especie (750 mg/Kg raíz). También se detectaron trazas de un aldehído terpénico.

Font Quer (1979) en su tratado de plantas medicinales, recoge las propiedades atribuidas tradicionalmente a algunas de las especies de este género presentes en la Península Ibérica. La ingestión del agua de la cocción de las raíces de *E. campestre* L., vulgarmente conocido como cardo corredor, eringio, cardo estelado o trabalón según las zonas, provoca la orina, sana los retortijones del vientre, es emenagogo y carminativo. *E. maritimum* L., posee las mismas virtudes que el cardo corredor, pero con una efectividad mayor. Por su contenido en saponinas, la raíz se recomienda contra la hidropesía, los edemas de las extremidades inferiores y las arenillas entre otras enfermedades. En último término y, por lo que respecta a *E. bourgatii* Gouan, más que atribuirle usos o propiedades, se resalta la creencia popular de que inhibe los efectos de la mordedura de serpiente en las comadrijas al actuar como alexitérico.

Durante la década de los ochenta, las investigaciones sobre el género *Eryngium* dieron un pequeño giro. Las propiedades terapéuticas, que se le atribuyen a distintas especies en medicina popular, plantearon nuevos enfoques en la confirmación y en la identificación de las sustancias responsables de las mismas. Con este propósito, Lisciani *et al.* (1984), realizaron un estudio sobre las propiedades antiinflamatorias de *E. maritimum* L., otra de las especies presentes en la Península Ibérica. Los extractos obtenidos con cloroformo (extracto lipofílico) y etanol (extracto hidrofílico) de las raíces de esta especie, fueron administrados a ratas de laboratorio con edemas de pata inducidos por carragenina y contra granulomas de granos de algodón. La fracción hidrofílica inhibía los edemas de pata a partir de dosis de 1248 mg/kg correspondientes a 4 gramos de planta seca. El hidrofílico, a dosis superiores de 1248 mg/kg, producía un incremento del peso del bazo, mientras que prácticamente no afectaba al granuloma, al peso corporal, al timo o a las glándulas adrenales. La fracción lipofílica no produjo efecto alguno en estos parámetros. Igualmente, comprobaron que el ácido acetil salicílico prevenía la formación de edemas a dosis de 100-200 mg/kg. Los resultados obtenidos corroboraron que el uso de sus raíces en medicina popular tiene una base científica. El estudio químico de esta especie reveló la presencia de saponinas, triterpenos, flavonoides y tres ácidos orgánicos: piperólico, tiglicico y angélico. Parece ser que su actividad antiinflamatoria puede deberse a alguno de sus compuestos que actúan mimetizando esteroides o como estimuladores sobre las glándulas adrenales.

Otros investigadores continuaron con los estudios sobre la química de este género, paralelamente a los ya mencionados etnobotánicos. Pinar y Galán (1985) se centraron en las cumarinas de *E. ilicifolium* Lam., una de las especies endémicas de la Península Ibérica, mediante técnicas de cromatografía en capa fina y resonancia magnética nuclear de protón. Un tiglato (50%), un angelato (17%) y un senecioato (33%), todos ellos esterificados con marmesina, fueron identificados tras su extracción con éter dietílico. Mediante una saponificación metanólica posterior, y pese a que se trata de un género pobre en cumarinas, se identificaron deltoina, prantsquingina y (+)-marmesina tiglato de los extractos de esta especie.

Erdelmeier y Sticher, (1985) valoraron los extractos radiculares obtenidos con éter de petróleo de *E. campestre* L., otra especie presente en la Península, empleando técnicas de cromatografía, ultra-violeta, infra-rojo y resonancia magnética nuclear. Los principales compuestos identificados, aegelinol, aegelinol benzoato, aegesillina y grandivitina, aparecen representados en la figura 8. Todos ellos presentan un esqueleto base de cumarina 7-

alcoxilado, por lo que son derivados de cumarina. Otros dos compuestos, estigmasterol y palmitoil, fueron completamente caracterizados por sus puntos de ebullición tras cristalización, sus espectros de infra-rojo y sus espectros de masas en comparación con patrones, o con los previamente publicados.

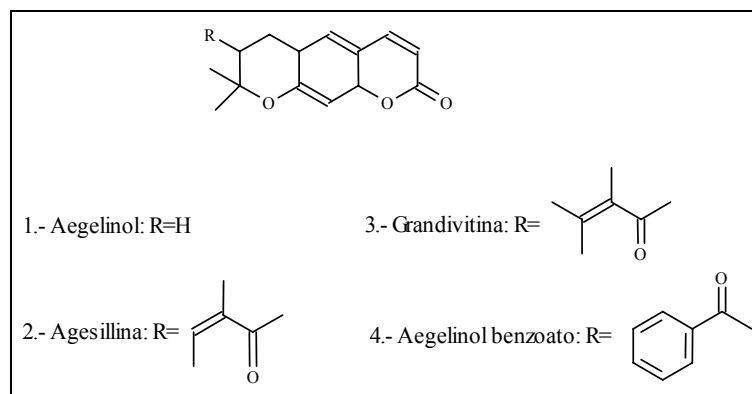


Figura 8. Compuestos con esqueleto de cumarina identificados en *E. campestre* L.

Erdelmeier y Sticher, (1986) comprobaron que en los extractos clorofórmicos de las raíces de esta misma especie predominan los glicósidos monoterpénicos del tipo ciclohexanona. Para la identificación de sus componentes mayoritarios, 3-(β -D-glucopiranosiloximetil)-2,4,4-trimetil-2,5-ciclohexadien-1-ona y 3(β -D-glucopiranosiloximetil)-2,4,4-trimetil-2-ciclohexen-1-ona, se emplearon las técnicas de cromatografía de capa fina, resonancia magnética nuclear de carbono 13 y protón, ultravioleta e infra-rojo. Los compuestos identificados aparecen representados en la figura 9.

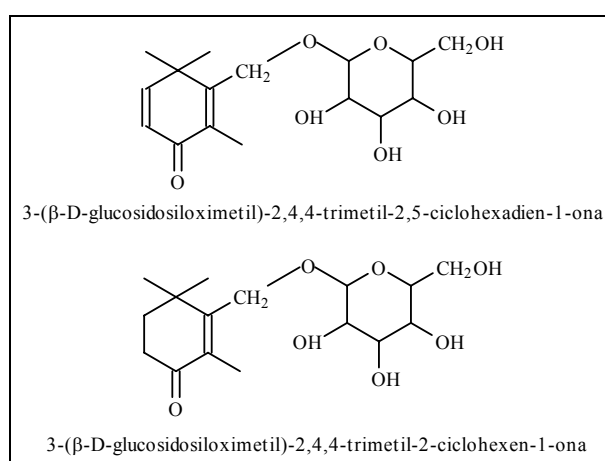


Figura 9. Glicósidos monoterpénicos de *E. campestre* L.

E. foetidum L., especie nativa de América del Sur, que también crece en China, India y Sureste asiático, ha sido objeto de distintos estudios. Simon y Singh (1986) comprobaron desde el punto de vista farmacológico o terapéutico, que los extractos acuosos denominados vulgarmente como “espíritu de mala hierba” presentan propiedades anticonvulsivas. Las hojas de esta especie, han sido utilizadas como verdura cruda o guisada, e incluso como condimento, mientras que las raíces se han empleado en medicina popular contra problemas digestivos. Saenz *et al.* (1997), estudiaron las propiedades antiinflamatorias y analgésicas de la cocción de sus hojas. Los residuos secos de la misma, administrados por vía oral a ratas, inhiben edemas inducidos con carragenina en sus patas. El efecto antiinflamatorio tópico fue demostrado por reprimir la inflamación de oído causada por acetato de 12-*o*-tetradecanoilforbol (TPA). La actividad mieloperoxidasa fue también evaluada en tejidos inflamados. Cuando se procedía a una administración tópica su efecto dependía de la dosis, aunque resultaba más activo que la administración vía oral. La actividad analgésica fue evaluada con estimulación química y térmica. Los extractos inducen una potente inhibición del número de calambres abdominales provocados por ácido acético como estímulo doloroso. En la misma línea de investigación, García *et al.* (1999) y Wolfe *et al.* (2000), estudiaron esta especie para caracterizar los componentes responsables de las propiedades que se le atribuían. Los compuestos terpénicos predominan en la extracción realizada con hexano. La fracción cromatográfica de los mismos rindió α -colesterol, brasicasterol, campesterol, estigmasterol (componente mayoritario 95%), clerosterol, β -sitosterol, δ -5-avenasterol, δ -(5)-24-estigmastadienol y δ -(7)-avenasteral que, en conjunto, presentaron actividad antiinflamatoria en edemas inducidos de ratón, y una potente reducción de la actividad mieloperoxidasa. De acuerdo con estos resultados, concluyeron que se trata de una especie efectiva contra procesos tópicos de inflamación. El compuesto mayoritario, por separado, también mostró estas propiedades, aunque no puede considerarse como único responsable de los efectos descritos. Por último cabe destacar que esta especie presenta alta capacidad de regeneración a partir de raíces y hojas por lo que podría emplearse como fuente de los compuestos anteriormente mencionados (Arockiasany e Ignacimuthu, 1998).

Las propiedades alelopáticas de este género, también han sido fuente de investigaciones. Spencer, (1986) comprobó que los compuestos extraídos con hexano de las semilla de *E. paniculatum* Delar, presentaban actividad inhibitoria en la germinación de *Abutilon theophrasti* Medic. Los extractos fraccionados y monitorizados por bioensayo revelaron angelato 2,4,4-trimetil-3-formil-2,5-ciclohexadienil como único componente activo

en esta reacción. Este compuesto, que aparece en la figura 10, también ha sido descrito en otra especie de la misma familia, *Bupleurum gibraltarium* Lam., (Velasco-Negueruela *et al.*, 1998) y aunque se desconoce si los aldehídos terpénicos juegan o no algún papel alelopático, son los primeros candidatos como constituyentes de las raíces.

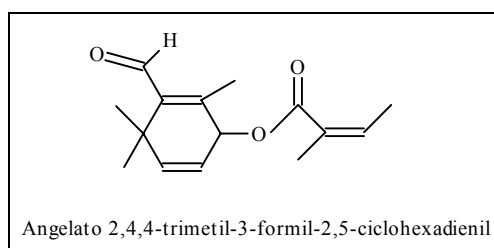


Figura 10. Compuesto aislado de *E. paniculatum*, inhibidor de la germinación.

Yaniv *et al.* (1987), realizaron un exhaustivo estudio etnobotánico sobre las plantas medicinales de Israel. Entre las 16 que han sido empleadas tradicionalmente en tratamientos hipoglucemiantes, se encuentra *E. creticum* Lam., al que se le reconoce y atribuye dicha propiedad terapéutica por primera vez. Posteriormente, Al-khalil (1994) realizó un estudio fitoquímico de esta misma especie aislando e identificando de sus extractos los siguientes compuestos: deltona, marmesina, quercetol, 3-(β -D-glucopyranosiloximetil)-2,4,4-trimetil-2,5-ciclohexa-dien-1, β -sitosterol, β -sitosterol- β -D-glucopiranososa, manitol y dulcitol.

En la década de los noventa, el género *Eryngium*, siguió suscitando curiosidad en cuanto a los usos terapéuticos que tradicionalmente se le han reconocido. Navarrete *et al.*, (1990) realizan un estudio sobre la química de *E. heterophyllum* Eugelm, debido al uso colerético y a los efectos hipocolesterémicos que se le han atribuido popularmente en México. Los principales compuestos responsables de las mencionadas actividades y aislados de la planta fueron manitol, glucosa y β -sitosterol. Los resultados mostraron efectos hipocolesterémicos significativos en ratas, reduciéndoles el nivel de colesterol en un 20% o 27% según fueran tratadas con extractos acuosos o metanólicos respectivamente. El experimento se repitió con mujeres de edades comprendidas entre 30 y 35 años, pero a diferencia de los resultados con las ratas, los obtenidos sobre humanos no revelaron cambios significativos en los niveles de colesterol en sangre, aunque sí tuvo efectos significativos como hipotensor. La ineficacia del tratamiento para el colesterol pudo deberse a no haber controlado la dieta de las pacientes.

En la misma línea de investigación, Janjua *et al.* (1993), realizaron un estudio sobre los elementos traza de distintas hierbas para evaluar su utilización, por considerarse popularmente como afrodisiacos. Las cenizas tratadas de *E. campestre* revelaron altas cantidades de zinc (290.5 µg/g), cobre (29.6 µg/g), manganeso (0.55 µg/g), litio (0.39 µg/g) y magnesio (0.15 µg/g) por lo que puede considerarse apropiada la utilización de esta planta con dicho fin y para aumentar la fertilidad. Las cantidades de zinc y cobre encontradas en distintas especies ha justificado su utilización como afrodisiacos en medicina tradicional. Muchas hierbas han sido utilizadas en este sentido para evitar la disminución de potencia sexual, aumentar el dicho deseo sexual, aumentar la producción de esperma y la erección del pene. Estas propiedades están ligadas a elementos traza como zinc, cobre, magnesio, calcio, selenio, manganeso y fósforo, siendo el principal implicado el zinc.

E. campestre, ha sido una de las especies más investigada, tal vez por su amplia distribución. Kartnig y Wollf (1993) estudiaron los flavonoides de las partes aéreas de esta especie, e identificaron como principales componentes astragalina, isoquercetina, isoramnetina, canferitrina, canferol-3-*o*-cafeil-glicósido, canferol-3-*o*-di-*p*-cumaril-glicósido, canferol-7-*o*- α -L-ramnósido, quercetin-3-*o*-di-*p*-cumaril-glucósido, quercetina, rutina y un glucósido no identificado completamente (canferol-3,7-*o*-diramnósido-X''(X''''?)-glucósido). Posteriormente, Hohmann *et al.* (1997) realizaron un nuevo estudio sobre los derivados flavonólicos de las partes aéreas de esta especie, utilizando distintos tipos de cromatografía. Los principales compuestos identificados fueron: ácido cafeico, ácido clorogénico, faltarinol, isoramnetina, canferol 3-*o*- β -D-glucosido-7-*o*- α -L-ramnósido, canferol, manitol, quercetina, rutina, tilirosido y la mezcla de dos compuestos canferol 3-*o*- β -D-(2'-C-*p*-cumarilglucósido) y su isómero *trans*. Pese a que este último había sido identificado previamente en *Quercus suber* L., es la primera vez que se describe la presencia del isómero *trans*.

El interés suscitado por el origen de los organismos vivos, junto con el avance de nuevas tecnologías, ha hecho posible el estudio de relaciones filogenéticas entre distintos grupos emparentados. El género *Eryngium* ha sido objeto de este tipo de investigaciones para establecer su grado de parentesco con otros representantes de su misma familia. Las variaciones en la secuencia nucleotídica del intrón cloroplástico responsable del gen ARN polimerasa C₁ (rpoC₁) ha sido empleado para evaluar las convergencias y divergencias de 25 miembros de la familia *Apiaceae*, subfamilia *Apioidae*, junto con otros 5 grupos de

Apiaceae, subfamilias *Hydrocotiloideae* y *Saniculoideae* (Downie *et al.*, 1996). A la vista de los resultados obtenidos se puede considerar que la subfamilia *Apioideae*, monofilética, es un elemento basal del árbol y se trata de un grupo hermano a *Eryngium*, único representante de los ejemplares examinados de la subfamilia *Saniculoideae*. Plunkett *et al.* (1996), basándose en las secuencias *rbcL*, intentaron establecer relaciones dentro del Orden *Apiales*, trabajando con miembros de las familias *Apiaceae* y *Araliaceae*. Más recientemente, Vargas *et al.* (1998) secuenciaron el ADN ribosomal de algunas de las especies de esta familia, descubriendo que las sanículas hawaianas constituyen un grupo monofilético que desciende de un antecesor de *Sanicula* sección *Sanicoria* del Nor-Oeste americano, que llegó a las islas casi con toda seguridad mediante ornitocoría. Con los resultados obtenidos a partir de secuencias de especies de los géneros *Astrantia* y *Eryngium*, elaboraron dendogramas que mostraban máxima parsimonia.

Además de la química de sus especies, *Eryngium* también ha sido investigado para conocer mejor su ciclo biológico. Este es el caso de *E. cuneifolium* Small., nativo de Norte América con una distribución reducida a las garrigas de Florida y en peligro de extinción (Menges y Kimmich, 1996). Encuentra su óptimo de crecimiento en espacios abiertos sin vegetación de gran altura y al ser pirófito, su ciclo está ligado y depende, en gran medida, del fuego. De hecho, cuando los microhabitats en los que se desarrolla no sufren quemaduras periódicas, o aumenta la vegetación arbustiva y arbórea, se registran drásticos descensos en sus poblaciones con una mortalidad de hasta el 30%. Dicha regresión está íntimamente ligada a las relaciones de competencia que se establecen entre las distintas especies de un mismo nicho. Aunque aún no ha sido demostrado experimentalmente, se cree que en este proceso pueden intervenir también alelopatías provocadas por distintos tipos de compuestos.

La fitopatología está relacionada con la conservación de especies desde el momento en que conocer una enfermedad es útil para prevenirla o evitarla. En este sentido, se ha estudiado otra de las numerosas especies del género que nos ocupa. Fisher *et al.* (1997), realizaron un estudio sobre las enfermedades que sufren algunas plantas de jardín, entre ellas *E. amethystinum* L., herbácea cultivada comúnmente como ornamental en Estados Unidos. La enfermedad producida por el virus del mosaico del pepino sobre esta planta exhibe amarillamiento, enanismo, manchas cloróticas y follaje destruido. En los ejemplares recolectados fue evaluada la presencia de infección vírica mediante el análisis de ARN de doble banda. Con anticuerpos específicos y utilizando ELISA como técnica principal, se

confirmó la presencia de virus del mosaico del pepino (CMV) en todas las plantas con esta sintomatología, sin aparecer en aquellas aparentemente sanas. Las plantas de jardín, al ser casi todas perennes, pueden actuar como huéspedes reservorio de CMV para otras plantas de temporada. Los medios de prevención y curación para esta enfermedad no se mencionan.

Retomando los estudios sobre las propiedades terapéuticas de algunas especies, Alkofahi *et al.* (1997), estudiaron los efectos de los extractos foliares y radiculares de *E. creticum* Lam., sobre el veneno de una serpiente y un escorpión americanos, *Cerastes cerastes* L., y *Leiurus quinquestriatus* Ehrenberg respectivamente. La extracción se realizó con agua destilada a temperatura ambiente, en calor y también con etanol al 80%. Posteriormente se procedió a su concentración por evaporación, y por último se resuspendieron en suero salino estéril para su utilización. La liberación de hemoglobina, procedente de eritrocitos lavados, fue utilizada para establecer la actividad hemolítica de los venenos empleados. Los extractos frescos de *E. creticum* inhibieron completamente la actividad hemolítica de *C. cerastes*, los secos resultaron efectivos hasta un 79%, mientras que los obtenidos en caliente fueron los menos activos, casi la mitad. En cuanto a los resultados obtenidos sobre *L. quinquestriatus*, presentaron más efectividad los extractos procedentes de material fresco (100%), que los de material seco (78%), al igual que en el caso de la serpiente. Los obtenidos a temperatura ambiente también resultaron más potentes que los obtenidos en caliente, aunque su descenso no fue tan drástico como en el caso de la serpiente. En animales tratados se ha comprobado que estos extractos combinados con el veneno de escorpión prolongan el periodo de supervivencia entre 20 minutos y 8 horas y con el veneno de la serpiente entre 12 y 72 horas. Los compuestos aislados de *E. creticum* e identificados como responsables de esta actividad fueron D-manitol y sitosterol. La alexiteria contra el veneno de serpientes también ha sido atribuida popularmente a *E. bourgatii* Gouan, como se comentó anteriormente, aunque no ha sido testado experimentalmente (Font Quer, 1979).

También se ha hecho uso del género *Eryngium* para la restauración de la cubierta vegetal. Walmsley y Davy (1997a,b,c,) realizaron diferentes estudios de repoblación de la vegetación costera en el Reino Unido. *Eryngium maritimum* L., tiene gran representación e importancia en estos ecosistemas de dunas tan característicos. Es una de las pocas especies que soporta estas condiciones y evita en cierta medida el avance de las dunas. Además, se han estudiado los diferentes factores que pueden afectar al desarrollo y posterior adaptación de este tipo de vegetación al lugar de la restauración. Por este motivo, y de acuerdo con sus

resultados, siempre que sea posible se ha de intentar recuperar zonas modificadas por la acción del hombre con las especies propias del lugar.

Por último, el género *Eryngium* ha sido citado, más recientemente y de forma general, en diferentes estudios. Desde el punto de vista palinológico, Daners y Tellería (1998), analizaron 21 muestras de mieles comerciales de Uruguay para su clasificación botánica y geográfica. Uno de los pólenes con mayor presencia en las distintas mieles estudiadas correspondía a representantes del género *Eryngium*, aunque no pudieron identificar la especie concreta a la que pertenecía.

Desde el punto de vista de la dispersión, Chaila *et al.* (1998), estudiaron el proceso de diseminación de *E. paniculatum* Delar. Con la ayuda de colectores de semillas colocados a distintas alturas, y a la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que aquellos situados a 5 centímetros sobre el suelo mostraron los mejores resultados, con mayor número de semillas en comparación con el resto de los colectores localizados a distintas alturas. Por lo tanto, se trata de una especie con un margen estrecho de diseminación natural, no favorecida por factores externos.

Respecto a la biología germinativa, Morgan (1998a), realizó un estudio comparativo con semillas de 28 especies perennes del Sur de Victoria (Australia). Todas ellas fueron sometidas a un régimen de oscuridad ó 12 horas de luz blanca diurna y a un temperatura de 20/10°C. De acuerdo con los resultados obtenidos, *E. ovinum* Cunn., no germina en régimen de oscuridad. Esta misma especie también ha sido estudiada por el mismo autor debido a su importancia en pastizales para cubrir calvas o brechas de vegetación naturales o provocadas en el Sureste de Australia (Morgan, 1998b).

En cuanto al estudio sobre los factores que regulan la floración, Ohana y Weiss (1998), seleccionaron *E. planum* L., introducido en Israel como ornamental hace más de 20 años. Con el fin de intentar adelantar y sincronizar su floración se investigaron los factores que pueden estar involucrados en este proceso. Se ha comprobado que los genéticos no están implicados, pero sí los fisiológicos. Anteriormente, Voigt *et al.* (1985), habían estudiado las principales saponinas extraídas de sus raíces.

E. alpinum L., ha sido estudiado desde el punto de vista de la conservación de especies por encontrarse en peligro de extinción en los Alpes europeos (Gaudeul *et al.*, 2000; 2002). La diversidad genética de catorce poblaciones de los Alpes franceses ha sido analizada empleando técnicas de genética molecular (ampliación de secuencias de ADN y ARN). La variabilidad intrapoblacional, relativamente alta, mantuvo una correlación directa con el tamaño muestral. Colonizaciones postglaciales o procesos de cuello de botella han sido propuestos para explicar las altas pero azarosas diferencias genéticas. Los autores propusieron el mantenimiento del mayor número de poblaciones para conservar la diversidad y reducir el peligro de extinción.

I.2.3.- ACEITES ESENCIALES

Como ya se ha comentado en el apartado anterior, los estudios sobre el género *Eryngium* son escasos en comparación con el número de especies que lo forman. Los trabajos sobre la composición química de los aceites esenciales del mismo son igualmente pobres. Tan sólo una mínima parte de sus representantes han sido estudiados, todos ellos en los últimos diez años. A continuación se exponen, de forma cronológica, los resultados de las investigaciones sobre los aceites esenciales realizados hasta el momento para este género.

El aceite esencial de *E. foetidum* L., procedente de Vietnam, de acuerdo con los resultados obtenidos en nuestras búsquedas bibliográficas, fue el primero descrito (Leclercq, 1992). Se estudió utilizando técnicas de cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Las partes aéreas de la planta rindieron 0.12% de aceite extraído por destilación en corriente de vapor. De los 19 compuestos identificados, los fundamentales fueron: (*E*)-2-dodecanal (45.5%), ácido 2-dodecanoico (15.5%), ácido dodecanoico (8.6%), (*E*)-2-tetradecanal (5.3%), ácido decanoico (3.5%), ácido undecanoico (1.5%) y 2,4,5 ó 2,4,6-trimetilbenzaldehído (1.4%) (Leclercq, 1992). Poco después, esta especie volvió a ser estudiada (Wong *et al.*, 1994), pero además del aceite de las hojas, también se procedió a la extracción del de las raíces y se incorporó la resonancia magnética nuclear de protón a las técnicas empleadas en el trabajo anterior. El aceite de las hojas contenía alcanales y alquenes como principales categorías de compuestos químicos. En contraste, el aceite de las raíces presentaba gran cantidad de aldehídos aromáticos y terpénicos. El rendimiento del aceite esencial fue de 0.02% para las hojas y 0.03% para las raíces. Ambos aceites se caracterizaron por la presencia de sesquiterpenos, pequeñas

cantidades de monoterpenos y una alta proporción de aldehídos (>83%). Los componentes fundamentales del aceite extraído de las hojas fueron: (*E*)-2-dodecanal (59.7%), 2,3,6-trimetilbenzaldehido (9.6%), dodecanal (6.7%), (*E*)-2-tridecanal (4.6%), 2-formil-1,1,5-trimetilciclohexa-2,5-dien-4-ol (ferulol, 2.1%) y 2,3,4-trimetilbenzaldehido (1.7%). Los compuestos fundamentales del aceite de las raíces fueron 2,3,6-trimetilbenzaldehido (37.5%), 2-formil-1,1,5-trimetilciclohexa-2,4-dien-6-ol (19.8%), 2-formil-1,1,5-trimetilciclohexa-2,5-dien-4-ol (9.8%) y 2,3,4-trimetilbenzaldehido (5.4%). Los compuestos, ferulil e isoferulil ester que parecen ser precursores de 2,3,4- y 2,3,6-trimetilbenzaldehido, han sido identificados también en otras especies de este género. Algunos de los compuesto más representativos de estos extractos aparecen en la figura 11.

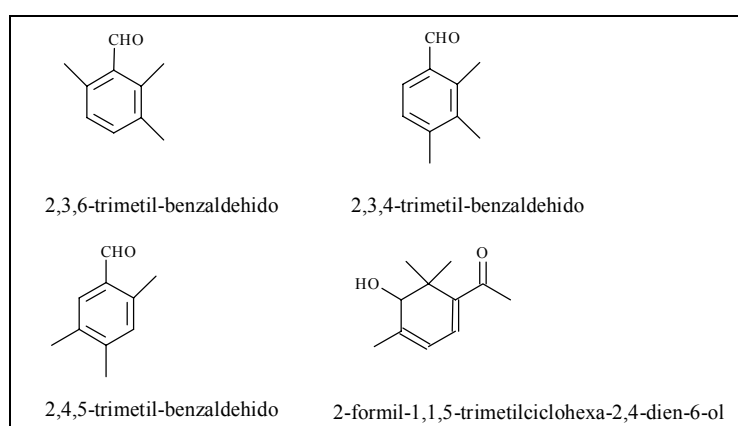


Figura 11. Compuestos identificados por Wong *et al.* (1994) en *E. foetidum* L.

Pino *et al.* (1997a, 1997b), realizaron un nuevo estudio sobre los aceites esenciales de *E. foetidum* procedente de Cuba con técnicas de cromatografía de gases y cromatografía de gases asociada a espectroscopía de masas. Fueron caracterizados 36 compuestos del aceite esencial extraído de las semillas, con un rendimiento de 0.2% e identificaron como componentes fundamentales carotol (19.3%), (*E*)- β -farneseno (10%), (*E*)-anetol (7.4%), α -pineno (7.7%), β -bisaboleno (6.7%), γ -terpineno (4.6%) y α -cedreno (3.4%). Los compuestos fundamentales de los 46 identificados fueron 2,4,5-trimetilbenzaldehido (20.5%), ácido hexadecanoico (12.1%), carotol (10%), (*E*)-2-dodecanal (5.7%), metil-(cis,cis)-9,12-hexadecanoato (4.7%), dodecanal (4%), decanal (4%) y nonanol (3.4%).

Otra de las especies cuyos aceites esenciales han sido estudiados es *E. maritimum* L., (Kubeczka *et al.* 1998). Los aceites de sus hojas y frutos se caracterizaron por la abundancia de germacreno D con 43.1% y 42.4% del total de aceite respectivamente y por la presencia de

9-muurolen-15-aldehyde, un nuevo aldehído sesquiterpénico (22.4% y 16.4% respectivamente). Los compuestos fundamentales del aceite extraído de las raíces fueron γ -guaiene (40.2%), 2,3,4-trimetilbenzaldehído (24.5%) y germacreno D (10.6%).

Cobos *et al.*, (2002) analizaron el aceite esencial de *Eryngium paniculatum* Cav., nativo de América del Sur. Sus inflorescencias sometidas a hidrodestilación rindieron 0.45% de un aceite amarillo pálido. Dicho aceite fue analizado mediante cromatografía de gases y ésta acoplada a espectrometría de masas. De los veintitrés compuestos identificados en la esencia, (*E*)-anetol (52.6%) y α -pineno (19.1%) fueron los dos únicos considerados como fundamentales.

En último lugar, Brophy *et al.* (2002), estudiaron los aceites esenciales de distintas especies de este género presentes en Australia mediante técnicas de cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Los principales compuestos identificados del aceite extraído de *E. expansum* F. Muell, fueron 7-*epi*- α -selineno (38.3%), *cis*- β -guaieno (10.8%), 2,3,6-trimetilbenzaldehído (8.0%) y (*E,E*)- α -farneseno (7.3%). El aceite extraído de las hojas de *E. rostratum* Cav., presentó espatulenol (20.0%) y β -bisabolol (8.6%) como compuestos fundamentales, mientras que el aceite de sus frutos contuvo β -bisabolol (65.3%) como componente fundamental. El aceite de las partes vegetativas de otra de las especies estudiadas, *E. vesiculosum* Labill., se caracterizó por la presencia de β -cariofileno (20.3%), germacreno D (19.2%) y α -humuleno (8.8%). Además, los aceites de dos poblaciones de una especie australiana, aún no descrita, presentaron α -pineno (14.5-46.2%), biciclogermacreno (7.1-16.4%), cubebol (0.6-9.0%) y espatulenol (0.8-8.7%) como componentes fundamentales. Por último, en este trabajo también se describe la composición de *E. pandanifolium* Cham. y Schldl, originaria de América del Sur y naturalizada en Europa y Australia. El aceite de sus hojas presentó acetato de bornilo (20.8%), β -selineno (13.8%), α -selineno (11.3%) y α -muuroleno como compuestos fundamentales, mientras que los frutos rindieron heptanol (11.5%) y β -selineno (9.2%).

El género *Eryngium* tiene una amplia distribución a nivel mundial y una buena representación en la Península Ibérica, como ha quedado reflejado a la largo de lo expuesto hasta el momento. Sin embargo, los conocimientos del mismo en general y de su química en particular, especialmente sus aceites esenciales, son realmente paupérrimos. Tan sólo una mínima parte de sus especies han sido objeto de algún tipo de estudio. Este hecho, junto con

la utilización de muchas de ellas en medicina popular o en etnobotánica, han contribuido al planteamiento y desarrollo de la presente Tesis Doctoral. Además, creemos que este trabajo podría contribuir al conocimiento de especies que puedan ser empleadas como fuente de nuevos principios activos, o bien de otros compuestos químicos que sirvan como base en la experimentación farmacológica o en la síntesis de nuevos medicamentos. También se pretende establecer relaciones quimiosistemáticas entre los miembros del grupo.

El presente trabajo de investigación se ha realizado teniendo en cuenta todo lo antedicho y se puede considerar como el primer estudio exhaustivo sobre el aceite esencial de las especies del género *Eryngium* L., en la Península Ibérica e incluso a nivel mundial. Hasta la fecha no tenemos constancia de ningún trabajo previo que describa la composición de los aceites de todos o de la mayoría de sus táxones presentes en un determinado país o territorio, sino la descripción puntual de alguno de ellos.

II- OBJETIVOS

II. OBJETIVOS

Al comienzo de la presente memoria se plantearon distintos objetivos a conseguir a lo largo de su desarrollo y que a continuación se detallan:

1.- Los aceites esenciales de las especies del género *Eryngium* L., presentes en la Península Ibérica no se han estudiado con anterioridad, en consecuencia, el primer objetivo, que se plantea, es proceder a su extracción.

2.- Debido a las propiedades terapéuticas demostradas en otras especies de este género, el segundo objetivo pretende caracterizar los compuestos fundamentales de cada uno de los táxones recolectados, así como su posible uso como nuevos principios activos.

3.- Puesto que se trata de un estudio sobre la mayoría de las especies del género en la Península Ibérica, como tercer objetivo se pretende establecer las relaciones fitoquímicas de las distintas especies estudiadas del género *Eryngium* y, si es posible, su quimiosistemática.

III. MATERIAL Y MÉTODOS

III. MATERIAL Y MÉTODOS

III.1.- MATERIAL BIOLÓGICO

Como ya se ha comentado, uno de los principales objetivos de la presente tesis es aportar la mayor información posible sobre el aceite esencial de las distintas especies del género objeto de estudio. Por ello y por la amplia distribución que presenta *Eryngium* en la Península Ibérica, la revisión y recolección del material vegetal se planificó y desarrolló de la siguiente manera:

1.- Consulta a las bases de datos de los principales herbarios de España y Portugal, para tener una idea aproximada sobre la distribución de cada una de las especies presentes en la Península Ibérica. Por razones de tiempo, de distancia y por que la presente tesis no trata la revisión taxonómica del género, tan sólo se ha consultado una parte de los especímenes de herbario. Con todos los datos recopilados, que aparecen como anexo al final de la tesis (Anexo III), se elaboraron los mapas de distribución. Los herbarios consultados, todos ellos citados en Index Herbariorum (Holmgren *et al.*, 1990), fueron los siguientes:

ALME-: Estación de Zonas Áridas. Almería.

BCF-: Facultad de Farmacia, Universidad de Barcelona.

BIO-: Departamento de Biología Vegetal y Ecología, Universidad del País Vasco. Bilbao.

JACA-: Unidad de Geobotánica, Instituto Pirenaico de Ecología. Jaca.

LISU-: Instituto Botánico, Facultad de Ciencias. Lisboa.

MA-: Real Jardín Botánico. Madrid.

MACB-: Facultad de Biología, Universidad Complutense de Madrid.

FCO-: Facultad de Biología, Universidad de Oviedo.

SALA-: Facultad de Biología, Universidad de Salamanca.

SANT-: Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela.

VAB-: Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad de Valencia.

2.- Elección de las localidades de muestreo, seleccionando aquellas en las que las citas eran más numerosas, para realizar muestreos selectivos y recolectar el mayor número de ejemplares posible. La herborización se llevó a cabo desde Julio de 1998, comienzo de la

presente tesis, hasta Julio de 2000. Pese a los repetidos intentos, fue imposible recolectar algunos ejemplares, bien porque las localidades no fuesen exactas, bien porque pudiesen ser plantas bianuales o quizás por haberse modificado sus áreas de distribución. Aun así se recolectaron 10 de las 14 especies peninsulares.

3.- Separación de las muestras herborizadas, cuando fue posible, en sus distintas partes: raíces, tallos junto con hojas y flores junto con frutos. Posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente para proceder a su destilación. Un pliego testigo de cada una de ellas ha sido incluido en el herbario del Departamento de Biología Vegetal I (Botánica) (MACB). A continuación detallamos en orden alfabético los táxones estudiados, con las localidades exactas de recolección así como su número de registro en el mencionado herbario. Estas localidades aparecen resaltadas en el mapa 14.

Eryngium aquifolium Cav., **MACB-73211**. Cádiz: Ctra. de Grazalema a Zahara, Km 1. Salida de Grazalema, junto al río Guadalete. Matorral-Pastizal de montaña. 15-VII-1999. **30STF7871**.

Eryngium bourgatii Gouan, **MACB-77654**. Madrid: Puerto de Navacerrada, en talud del margen izquierdo de la carretera subiendo desde Madrid. 22-VII-2000. **30TVL1516**.

Eryngium campestre L.: **MACB-71441**. Madrid: Ctra. de Aranjuez a Ontígola. En el arcén de la carretera y en llanos de cerros yesíferos. 1-VI-1998. **30TVK5128**. **MACB-71442**. Toledo: Ctra. de Huertas de Valdecarábanos a Villasequilla de Yepes. A la salida del pueblo en los bordes de cultivo. 23-VI-1998. **30TVK4812**. **MACB-71613**. Madrid: Ctra. de Barcelona (N-II), desvío hacia Torrejón de Ardoz Este. En el arcén de la carretera. 9-VI-1998. **30TVK5879**. **MACB-71614**. Madrid: Ctra. M-226 desde N-II, desvío a Santos de la Humosa, Km 6-7. Desvío de tierra a espartales y tierras de cultivo, en los bordes del camino. 18-VI-1998. **30TVK7786**.

Eryngium corniculatum Lam., **MACB-75555**. Guadalajara: Lagunas de Puebla de Beleña, alrededor de la Laguna Grande. 22-VI-2000. **30TVL7827**.

Eryngium dilatatum Lam., **MACB-73213**. Cádiz: Ctra. de Grazalema a Zahara, Km 1. Salida de Grazalema, junto al río Guadalete. Matorral-Pastizal de montaña. 15-VII-1999. **30STF7871**.

Eryngium galioides Lam., **MACB-75554**. Guadalajara: Lagunas de Puebla de Beleña, alrededor de la Laguna Grande. 22-VI-2000. **30TVL7827**.

Eryngium glaciale Boiss., **MACB-77655**. Granada: Sierra Nevada, subida al Pico Veleta. En pastizales unos 200 metros más arriba de la barrera de acceso. 27-VII-2000. **30SVG6605**.

Eryngium maritimum L., **MACB-71440**. Murcia: San Pedro del Pinatar, Salinas de Cotorrillo. En las dunas de la playa "El Mojón". 28-VII-1998. **30SXG8906**.

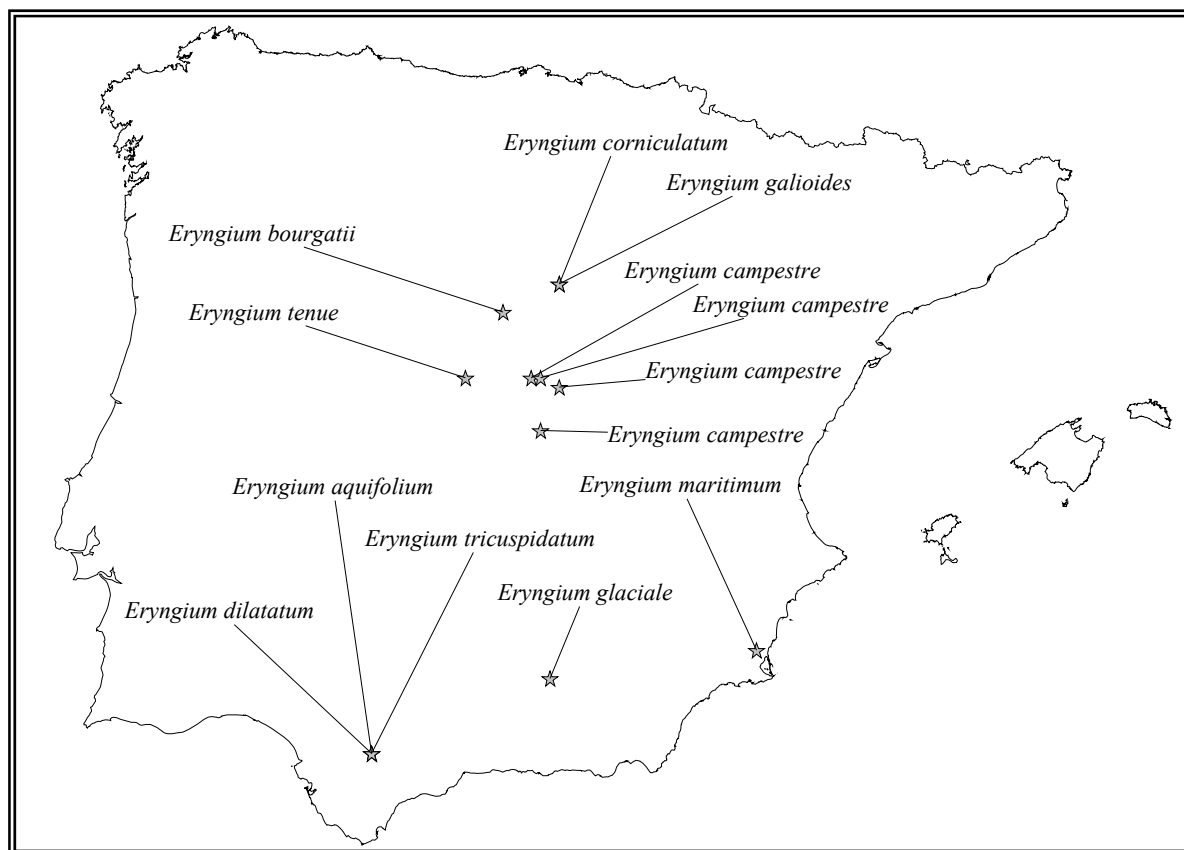
Eryngium tenue Lam., **MACB-75993**. Ávila: San Bartolomé de Pinares. Ctra. de Navalperal de Pinares a Hoyo de Pinares. Desvío de tierra hacia San Bartolomé de Pinares, a unos 4 km. 13-VII-2000. **30TUK78**.

Eryngium tricuspdatum L., **MACB-73212**. Cádiz: Ctra. de Grazalema a Zahara, Km 1. Salida de Grazalema, junto al río Guadalete. Matorral-Pastizal de montaña. 15-VII-1999. **30STF7871**.

Para abreviar la identificación de la muestra se ha optado por siglas formadas por la inicial del género (E), seguida de una, dos o tres letras del epíteto específico (a, cor, gl...). Además se han añadido, en caso oportuno, las siglas F, TH ó R aludiendo a que el aceite corresponde a inFlorescencias, Tallos y Hojas o Raíces respectivamente. No se ha realizado la distinción entre inflorescencias e infrutescencias debido a que sólo se disponía de una muestra en la que ambas estaban mezcladas, pero no en cantidad suficiente como para destilarlas por separado. Cuando se usó la planta entera, sólo aparecen las siglas de la especie correspondiente, tal y como refleja la tabla 5.

Tabla 5. Abreviaturas de la procedencia de las muestras de aceite esencial estudiadas.

Especie	Abreviatura	Flores/Frutos	Tallos y Hojas	Raíces
<i>Eryngium aquifolium</i>	E.a.	E.a.F	E.a.TH	E.a.R
<i>Eryngium bourgatii</i>	E.b.	E.b.F	E.b.TH	E.b.R
<i>Eryngium campestre</i>	E.c.	E.c.F	E.c.TH	--
<i>Eryngium corniculatum</i>	E.cor.	E.cor.F	E.cor.TH	E.cor.R
<i>Eryngium dilatatum</i>	E.d.	E.d.F	E.d.TH	E.d.R
<i>Eryngium galioides</i>	E.g.	--	--	--
<i>Eryngium glaciale</i>	E.gl.	E.gl.F	E.gl.TH	E.gl.R
<i>Eryngium maritimum</i>	E.m.	E.m.F	E.m.TH	E.m.R
<i>Eryngium tenue</i>	E.t.	--	--	--
<i>Eryngium tricuspdatum</i>	E.tr.	E.tr.F	E.tr.TH	E.tr.R



Mapa 14.- Localidades de muestreo.

III.2.- MATERIAL DE LABORATORIO

III.2.1.- TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE ACEITES ESENCIALES

Como ya se ha comentado, según la “International Standard Organization” (I.S.O.), un aceite esencial se define como: “Conjunto de productos volátiles que se obtienen de materiales naturales por destilación con agua o en corriente de vapor, o si se trata de frutos de cítricos, por un proceso mecánico de extrusión, con posterior separación de la fase acuosa”. Esta definición marca las diferencias entre aceites esenciales y las denominadas esencias concretas y esencias absolutas. Estas últimas se preparan a partir del material vegetal y se extraen con la ayuda de un disolvente orgánico, consiguiendo una composición química y unas propiedades farmacodinámicas diferentes (Rouzet, 1984).

Aunque existen numerosas técnicas de extracción de compuestos volátiles, como maceración y absorción, enflorado, extracción con disolventes orgánicos y destilación en corriente de vapor, las más utilizadas actualmente son estas dos últimas (Torres 1995).

La extracción con disolventes orgánicos consiste en someter el material vegetal a la acción repetida de un disolvente purificado, éter de petróleo normalmente, que posteriormente se elimina destilándolo a presión reducida. Así se obtiene un producto aromático semisólido que recibe el nombre de concreto o esencia concreta. El tratamiento del mismo con etanol permite separar parcialmente grasas y ceras, obteniendo tinturas o soluciones alcohólicas. Tras una separación posterior del etanol se consiguen los absolutos o esencias absolutas. Se trata de uno de los procedimientos más avanzados para la obtención de concretos y absolutos solubles en alcohol, que representan con fidelidad el aroma natural de la planta. Se puede aplicar a muy distintos tipos de vegetales, siendo numerosos los autores que utilizan este procedimiento (Flamini *et al.*, 1994; Barrero *et al.*, 1994; Alberto Marco *et al.*, 1993).

Por otra parte, puede ocurrir que, debido a la distinta solubilidad de los aceites volátiles respecto a los disolventes empleados, no se extraigan todos los componentes del mismo. Ésta es la causa principal por la que la extracción en corriente de vapor es más adecuada cuando se pretende estudiar la composición química completa de un aceite esencial.

Siguiendo en la línea de investigación de los directores de este trabajo, y debido a que no existe ningún estudio previo sobre las especies ibéricas de *Eryngium*, se ha considerado conveniente realizar la extracción de los aceites esenciales en corriente de vapor con cohobación. Además de ser una técnica habitualmente utilizada, por todo lo mencionado anteriormente parece la más adecuada para realizar una mejor extracción y posibilitar así la identificación de un mayor número de compuestos.

III.2.1.1.- DESTILACIÓN EN CORRIENTE DE VAPOR

La extracción en corriente de vapor fue perfeccionada por Clevenger (1928) con la invención del aparato de destilación circulante que lleva su nombre. Permite una rápida determinación cuantitativa de los aceites esenciales y por ello las distintas farmacopeas adoptaron este diseño en poco tiempo, aunque posteriormente se fueron añadiendo modificaciones publicadas regularmente.

Para proceder a la extracción se introduce en un matraz de vidrio el material vegetal seco y fragmentado. Posteriormente se añade agua hasta cubrir la planta y cloruro sódico (NaCl) para aumentar el punto de ebullición y obtener una extracción más completa de los compuestos con puntos de ebullición más altos. A continuación se acopla la cabeza de destilación y se suministra calor al matraz mediante una manta térmica hasta llegar a ebullición. Entonces se mantiene la temperatura para agotar la esencia de la planta, normalmente unas 8 horas, aunque depende de la especie y de la cantidad de aceite que contenga. Al romperse la cutículas de las glándulas de aceite de la planta, el vapor de agua arrastra los compuestos volátiles que se liberan, pasan por el refrigerante, se condensan y se separan por su distinta densidad e inmiscibilidad con el agua.

Como la fase acuosa retiene pequeñas cantidades de esencia en emulsión, se ha adoptado el método de cohobación. Consiste en reciclar la fase acuosa para disminuir las pérdidas de esencia en emulsión, que dependen de la estructura molecular de los distintos componentes.

Una vez agotada la carga vegetal se anota el volumen de esencia extraído y se recoge, bien directamente, o bien con pentano (C₅H₁₂) si el volumen de la esencia es muy bajo. Luego se deseca con sulfato magnésico anhidro (Mg₂SO₄) para eliminar la posible cantidad de agua

que pudiera saturar el aceite esencial y provocar cambios en su composición química por hidrólisis o polimerizaciones. Las esencias se recogen en “ependorfs” (tubos de polipropileno) adecuadamente etiquetados y se guardan en el congelador a -8°C , protegidos de los posibles efectos de la luz y el calor. El rendimiento de la muestra destilada se expresa en mililitros de esencia por cada cien gramos de peso seco de planta destilada.

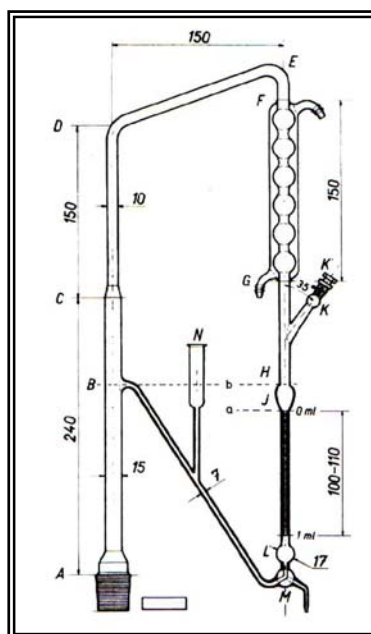


Figura 12. Cabeza de destilación según la Real Farmacopea Española 1997.

Hemos utilizado en este trabajo aparatos de Clevenger modificados (figura 12), fabricados con material de vidrio, como prescribe La Real Farmacopea Española (1997). La modificación consiste en que el material vegetal se encuentra en contacto permanente con el agua, hirviendo con ésta y no separado por una rejilla como Clevenger proponía. Además, según éste, el vapor de agua provendría de una caldera diferente a la del material vegetal y a mayor presión que la atmosférica. Por un serpentín perforado el vapor de agua llegaría al material vegetal y arrastraría sus compuestos volátiles. En este estudio tampoco hemos utilizado este procedimiento al estar agua y material vegetal juntos, por lo que el vapor de agua llevaba directamente los componentes volátiles.

Este método proporciona aceites esenciales de buena calidad, comparables químicamente con los naturales, tanto en composición como en rendimiento (Tetenyi, 1986). Sin embargo presenta ciertos inconvenientes, ya que el material vegetal se trata con agua y vapor durante horas a una temperatura elevada. Bajo estas condiciones se pueden producir

reacciones de hidrólisis de los ésteres lábiles formándose por un lado el alcohol terpénico y por otro, ácidos orgánicos que pueden catalizar reacciones de ciclación y deshidratación, descarboxilación y sigmatrópicas. Todo esto es importante desde el punto de vista comercial. Sin embargo, para la extracción de aceites con fines analíticos, este tipo de destilación resulta muy adecuado debido a su fácil montaje, a la exactitud en la evaluación del rendimiento y a que es el que permite obtener mejores datos y más reproducibles.

III.2.3.- TÉCNICAS ANALÍTICAS

Las técnicas cromatográficas, espectroscópicas y espectrométricas son las empleadas principalmente para la separación, identificación y caracterización de los componentes de una esencia. Las cromatográficas pueden considerarse separativas, mientras que las espectrométricas y espectroscópicas son las más apropiadas para la identificación de componentes. El problema de estas últimas es que precisan de componentes aislados por lo que, en general, se emplean en colaboración con otras técnicas de separación para mejorar resultados. La combinación óptima se consigue con la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, aunque en los últimos años también ha aumentado el uso de la cromatografía de gases junto con la resonancia magnética nuclear de carbono o de protón (Dabrio *et al.*, 2000).

Para la separación e identificación de los compuestos de *Eryngium* hemos aplicado las siguientes técnicas:

- 1.- Análisis cualitativo: cromatografía de gases en columna capilar acoplada a espectrometría de masas.
- 2.- Análisis cuantitativo: cromatografía de gases en columna capilar.

III.2.3.1.- CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG)

Se ha empleado un cromatógrafo modelo VARIAN 3300, provisto de un detector de ionización de llama (FID) y equipado con una columna capilar de 50 metros, con una fase estacionaria de silicona DB-1, en condiciones de temperatura programada combinada con isoterma final. El volumen de muestra varió de 0.1 a 1.0 μL dependiendo de que el aceite

extraído fuese puro o estuviese diluido en pentano debido a su bajo rendimiento. Las condiciones en las que se inyectaron cada una de las muestras aparecen detalladas en la tabla 6.

Además se cromatografiaron distintas sustancias patrón, tanto comerciales como sintetizadas en laboratorio, que fueron utilizadas como elementos de referencia a la hora de establecer el orden de elución de los distintos compuestos, y para ayudar a su identificación.

Tabla 6. Condiciones de trabajo del cromatógrafo Varian 3300.

Columna capilar:	50 metros x 0.25 milímetros (d.i.)
Fase estacionaria:	Apolar; Silicona DB-1 (0.25 μm de espesor).
Temperatura del inyector:	250°C
Temperatura del detector:	300°C
Temperatura inicial de trabajo:	80°C
Temperatura final de trabajo:	225°C
Rampa de calentamiento:	4°C/min
Gas portador:	Nitrógeno (flujo: 1.5 ml/min)
Modo split:	1:100

◆ Identificación de los compuestos por CG.

La información obtenida mediante CG no es suficiente para la total caracterización de los componentes de una esencia, sin embargo se puede realizar una buena aproximación comparando el tiempo de retención del compuesto (t_R = tiempo que tarda en atravesar la columna, inclusive el tiempo basal y el tiempo que está retenido en la fase estacionaria), con los tiempos de retención de las sustancias patrones conocidas. La igualdad de los tiempos de retención entre un componente y un patrón indican que podría tratarse del mismo compuesto.

Aunque teóricamente el tiempo de retención de una molécula es una constante bajo las mismas condiciones de trabajo, éstas son difícilmente reproducibles y suelen variar porque el tiempo de retención depende de la temperatura, la velocidad de flujo del gas transportador e incluso del tamaño de la muestra. Aunque hay otros factores que pueden afectar, como la

longitud de la columna, el tiempo base, la naturaleza y grosor de la película de la fase líquida, estos son más controlables una vez instalada la columna.

Las fluctuaciones se producen principalmente por la inyección de la muestra o por interferencias entre sus constituyentes. No obstante, sí se puede conseguir una total identificación por CG si se utilizan varias columnas con fase estacionaria de distinta polaridad. Si el compuesto estudiado se comporta igual que el patrón en las distintas columnas, puede suponerse que se trata del mismo con un margen de error relativamente pequeño.

Los índices de retención de Kováts (IK), que se ven afectados en menor medida por los factores anteriormente expuestos, se emplean para reducir las fluctuaciones de los tiempos de retención, tanto por las condiciones del análisis como por la composición de la muestra. Estos índices, propuestos por Kováts (1958), permiten la caracterización de componentes de una mezcla problema a una serie homóloga de n -parafinas, basándose en una comparación entre la posición del pico de un compuesto problema y los picos de las n -parafinas anterior y posterior de la serie. Por definición, el índice de retención de Kováts para una n -parafina es igual a cien veces el número de átomos de carbono que presenta, independientemente de las columnas o condiciones cromatográficas utilizadas (Gasco Sánchez, 1969). De acuerdo con esto, podemos definir el índice de Kováts de un compuesto X como:

$$IK_X = 100 \cdot n + 100 \cdot \left[\frac{\log(t_R)_X - \log(t_R)_n}{\log(t_R)_{n+1} - \log(t_R)_n} \right]$$

Donde n y $(n+1)$ son la n -parafinas que contienen n y $(n+1)$ átomos de carbono respectivamente.

Esta correlación entre el número de átomos de carbono de la serie homóloga de n -parafinas y el logaritmo de los parámetros cromatográficos se cumple en condiciones isotérmicas. Sin embargo, cuando se trabaja con temperatura programada, el índice de retención establece una correlación lineal entre la temperatura de elución y el número de átomos de carbono de las n -parafinas (Gasco Sánchez, 1969). En este caso el índice de retención correspondería a la siguiente fórmula:

$$I = 100 \cdot N + 100 \cdot n \cdot \left[\frac{T_R(A) - T_R(N)}{T_R(N+n) - T_R(N)} \right]$$

Donde la temperatura puede ser sustituida por el tiempo de retención. En este caso no es necesario calcular los tiempos de retención corregidos, debido a que los cromatogramas de la serie homóloga y del problema se realizan en las mismas condiciones. Por lo tanto no se utilizan logaritmos y el tiempo muerto se elimina.

Para el cálculo de los índices de Kováts de los componentes de la esencia se cromatografiaron la serie de *n*-parafinas desde el *n*-octano hasta el *n*-tetracosano. Se utilizó el mismo cromatógrafo antes mencionado, modelo VARIAN 3300, en las mismas condiciones de trabajo que para las muestras objeto de estudio.

III.2.3.2.- CG-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (CG-EM)

Las técnicas espectrométricas son las más apropiadas para la identificación de componentes, pero como ya hemos mencionado, precisan que estén aislados. Por este motivo se emplean en combinación con una técnica de fraccionamiento como la CG para el estudio de mezclas químicas, como en el caso de los aceites esenciales. El funcionamiento de la espectrometría de masas se basa en la capacidad de ionización que presenta una molécula orgánica en estado de vapor, al ser bombardeada por un haz de electrones de energía aproximada de unos 70 eV. La molécula absorbe parte de esa energía utilizándola para desprenderse de un electrón, transformándose así en un ión molecular con carga positiva y un electrón desapareado. La energía adicional del haz de electrones de bombardeo puede disiparse en la ruptura de enlaces del ión molecular, produciéndose nuevos fragmentos de iones positivos de menor masa y de radicales neutros. El conjunto de máximos espectrales que corresponden a cada uno de los iones fragmentados de la molécula original da lugar al espectro de masas a través del cual se obtiene información de la fórmula molecular verdadera ya que determina de manera exacta su masa atómica.

La utilización conjunta de la CG y la espectrometría de masas permite aunar las notables cualidades de separación de la primera, con las propiedades analíticas de la segunda.

Mediante la combinación de ambas técnicas se han obtenido los espectros de masas de los distintos compuestos de las muestras. Esta parte experimental fue realizada en colaboración con el Dr. Jesús Sanz Perucha en el Centro Nacional de Química Orgánica “Lora Tamayo” (C.N.Q.), y también con el Dr. Joseph J. Brophy en la Escuela de Química de la

Universidad de Nueva Gales del Sur en Sydney (Australia). Los análisis realizados en Australia fueron repetición de los obtenidos por nosotros en España, pero empleando columnas de polaridad opuesta. Los resultados de este segundo análisis han servido para ratificar la identificación de los compuestos y han sido incorporados a las tablas finales con sus índices de Kováts correspondientes.

En el proceso se ha empleado un cromatógrafo de gases HP-5890 con detector selectivo de masas HP-5971A, para las muestra analizadas en España, y un cromatógrafo de gases Shimadzu-GC17A acoplado con un detector de masas VG Quattro, para aquella realizadas en Australia. Las distintas características de los aparatos empleados y las condiciones de trabajo aparecen resumidas en la siguiente tabla:

Tabla 7. Características de los cromatógrafos y condiciones de trabajo empleadas.

Características de los aparatos y condiciones de trabajo	Cromatógrafo HP-5890	Cromatógrafo GC17A
Columna capilar	50 m x 0.25 mm (d.i.)	60 m x 0.25 mm (d.i.)
Fase estacionaria	Apolar: Metil-Silicona	Polar: DB-Wax
Temperatura del inyector (°C)	250	280
Temperatura inicial de trabajo (°C)	70	50
Temperatura final de trabajo (°C)	240	220
Rampa de calentamiento (°C/min)	4	3
Gas portador (flujo: ml/min)	Helio (flujo: 1.0)	Helio (flujo: 1.5)
Modo split	1:20	1:10
Energía de ionización (eV)	70	70

La figura 13 representa esquemáticamente las partes esenciales de un espectrómetro de masas analítico. Para su puesta en funcionamiento se introduce una pequeña muestra del compuesto volatilizado (1 mmol o menos) en la cámara de inyección, que se mantiene a una presión de 10^{-5} torr. Las moléculas son ionizadas por una corriente de electrones que parte del filamento calentado hacia un ánodo y, debido a ello, se forman iones positivos y negativos por impacto, predominando los primeros. Estos se separan de los negativos por el pequeño

potencial de carga de la ranura, y luego son acelerados por un potencial de varios cientos a varios miles de voltios. Un haz colimado entra en el área de separación a través de una rendija. En el tubo analizador, que se mantiene a una presión de aproximadamente 10^{-7} torr, las partículas más veloces están sometidas a un fuerte campo magnético que les hace describir una trayectoria curva cuyo radio depende de su velocidad y de la relación masa/carga (m/e), así como de la intensidad de campo. Los iones que pasan a través de la rendija de salida inciden sobre un electrodo colector, la corriente iónica resultante se amplifica y se registra en función de la intensidad del campo o del potencial de aceleración.

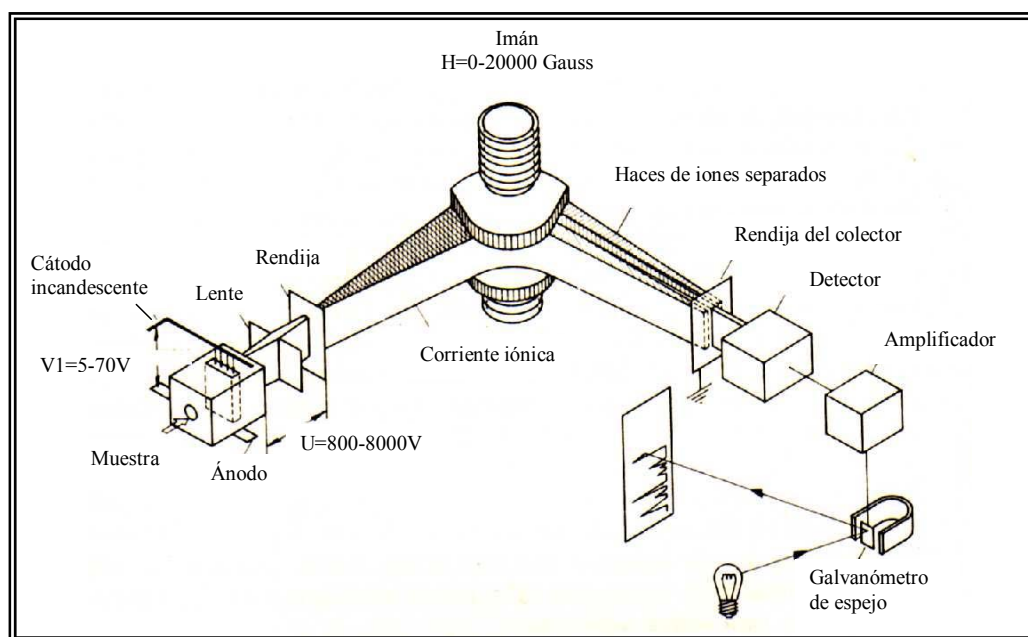


Figura 13. Esquema de un espectrómetro de masas.

◆ Identificación de componentes por CG-EM

La identificación de los compuestos se ha realizado por comparación del patrón de fragmentación correspondiente al ión molecular, el pico base y los fragmentos más característicos, con los datos de los patrones tabulados (Adams, 1989; Adams 1995; Davies, 1990; Eight Peak Index, 1974; Jennings y Shibamoto, 1980; Joulian y König, 1998; Ryhage y Von Sidow, 1963; Swigar y Silverstein, 1981; Von Sidow, 1963, 1964 y 1965) y la librería utilizada en la búsqueda automática de CG/EM: WILEY, NBSK54 y DEMO.

En la figura 14 se representan los espectros de masas de algunos compuestos que aparecen comúnmente en los aceites esenciales de distintas especies aromáticas y que han sido identificados en la mayoría de las muestras estudiadas en esta investigación.

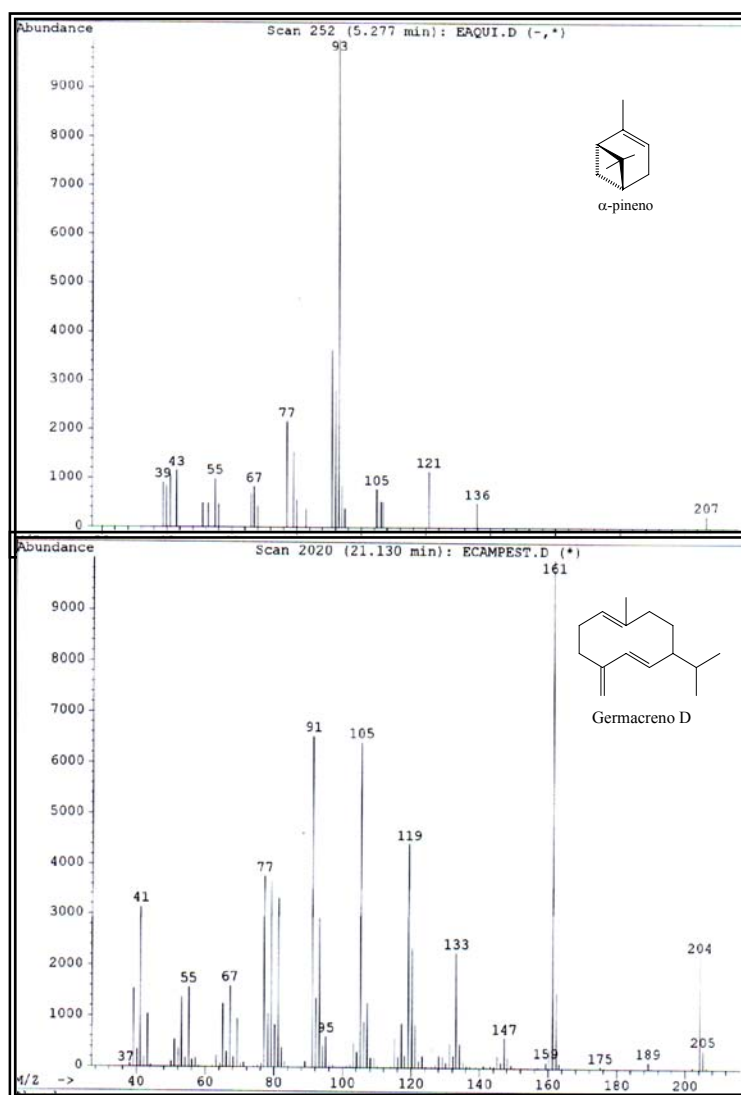


Figura 14. Espectro de masas de compuestos identificados en aceites de *Eryngium* sp.

IV. RESULTADOS

IV. RESULTADOS

Este capítulo ha sido subdividido en apartados para facilitar su exposición. Las especies analizadas se comentan por separado y en orden alfabético. Aun así, y por tratarse de especies del mismo género, hemos creído conveniente finalizar con un resumen general de todos los resultados obtenidos. Antes de iniciar cada una de ellas, en la siguiente tabla aparecen los rendimientos obtenidos de las distintas fracciones destiladas, así como las fechas de recolección y destilación para cada uno de los ejemplares estudiados. En los casos en los que la abundancia de la muestra y el biótipo de la planta lo permitieron, se dividió en tres fracciones: inflorescencias (F), tallos + hojas (TH) y raíces (R) para comparar la composición química de las mismas.

Tabla 8. Rendimiento del aceite esencial extraído de las distintas fracciones y especies analizadas.

Muestra	Recolectada	Destilada	Rendimiento*
E.a.F	15-VII-1999	10-VIII-1999	0.81
E.a.TH		11-VIII-1999	0.41
E.a.R		12-VIII-1999	0.18
E.b.F	22-VII-2000	31-VII-2000	0.33
E.b.TH		1-VIII-2000	0.11
E.b.R		2-VIII-2000	0.20
E.c.F1	9-VI-1998	29-VI-1998	0.44
E.c.TH1		1-VII-1998	0.06
E.c.R1		8-VII-1998	0.25
E.c.F2		29-VI-1998	0.10
E.c.TH2		2-VII-1998	0.14
E.c.R2		8-VII-1998	0.19
E.c.F3	18-VI-1998	1-VII-1998	0.20
E.c.TH3		2-VII-1998	0.09
E.c.R3		8-VII-1998	0.15
E.c.F4	1-VII-1998	7-VII-1998	0.34
E.c.TH4		7-VII-1998	0.21

E.c.R4		8-VII-1998	0.31
E.cor.F	22-VI-2000	3-VII-2000	0.82
E.cor.TH		4-VII-2000	0.49
E.cor.R		6-VII-2000	0.22
E.d.F	15-VII-1999	29-VII-1999	0.29
E.d.TH		2-VIII-1999	0.33
E.d.R		3-VIII-1999	0.14
E.g.	22-VI-2000	10-VII-2000	0.48
E.gl.F	27-VII-2000	7-VIII-2000	0.16
E.gl.TH		8-VIII-2000	0.26
E.gl.R		9-VIII-2000	0.30
E.m.F	28-VII-1998	25-VIII-1998	0.40
E.m.TH			0.14
E.m.R		26-VIII-1998	0.30
E.t.	13-VII-2000	17-VII-2000	0.51
E.tr.F	15-VII-1999	4-VIII-1999	0.20
E.tr.TH		5-VIII-1999	0.11
E.tr.R		9-VIII-1999	0.35
*ml de esencia por cada 100 g. de planta destilada.			

Todos los compuestos, que aparecen en las siguientes tablas, han sido listados en función de su orden de elución en la columna apolar DB-1. En los casos en que la identificación de algún componente fue corroborada en columna polar (DB-Wax), su índice de Kováts se encuentra entre paréntesis. El patrón de fragmentación molecular de cada uno de los compuestos no identificados (n.i.) también ha sido incluido al final de cada tabla, numerados según su orden de aparición desde la primera a la última especie. Aquellos compuestos no identificados que se repiten en más de una especie están designados con el mismo número. El patrón de fragmentación de masas de isómero de filocladeno (R.I.=1857) también se ha incorporado por tratarse de un compuesto identificado tentativamente.

Para comentar las distintas tablas realizadas, los componentes identificados se han agrupados atendiendo a su porcentaje en fundamentales (>10%), que aparecen resaltados en **negrita**, componentes mayoritarios (1-10%), minoritarios (0.1-1%) y, trazas (<0.1%).

IV.1.- *Eryngium aquifolium* Cav.Tabla 9. Composición química del aceite esencial de las distintas partes de *E. aquifolium*.

Eryngium aquifolium				
Compuesto	I.K.	E.a. F	E.a. TH	E.a. R
nonano	869	t	t	t
1-metoxi-4-metil-benceno	875	t	t	--
α -tuyeno	927	t	0.4	t
α -pineno	932 (1012)	3.1	0.1	t
canfeno	938 (1056)	t	5.1	0.2
verbeneno	953	t	t	t
heptanol	955 (1181)	t	t	--
<i>trans</i> -pinano	959	t	t	--
sabineno	963 (1113)	t	t	t
β -pineno	970 (1097)	t	t	0.1
mirceno	985 (1160)	4.7	13.8	0.8
α -felandreno	1005 (1157)	0.3	t	t
octanol	1014 (1172)	t	t	0.2
α -terpineno	1015 (1173)	t	t	--
<i>p</i> -cimeno	1023 (1264)	t	t	--
limoneno	1026 (1191)	0.9	t	0.2
(<i>Z</i>)- β -ocimeno	1031 (1232)	t	t	0.1
(<i>E</i>)- β -ocimeno	1041 (1249)	0.1	t	t
γ -terpineno	1058 (1240)	t	t	t
<i>cis</i> -linalol óxido	1061	t	t	t
fenchona	1074 (1392)	t	--	--
2-nonanona	1080	t	--	--
terpinoleno	1085 (1277)	t	--	--
nonanal	1093 (1391)	t	--	--
linalol	1096 (1549)	1.0	t	--

<i>exo</i> -fenchol	1118	t	t	0.1
<i>trans</i> -tujona	1120	t	--	--
α -canfolenal	1123	t	--	--
<i>iso</i> -3-tuyanól	1128	t	--	--
1-metil-3-(1-metiletil)-benceno	1129	t	--	--
mentona	1148 (1468)	t	--	--
umbelulona	1166	0.1	t	--
terpinen-4-ol	1175 (1603)	t	t	t
α -terpineol	1183 (1700)	0.2	t	--
pulegona	1231	t	--	--
(<i>E</i>)-2-decanal	1255	0.3	t	--
(<i>E</i>)-anetol	1300	t	t	0.1
(<i>E,Z</i>)-2,4-decadienal	1301 (1229)	t	t	t
perilla alcohol	1303	t	--	--
3-metoxi-acetofenona	1304	0.1	t	t
(<i>E,E</i>)-2,4-decadienal	1311	t	t	0.1
metil geraniato	1331	t	--	--
δ -elemeno	1333 (1468)	t	--	--
α -cubebeno	1345 (1455)	t	t	0.1
acetato de citronelil	1347	t	--	--
(<i>Z</i>)- β -damascenona	1354	t	--	--
α -ylangeno	1362 (1571)	t	--	--
α -copaeno	1366 (1480)	0.1	t	--
β -bourboneno	1376 (1515)	0.3	t	t
β -cubebeno	1382 (1535)	t	--	--
β -elemeno	1387 (1587)	0.9	0.9	0.1
longifoleno	1398	t	1.4	0.1
α -cedreno	1405 (1669)	t	t	t
α -gurjuneno	1406 (1528)	t	--	--
(<i>E</i>)-cariofileno	1410 (1594)	1.8	t	t
β -gurjuneno	1426 (1595)	0.3	4.0	0.3

γ -elemeno	1429 (1636)	0.2	0.1	0.1
aromadendreno	1433 (1605)	0.4	t	t
α -neo-cloveno	1445	0.2	0.7	0.1
α -humuleno	1447 (1667)	1.1	t	t
(<i>E</i>)- β -farneseno	1452 (1770)	t	--	--
germacreno D	1476 (1713)	30.3	46.0	2.1
<i>ar</i> -curcumeno	1479 (1773)	t	--	--
viridifloreno	1487 (1695)	t	--	--
<i>epi</i> -cubebol	1491	0.3	0.8	0.2
biciclogermacreno	1493 (1750)	3.1	0.6	0.5
α -muuroleno	1499 (1724)	t	--	--
γ -cadineno	1508 (1691)	t	--	--
sesquicineol	1509	26.7	3.1	0.3
7- <i>epi</i> - α -selineno	1519 (1764)	t	--	--
δ -cadineno	1522 (1760)	2.8	3.1	2.5
cadina-1,4-dieno	1528 (1783)	0.2	t	0.1
α -cadineno	1539	0.1	0.2	0.2
elemol	1541 (2085)	0.3	t	t
n.i. 7	1557	0.2	t	0.1
β -cadineno	1558	0.2	t	0.1
germacreno B	1563	t	t	0.2
(<i>E</i>)-nerolidol	1567	t	t	0.5
espatulenol	1576 (2133)	1.0	1.3	0.2
óxido de cariofileno	1580 (1987)	1.1	1.7	0.4
globulol	1583 (2064)	0.4	0.5	0.3
glenol	1585	t	--	--
viridiflorol	1590 (2091)	t	--	--
<i>cis</i> -arteannuic alcohol	1592	t	--	--
β -oploplenona	1597	0.4	t	0.3
fonenol	1609	0.5	0.7	0.4
1,10-di- <i>epi</i> -cubenol	1611	0.1	t	0.2

10- <i>epi</i> - γ -eudesmol	1623	1.1	1.1	1.4
cedr-8-(15)-en-9- α -ol	1625	1.9	t	0.2
<i>epi</i> - α -muurolol	1631 (1890)	2.7	3.3	2.8
n.i. 16	1642	t	--	--
α -eudesmol	1643	3.3	2.3	1.9
α -bisabolol	1671 (2221)	2.3	t	1.0
<i>epi</i> - α -bisabolol	1675	2.2	1.4	0.9
acetato de guaiol	1703	0.3	t	0.1
kusimol	1716	t	--	--
6S,7R-bisaboleno	1718	0.6	0.4	1.0
14-oxi- α -muuroleno	1745 (2016)	t	--	--
(<i>Z</i>)-lanceol	1748	t	t	0.1
14-hidroxi- α -muuroleno	1757 (1550)	0.1	t	0.2
n.i. 25	1780	0.1	t	0.4
γ -eudesmol acetato	1782	t	t	t
14-hidroxi- δ -cadineno	1788	0.1	t	0.2
isoacorenona	1812	0.2	t	0.1
hexadecanol	1851	0.2	t	1.6
isómero de filocladeno	1857	0.5	t	63.6
rimueno	1871	t	--	--
beiereno	1897	t	--	--
fitol	1922 (2620)	t	t	t
tetrahydro rimueno	1929	t	t	t
acetato de occidol	1956	t	t	0.8

I.K.= índice de Kováts en DB-1 y DB-wax entre paréntesis; t=trazas (%<0.1); **n.i. 7 I.K.=1557**, 220[M⁺](10), 123 (100), 131(75), 109(43), 91(40), 146(39), 163(27), 187 (9), 202(5); **n.i. 16 I.K.=1642**, 236[M⁺](3), 82 (100), 110 (70), 67(45), 55(36), 41(28), 95 (12); **n.i. 25 I.K.=1780**, 220[M⁺](40), 159(100), 91(63), 105(43), 177(41), 131(35), 41 (29), 187 (13), 202 (10); **isómero de filocladeno I.K.=1857**, 272[M⁺](1), 91(100), 55(83), 115(78), 117 (70), 129 (55), 159(53), 41(48), 77(47), 103(45), 141(40), 173(15), 187(10), 229(8), 256(5).

Componentes fundamentales:

- 1.- Inflorescencias: germacreno D (30.3%) y sesquicineol (26.7%).
- 2.- Tallos y hojas: germacreno D (46%) y mirceno (13.8%).
- 3.- Raíces: isómero de filocladeno I.K.=1857 (63.6%).

Componentes mayoritarios:

- 1.- Inflorescencias: mirceno (4.7%), α -eudesmol (3.3%), α -pineno (3.1%), biciclogermacreno (3.1%), δ -cadineno (2.8%), *epi*- α -muurolol (2.7%), α -bisabolol (2.3%) y *epi*- α -bisabolol (2.2%).
- 2.- Tallos y hojas: canfeno (5.1%), β -gurjuneno (4.0%), *epi*- α -muurolol (3.3%), sesquicineol (3.1%) y δ -cadineno (3.1%).
- 3.- Raíces: *epi*- α -muurolol (2.8%), δ -cadineno (2.5%) y germacreno D (2.1%).

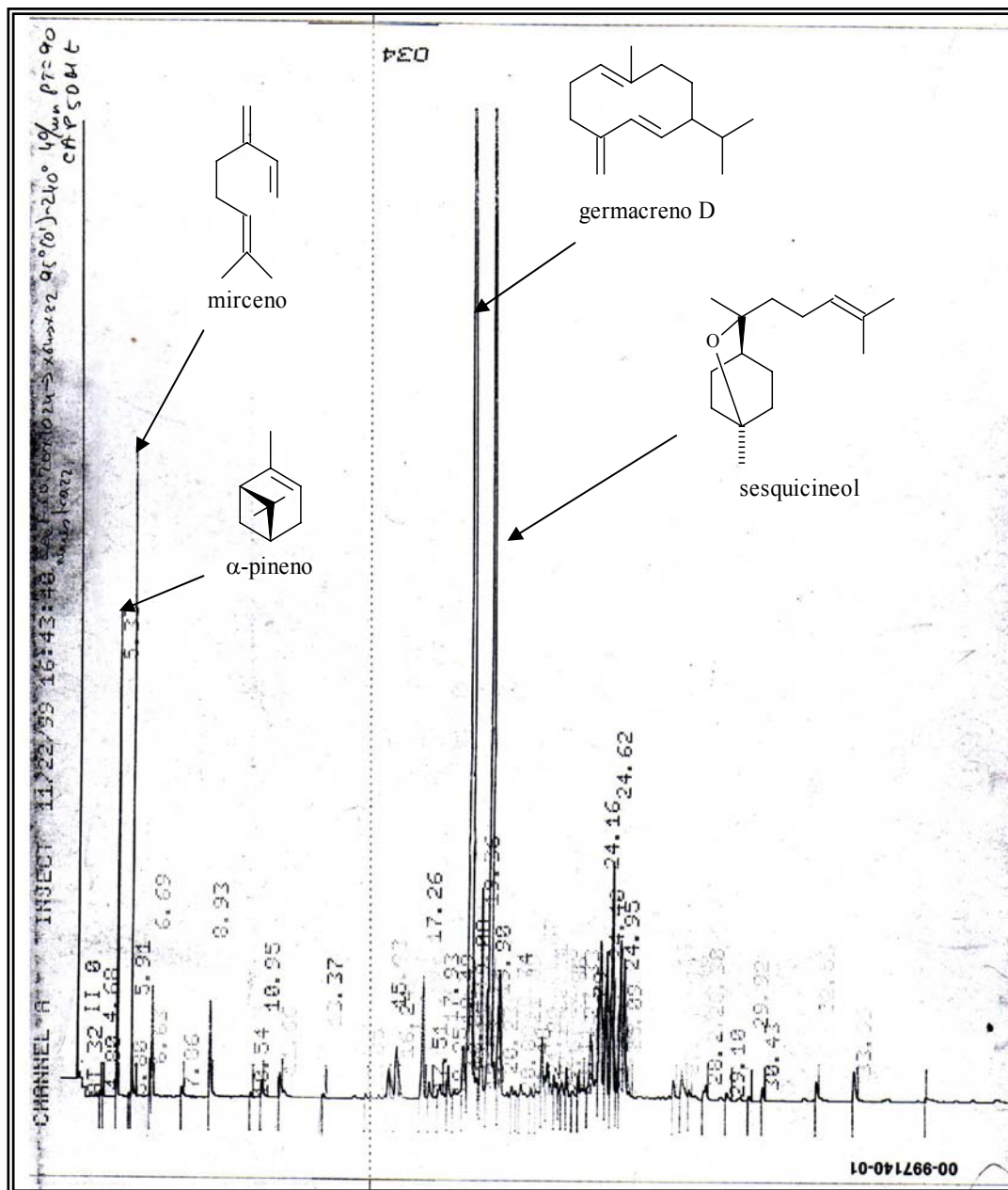


Figura 15. Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de *E. aquifolium*.

Tabla 10. Tipos de compuestos identificados en el aceite esencial de *E. aquifolium*.

Tipo de compuesto		Inflorescencias	Tallos y Hojas	Raíces
Monoterpenos	Hidrocarburos	9.4	19.4	1.3
	Oxigenados	1.2	t	0.3
	Total	10.6	19.4	1.6
Sesquiterpenos	Hidrocarburos	41.9	56.9	6.4
	Oxigenados	42.26	14.2	10.9
	Total	84.0	71.1	17.3
Diterpenos	Hidrocarburos	0.5	t	63.6
	Oxigenados	t	t	t
	Total	0.5	t	63.6

IV.2.- *Eryngium bourgatii* Gouan

Tabla 11. Composición química del aceite esencial de las distintas partes de *E. bourgatii*.

Eryngium bourgatii				
Compuesto	I.K.	E.b.F	E.b.TH	E.b.R
α -pineno	932 (1012)	1.0	1.5	0.2
sabineno	963 (1113)	t	t	t
β -pineno	970 (1097)	t	0.4	0.3
3- <i>p</i> -menteno	976	t	1.3	1.1
mirreno	985 (1160)	0.1	0.1	0.0
mesitileno	989	t	t	0.1
<i>n</i> -decano	1000	t	t	t
α -felandreno	1005 (1157)	t	t	t
1,2,4-trimetilbenceno	1021 (1275)	t	--	--
<i>p</i> -cimeno	1023 (1264)	t	--	--
limoneno	1026 (1191)	t	0.1	0.2
β -felandreno	1027 (1201)	t	--	--
1,8-cineol	1029 (1204)	t	--	--

(<i>Z</i>)- β -ocimeno	1031 (1232)	t	--	--
(<i>E</i>)- β -ocimeno	1041 (1249)	t	--	--
γ -terpineno	1058 (1240)	t	--	--
linalol	1096 (1549)	0.4	0.9	0.8
6-canfenol	1106	t	t	0.1
<i>trans</i> -3-careen-2-ol	1111	t	0.2	t
crisantenona	1122	t	--	--
α -terpineol	1183 (1700)	t	t	0.2
<i>iso</i> -pinocanfeol	1190	t	0.1	--
(<i>E</i>)-ocimenona	1252	t	t	0.2
(<i>E</i>)-anethol	1300	t	--	--
δ -elemeno	1333 (1468)	0.2	t	0.1
α -cubebeno	1345 (1455)	t	0.1	0.1
β -ylangeno	1350 (1573)	t	t	t
α -copaeno	1366 (1480)	t	0.1	0.1
dauceno	1370	t	0.7	0.4
(<i>E</i>)- β -damascenona	1371	t	--	--
β -bourboneno	1376 (1515)	0.7	0.2	--
β -elemeno	1387 (1587)	1.1	5.2	0.6
α -gurjuneno	1406 (1528)	0.1	--	--
(<i>E</i>)-cariofileno	1410 (1594)	8.3	10.1	1.6
β -gurjuneno	1426 (1595)	t	0.2	0.2
γ -elemeno	1429 (1636)	t	0.1	6.0
aromadendreno	1433 (1605)	0.4	0.3	0.1
α -guaieno	1434	t	--	--
α -patchuleno	1443	t	--	--
α - <i>neo</i> -cloveno	1445	3.4	0.2	t
α -humuleno	1447 (1667)	0.5	0.9	0.2
(<i>E</i>)- β -farneseno	1452 (1770)	1.0	1.2	0.9
<i>cis</i> -muurola-4(14)-5-dieno	1454	t	--	--
γ -himachaleno	1461	t	--	--

γ -gurjuneno	1463	t	--	--
γ-muuroleno	1465 (1675)	4.4	11.8	15.4
germacreno D	1476 (1713)	0.7	0.8	0.4
viridifloreno	1487 (1695)	t	0.4	0.4
biciclogermacreno	1493 (1750)	15.1	1.8	5.4
α -bulneseno	1498 (1642)	t	--	--
α -muuroleno	1499 (1724)	0.4	1.0	0.6
sesquicineol	1509	t	--	--
β -bisaboleno	1513 (1727)	0.3	0.2	0.4
(Z)- γ -bisaboleno	1514	t	--	--
δ -cadineno	1522 (1760)	1.6	2.0	7.4
cadina-1,4-dieno	1528 (1783)	t	0.1	0.1
α -calacoreno	1538	t	0.2	0.1
α -cadineno	1539	0.2	0.6	0.4
1-nor-bourbonanona	1548	t	--	--
β -calacoreno	1553	t	0.3	--
eremofileno	1554	1.0	1.9	0.2
cis-muurool-5-en-4- α -ol	1556	0.1	0.4	--
n.i. 7	1557	0.3	1.7	0.8
n.i. 8	1559	0.4	t	5.3
germacreno B	1563	0.1	0.2	--
ledol	1570	t	--	--
espatulenol	1576 (2133)	1.6	2.3	2.1
germacreno D-4-ol	1578	t	t	0.3
palustrol	1579 (1931)	t	--	--
oxide de cariofileno	1580 (1987)	1.7	4.6	1.0
globulol	1583 (2064)	1.3	0.2	0.6
viridiflorol	1590 (2091)	1.1	t	1.1
carotol	1594 (2026)	6.0	0.7	0.6
guaiol	1595	t	--	--
β -oploplenona	1597	t	--	--

n.i. 11	1602	t	0.5	1.2
1,10-di- <i>epi</i> -cubenol	1611	t	--	--
10- <i>epi</i> - γ -eudesmol	1623	0.3	1.3	0.8
cedr-8-(15)-en-9- α -ol	1625	0.1	0.1	0.2
<i>epi</i> - α -cadinol	1630 (2177)	t	--	--
<i>epi</i> - α -muurolol	1631 (1890)	0.4	0.3	0.3
α -muurolol	1650 (2246)	0.1	0.3	0.1
α -cadinol	1651 (2243)	1.3	2.1	2.1
14-hidroxi-9- <i>epi</i> -(<i>E</i>)-cariofileno	1662 (1924)	1.5	2.1	3.1
kusinol	1665	0.3	0.5	0.3
n.i. 18	1674	0.7	3.4	1.7
acetato de (<i>E</i>)-nerolidolol	1693	0.2	0.2	0.5
14-hidroxi- α -muuroleno	1757 (1550)	0.1	0.9	0.1
n.i. 20	1770	0.3	1.6	3.3
14-hidroxi- δ -cadineno	1788	0.3	0.4	t
criptona	1807 (1669)	0.1	0.1	0.5
isoacorenona	1812	0.2	2.6	0.4
esclareno	1935	1.3	0.2	2.0
filocladeno	1985	37.6	20.4	15.0
<p>I.K.= índice de Kováts en DB-1 y DB-wax entre paréntesis; t=trazas (%<0.1); n.i. 7 I.K.=1557, 220[M⁺](10), 123 (100), 131(75), 109(43), 91(40), 146(39), 163(27), 187 (9), 202(5); n.i. 8 I.K.=1559, 220[M⁺](35), 135(100), 107(88), 159(85), 91(83), 121(81), 177 (79), 81(60), 41(45), 55(40), 137(39), 69(30), 161(23), 205(20), 189(10). n.i. 11 I.K.=1602, 220[M⁺](5), 161(100), 105(65), 43(60), 107(50), 93(45), 119(40), 204 (38), 69 (35), 138(30), 189 (25), 177(18). n.i. 18 I.K.=1674, 222[M⁺](10), 84(100), 81(65), 109(50), 41(43), 55(42), 121(40), 69(39), 95 (28), 161(25), 137(30), 204(10), 189(8); n.i. 20 I.K.=1770, 220[M⁺](10), 159(100), 93(52), 79(46), 105(35), 177(30), 121(25), 135(20), 43(20), 207(20), 187(8).</p>				

Componentes fundamentales:

- 1.- Inflorescencias: filocladeno (37.6%) y biciclogermacreno (15.1%).
- 2.- Tallos y hojas: filocladeno (20.4%), γ -muuroleno (11.8%) y (*E*)-cariofileno (10.1%).
- 3.- Raíces: γ -muuroleno (15.4%) y filocladeno (15.0%).

Componentes mayoritarios:

- 1.- Inflorescencias: (*E*)-cariofileno (8.3%), carotol (6.0%), γ -muuroleno (4.4%) y α -*neo*-cloveno (3.4%).
- 2.- Tallos y hojas: β -elemeno (5.2%), óxido de cariofileno (4.6%), *iso*-acورونا (2.6%), espatulenol (2.3%), α -cadinol (2.1%), 14-hidroxi-9-*epi*-(*E*)-cariofileno (2.1%) y δ -cadineno (2.0%).
- 3.- Raíces: δ -cadineno (7.4%), biciclogermacreno (5.4%), 14-hidroxi-9-*epi*-(*E*)-cariofileno (3.1%), espatulenol (2.1%) y α -cadinol (2.1%).

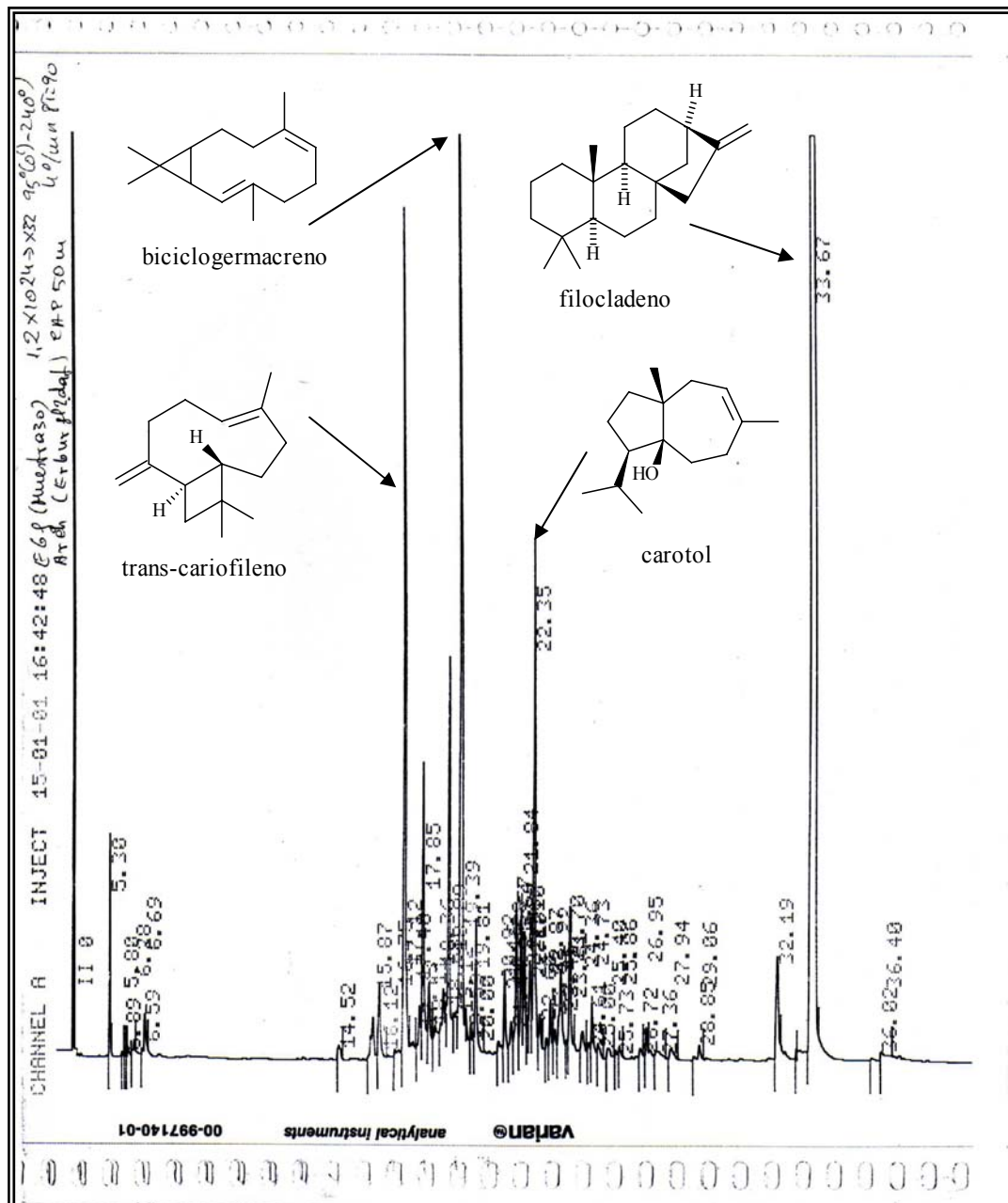


Figura 16. Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de *E. bourgatii*.

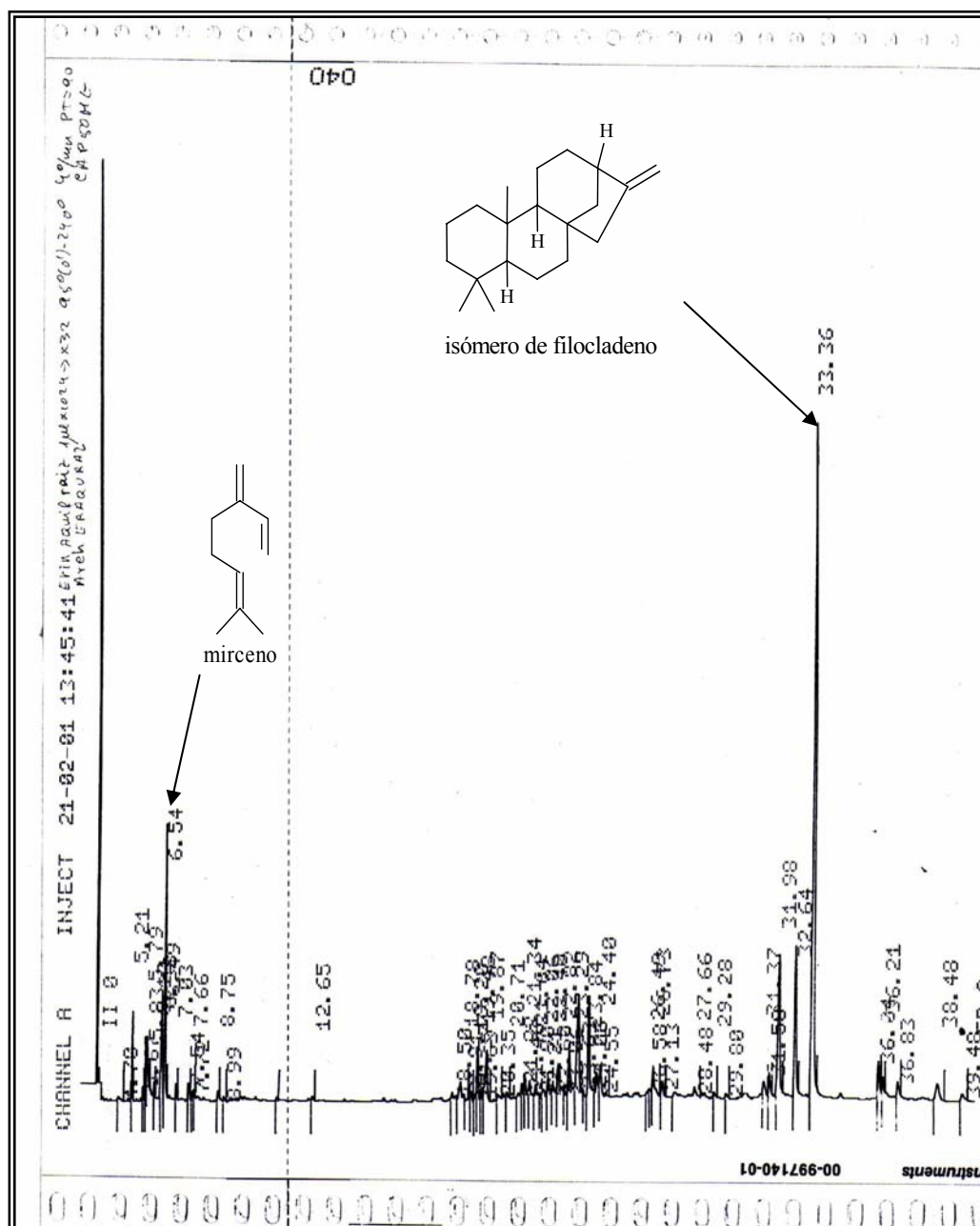


Figura 17. Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las raíces de *E. bourgatii*.

Tabla 12. Tipos de compuestos identificados en el aceite esencial de *E. bourgatii*.

Tipo de compuesto		Inflorescencias	Tallos y Hojas	Raíces
Monoterpenos	Hidrocarburos	1.1	3.4	1.8
	Oxigenados	0.4	1.2	1.3
	Total	1.5	4.6	3.1
Sesquiterpenos	Hidrocarburos	38.5	38.7	40.9
	Oxigenados	16.7	19.1	14.1
	Total	55.2	57.8	55.0
Diterpenos	Hidrocarburos	38.9	20.6	17.0
	Oxigenados	0.0	0.0	0.0
	Total	38.9	20.6	17.0

IV.3.- *Eryngium campestre* L.

La raíces de los ejemplares recolectados de esta especie presentaron altos rendimientos debido al bajo peso de las muestras destiladas. Por este motivo el volumen de aceite esencial obtenido no permitió llevar a cabo el estudio de su composición química y, por lo tanto, incluirlo en la presente tesis, aunque se volverá a intentar en el futuro.

Tabla 13. Composición química del aceite esencial de las distintas partes de *E. campestre*.

Compuesto	I.K.	E.c.	E.c.	E.c.	E.c.	E.c.	E.c.	E.c.	E.c.
		F1	F2	F3	F4	TH1	TH2	TH3	TH4
heptanal (1183)	887	t	0.3	t	0.1	0.3	t	0.5	0.4
α -tuyeno	927	--	--	t	t	--	--	0.2	0.6
α -pineno (1012)	932	0.5	0.8	4.8	2.2	0.3	t	3.9	7.9
sabineno (1113)	963	t	--	t	--	t	--	t	--
β -pineno (1097)	970	0.1	1.1	0.2	t	t	t	0.1	0.1
mirceno (1160)	985	3.7	3.0	21.7	7.3	10.1	0.5	15.1	23.1
α -felandreno (1157)	1005	0.7	t	1.0	0.2	2.7	1.9	1.0	0.9
α -terpineno (1173)	1015	0.5	--	--	t	t	--	--	0.4

<i>o</i> -cimeno (1268)	1019	0.2	--	0.5	0.1	--	--	0.8	0.3
limoneno (1191)	1026	t	t	t	t	t	t	t	t
β -felandreno (1201)	1027	1.1	--	2.2	0.5	0.2	--	2.4	1.6
(<i>Z</i>)- β -ocimeno (1232)	1031	t	t	t	--	--	--	0.1	--
(<i>E</i>)- β -ocimeno (1249)	1041	t	t	t	--	--	--	--	--
γ -terpineno (1240)	1058	--	--	0.3	t	--	--	0.3	0.2
terpinoleno (1277)	1085	--	--	0.4	0.1	--	--	0.3	0.2
linalol (1549)	1096	--	--	t	0.2	--	--	0.2	t
citronelal	1142	--	t	--	t	--	t	--	t
α -terpineol (1700)	1183	t	t	t	t	--	--	--	--
citronelol	1240	--	0.5	t	--	--	t	t	--
(<i>E</i>)-2-decenal	1255	t	t	t	0.1	--	--	--	--
(<i>E</i>)-anetol	1300	t	0.1	t	0.1	--	--	--	--
undec-9-en-1-al	1307	0.9	--	--	0.1	0.3	--	--	t
α -cubebeno (1455)	1345	t	t	t	0.1	--	--	--	--
<i>trans</i> -2,3-pinanediol	1355	--	t	t	--	--	t	t	--
α -ylangeno (1571)	1362	t	--	--	t	t	--	--	--
α -copaeno (1480)	1366	t	t	t	t	--	--	--	--
(<i>E</i>)- β -damascenona	1371	--	t	t	--	--	t	t	--
β -bourboneno (1515)	1376	1.7	1.0	0.5	0.4	1.6	0.6	0.6	0.4
β -cubebeno (1535)	1382	0.1	--	--	--	--	--	--	--
β -elemeno (1587)	1387	5.3	1.0	0.7	0.7	3.5	1.0	0.8	0.9
1,7-di- <i>epi</i> - α -cedreno	1393	t	--	t	t	t	--	--	t
α -cedreno (1669)	1405	--	t	t	--	--	t	--	--
α -gurjuneno (1528)	1406	--	0.1	--	0.3	--	--	--	0.4
(<i>E</i>)-cariofileno (1594)	1410	1.4	2.0	0.9	0.7	1.9	2.2	1.1	0.9
β -gurjuneno (1595)	1426	1.3	0.5	0.5	0.3	7.6	0.4	0.2	0.2
α - <i>trans</i> -bergamoteno (1583)	1432	t	--	t	t	--	--	t	t
aromadendreno (1605)	1433	t	t	t	t	t	t	t	t
α - <i>neo</i> -cloveno	1445	--	t	t	--	t	t	--	t

α -humuleno (1667)	1447	t	t	t	t	t	t	t	t
(E)-β-farneseno (1770)	1452	19.0	0.1	--	8.8	--	0.3	0.2	6.2
γ -muuroleno (1675)	1465	1.2	3.0	1.9	1.7	0.7	2.5	2.2	0.7
γ -curcumeno	1475	--	0.9	0.3	0.6	--	0.5	0.4	0.8
germacreno D (1713)	1476	34.5	34.1	40.3	30.3	31.1	31.8	42.4	34.5
<i>ar</i> -curcumeno (1773)	1479	t	t	t	t	t	t	t	t
viridifloreno (1695)	1487	0.5	--	--	0.7	0.4	--	0.8	--
biciclogermacreno (1750)	1493	2.0	4.5	2.0	3.5	1.8	2.8	3.0	2.7
α -muuroleno (1724)	1499	t	t	t	t	t	t	t	t
(<i>E,E</i>)- α -farneseno	1503	t	t	t	t	--	--	--	--
β-curcumeno	1507	8.0	22.2	0.7	3.0	3.8	6.1	0.5	1.9
γ -cadineno (1691)	1508	0.4	0.8	1.5	0.8	0.2	0.7	0.9	0.2
δ -cadineno (1760)	1522	2.2	2.6	5.9	3.2	1.5	3.1	4.2	1.5
cadina-1,4-dieno (1783)	1528	t	--	--	0.1	--	--	--	--
(<i>E</i>)- γ -bisaboleno	1530	0.5	0.4	--	1.9	0.3	0.2	0.2	1.3
<i>cis</i> -sesquisabineno hidrato	1535	0.2	--	--	0.5	0.6	--	--	t
eremofileno	1554	t	t	--	0.3	3.8	--	0.1	t
(<i>E</i>)-nerolidol	1567	t	0.5	t	0.2	0.4	0.7	0.3	0.1
germacreno D-4-ol	1578	8.2	1.7	1.0	1.3	3.5	--	0.9	1.0
palustrol (1931)	1579	t	t	--	--	0.6	2.4	--	--
óxido de cariofileno (1987)	1580	0.1	1.1	--	0.8	1.8	2.8	--	--
β -copaen-4- α -ol (2020)	1588	0.3	1.3	t	0.4	0.8	2.2	0.5	0.8
viridiflorol (2091)	1590	--	2.7	--	2.1	0.6	2.3	0.6	2.8
longiborneol	1591	t	t	t	0.1	0.1	0.5	0.2	--
guaiol	1595	t	t	t	0.1	0.1	0.5	0.2	--
1,10-di- <i>epi</i> -cubenol	1611	--	0.2	--	0.4	1.0	0.3	0.4	--
juniper alcanfor derivado	1613	1.4	1.2	--	0.6	3.1	1.1	0.4	0.1

1- <i>epi</i> -cubenol	1616	0.9	1.2	--	1.6	0.4	2.7	0.7	0.5
<i>epi</i> - α -muurolol (1890)	1631	0.4	1.0	2.6	2.4	0.9	3.2	2.7	0.7
cubenol (2066)	1633	0.4	1.0	2.6	2.4	0.9	3.2	2.7	0.7
β -eudesmol (2239)	1638	0.8	1.1	3.4	3.6	2.9	4.5	3.2	1.2
α -cadinol (2243)	1651	0.8	1.1	3.4	3.6	2.9	4.5	3.2	1.2
derivado de 3- <i>iso</i> - tujopsanona	1664	t	t	--	0.3	0.2	0.8	--	--
kusinol	1665	t	--	t	t	t	--	--	t
α -bisabolol (2221)	1671	--	0.4	--	7.5	0.3	1.1	0.7	1.6
<i>epi</i> - α -bisabolol	1675	0.4	3.3	0.9	0.3	2.0	6.0	--	--
(<i>Z</i>)- α - <i>trans</i> -bergamotol	1683	t	--	--	t	0.7	--	--	--
<i>iso</i> -longifolol	1705	t	t	--	--	1.4	t	--	--
kusimol	1716	--	0.1	--	0.1	0.7	0.9	0.2	--
n.i. 19	1723	0.2	2.3	--	0.4	0.9	1.4	0.2	0.3
14-hidroxi- δ -cadineno isómero	1747	t	t	--	--	t	t	--	--
14-hidroxi- α - muuroleno (1550)	1757	--	0.5	--	0.2	0.3	--	--	--
14-hidroxi- δ -cadineno	1788	--	t	--	0.1	--	0.8	--	t
14-hidroxi- α - muuroleno isómero	1797	t	t	t	t	t	t	t	t
noefitadieno	1810	t	--	--	--	t	--	t	--
ácido hexadecanoico	1853	t	t	--	0.1	t	--	--	--
isómero de filocladeno	1857	t	t	t	0.7	t	t	t	t
[R-[R*-R*-(<i>E</i>)]]- 3,7,11,15-tetrametil-2- hexadecen-1-ol	2090	t	t	t	0.1	t	0.4	--	--

I.K.= índice de Kováts en DB-1 y DB-wax entre paréntesis; t=trazas (%<0.1); **n.i. 19 I.K.=1723**, 236[M⁺](10), 81(100), 95(65), 147(60), 175(40), 123(45), 193(30), 218(29), 157(28), 137(28), 112(25), 55(25), 41(23), 69(18); **Isómero de filocladeno I.K.=1857**, 272[M⁺](1), 91(100), 55(83), 115(78), 117 (70), 129 (55), 159(53), 41(48), 77(47), 103(45), 141(40), 173(15), 187(10), 229(8), 256(5).

Componentes fundamentales:

1.- Inflorescencias: germacreno D (40.3-30.3%), β -felandreno (22.2-0.5%), β -curcumeno (22.2-0.7%), mirceno (21.7-3.0%) y (*E*)- β -farneseno (19.0-0.1%).

2.- Tallos y hojas: germacreno D (42.4-31.1%) y mirceno (23.1-0.5%).

Componentes mayoritarios:

1.- Inflorescencias: germacreno D-4-ol (8.2-1.0%), α -bisabolol (7.5-t%), δ -cadineno (5.9-2.2%), β -elemeno (5.3-0.7%), α -pineno (4.8-0.5%), biciclogermacreno (4.5-2.0%), β -eudesmol (3.6-0.8%), α -cadinol (3.6-0.8%), *epi*- α -bisabolol (3.3-0.3%), viridiflorol (2.7-t%), *epi*- α -muurolol (2.6-0.4%), cubenol (2.6-0.4%) y (*E*)-cariofileno (2.0-0.7%).

2.- Tallos y hojas: α -pineno (7.9-t%), β -gurjuneno (7.6-0.2%), (*E*)- β -farneseno (6.2-t%), β -curcumeno (6.1-0.5%), *epi*- α -bisabolol (6.0-t%), α -cadinol (4.5-1.2%), β -eudesmol (4.5-1.2%), δ -cadineno (4.2-1.5%), eremofileno (3.8-t%), β -elemeno (3.5-0.8%), germacreno D-4-ol (3.5-t%), *epi*- α -muurolol (3.2-0.7%), cubenol (3.2-0.7%), biciclogermacreno (3.0-1.8%), óxido de cariofileno (2.8-t%), α -felandreno (2.7-0.9%), 1-*epi*-cubenol (2.7-0.4%), γ -muuroleno (2.5-0.7%), β -felandreno (2.4-t%), palustrol (2.4-t%), viridiflorol (2.3-0.6%), (*E*)-cariofileno (2.2-0.9%) y β -copaen-4- α -ol (2.2-0.5%).

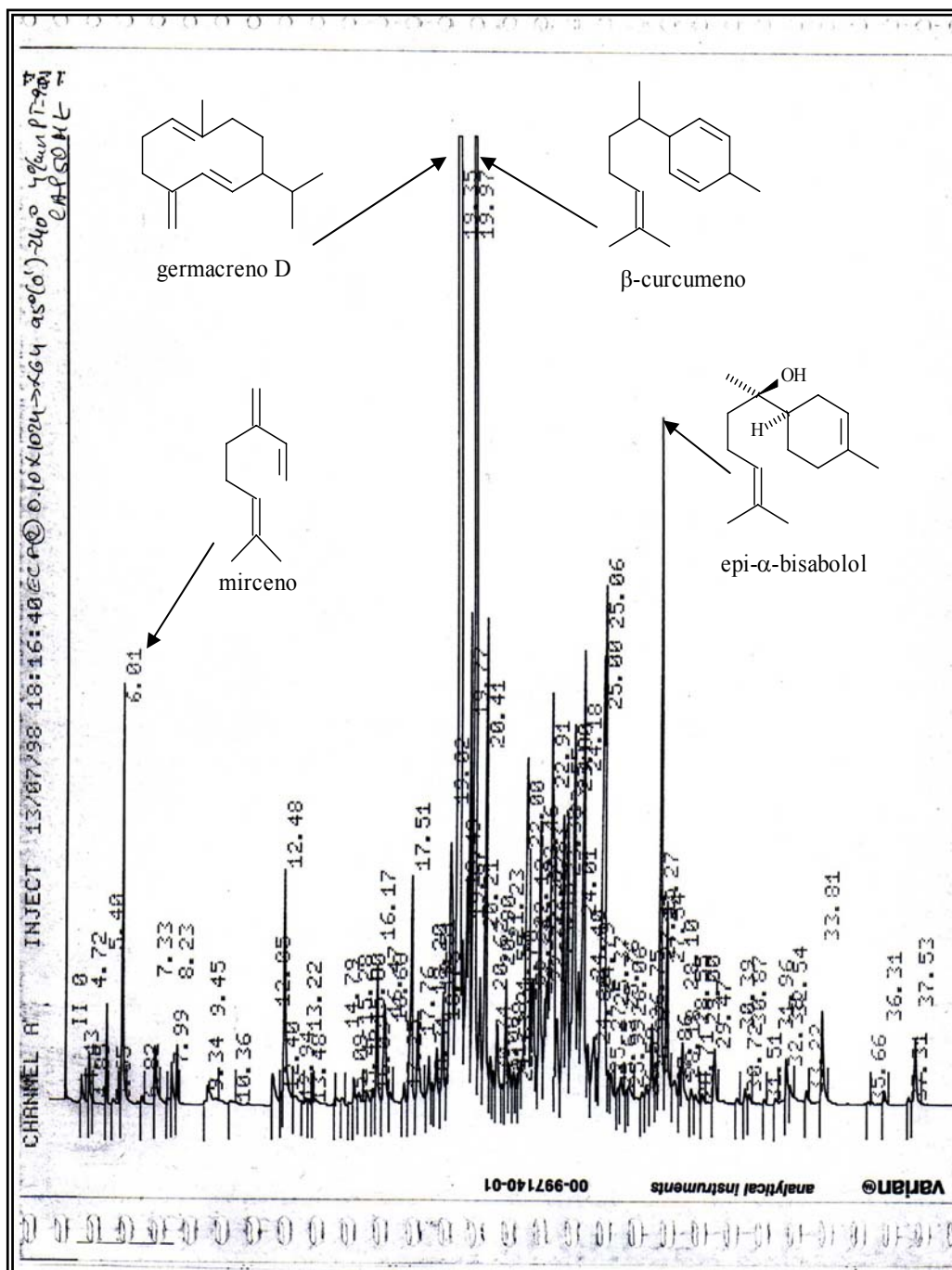


Figura 18. Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de *E. campestre*.

Tabla 14. Tipos de compuestos identificados en las inflorescencias de *E. campestre*.

Tipo de compuesto		Inflores.	Inflores.	Inflores.	Inflores.
Monoterpenos	Hidrocarburos	6.8	4.9	31.1	10.4
	Oxigenados	t	0.6	t	0.3
	Total	6.8	5.5	31.1	10.7
Sesquiterpenos	Hidrocarburos	78.1	74.4	55.2	58.0
	Oxigenados	14.1	20.7	13.9	29.0
	Total	92.2	95.1	69.1	87.0
Diterpenos	Hidrocarburos	t	t	t	t
	Oxigenados	0.0	0.0	0.0	0.0
	Total	t	t	t	t

Tabla 15. Tipos de compuestos identificados en los tallos y hojas de *E. campestre*.

Tipo de compuesto		T. y H.	T. y H.	T. y H.	T. y H.
Monoterpenos	Hidrocarburos	13.3	2.4	24.2	35.3
	Oxigenados	0.0	t	0.2	t
	Total	13.3	2.4	24.4	35.3
Sesquiterpenos	Hidrocarburos	58.2	52.2	58.0	52.6
	Oxigenados	27.1	41.9	17.1	11
	Total	85.3	94.1	75.1	63.6
Diterpenos	Hidrocarburos	t	t	t	t
	Oxigenados	0.0	0.0	0.0	0.0
	Total	t	t	t	t

IV.4.- *Eryngium corniculatum* Lam.Tabla 16. Composición química del aceite esencial de las distintas partes de *E. corniculatum*.

Eryngium corniculatum				
Compuesto	I.K.	E.cor.F	E.cor.TH	E.cor.R
nonano	869	t	0.5	0.2
α -tuyeno	927	t	t	--
α -pineno	932 (1012)	4.0	3.4	0.9
canfeno	938 (1056)	t	--	--
tuya-2,4(10)-dieno	939	0.2	0.3	--
sabineno	963 (1113)	0.9	0.8	--
β -pineno	970 (1097)	t	--	--
mirceneno	985 (1160)	t	--	--
mesitileno	989	0.7	1.0	t
1-metil-2-(2-propenil) benceno	1004	t	--	--
<i>o</i> -cimeno	1019 (1268)	t	--	--
1,2,4-trimetilbenceno	1021 (1275)	0.1	0.1	0.3
<i>p</i> -cimeno	1023 (1264)	t	--	--
limoneno	1026 (1191)	0.1	0.2	--
(<i>Z</i>)- β -ocimeno	1031 (1232)	2.1	1.6	t
(<i>E</i>)- β -ocimeno	1041 (1249)	0.1	0.1	--
n.i. 1	1053	0.4	0.5	--
γ -terpineno	1058 (1240)	t	--	--
<i>cis</i> -linalol óxido	1061	t	--	--
<i>m</i> -cimeneno	1069	0.1	0.2	--
fenchona	1074 (1392)	t	--	--
terpinoleno	1085 (1277)	t	--	--
α -pineno óxido	1087	0.2	0.3	--
2,5-dimetil estireno	1089 (1434)	t	--	--
linalol	1096 (1549)	t	0.1	--
2,4,6-trimetil fenol	1099	t	--	--

undecano	1100	t	t	--
n.i. 2	1110	0.6	0.9	t
<i>p</i> -menta-1(7)-2-dien-8-ol	1121	0.2	--	--
crisantenona	1122	0.3	0.4	t
<i>p</i> -menta-1,5-dien-8-ol	1155	0.7	0.7	t
3,4-dimetil benzaldehido	1165	t	0.1	--
terpinen-4-ol	1175 (1603)	t	0.1	--
<i>p</i> -cimen-8-ol	1179 (1851)	t	--	--
<i>trans-p</i> -ment-2-en-1,8-diol	1180	t	--	--
α -terpineol	1183 (1700)	t	--	--
mirtenal	1191	t	--	--
pulegona	1231	t	--	--
timoquinona	1239	t	0.2	--
geraniol	1250	t	t	--
acetato de <i>cis</i> -crisantenil	1258	4.0	0.1	--
(<i>E,Z</i>)-2,4-decadial	1301 (1229)	t	t	--
2,4,5-trimetilbenzaldehido	1305 (1896)	3.3	3.8	t
(<i>E,E</i>)-2,4-decadial	1311	0.1	--	--
2,4,6-trimetilbenzaldehido	1338 (1929)	50.8	50.0	29.8
bencil butirato	1340	t	t	--
n.i. 4	1343	0.5	0.5	1.5
dauceno	1370	t	t	0.2
β -cubebeno	1382 (1535)	t	--	--
β -cedreno	1409	t	t	0.4
(<i>E</i>)-cariofileno	1410 (1594)	1.8	1.4	0.5
α - <i>trans</i> -bergamoteno	1432 (1583)	0.1	0.1	0.5
α -humuleno	1447 (1667)	t	0.1	--
(<i>E</i>)- β -farneseno	1452 (1770)	0.2	0.1	--
<i>cis</i> -muurolo-4(14)-5-dieno	1454	t	0.1	--
γ -muurolo	1465 (1675)	0.1	0.1	--
<i>allo</i> -aromadendreno	1466	0.1	0.1	--
<i>ar</i> -curcumeno	1479 (1773)	0.1	0.1	0.6

β -selineno	1490 (1704)	0.5	0.7	0.6
α -selineno	1492 (1727)	0.2	t	--
β -himachaleno	1495	0.3	0.6	0.8
(<i>E,E</i>)- α -farneseno	1503	t	0.1	0.4
β -bisaboleno	1513 (1727)	0.1	0.1	--
(<i>Z</i>)- γ -bisaboleno	1514	t	--	--
n.i. 5	1516	0.5	0.8	1.0
n.i. 6	1517	0.1	0.3	0.2
<i>cis</i> -calameneno	1521 (1834)	t	--	--
α -calacoreno	1538	t	0.1	--
n.i. 8	1559	t	t	--
n-butirato de geralino	1565 (1810)	t	--	--
(<i>E</i>)-nerolidol	1567	2.1	2.4	9.4
<i>ar</i> -turmerol	1572	t	t	0.3
<i>trans</i> -sesquisabineno hidrato	1574	0.1	0.1	0.4
espatulenol	1576 (2133)	t	--	--
germacreno D-4-ol	1578	t	--	--
β -copaen-4- α -ol	1588 (2020)	0.2	0.4	1.0
β -eudesmol	1638 (2239)	0.7	1.0	4.1
α -eudesmol	1643 (2229)	t	t	--
(<i>Z</i>)- γ -atlantona	1679	0.2	t	--
(2 <i>Z</i> ,6 <i>E</i>)-farnesol	1691	2.0	2.1	2.1
n.i. 23	1778	0.3	0.7	1.0
n.i. 25	1780	1.0	0.9	t
n.i. 26	1805	5.8	4.9	1.3
criptona	1807 (1669)	0.1	0.5	t
noefitadieno	1810	0.1	1.2	1.9
n.i. 29	1811	6.8	5.7	0.9
(<i>E,E</i>)-farnesil acetato	1824	0.5	0.7	0.3
isómero de filocladeno	1857	0.3	0.6	13.0
fitol	1922 (2620)	t	--	--

I.K.= índice de Kováts en DB-1 y DB-wax entre paréntesis; t=trazas (%<0.1);
n.i. 1 I.K.=1053, 150[M⁺](10), 121(100), 105(65), 91(60), 107(30), 79(25),
 122(13), 39(12), 65(10), 135(5); **n.i. 2 I.K.=1110**; 152[M⁺](5), 109(100),
 94(75), 91(63), 81(60), 79(50), 59(35), 41(30), 67(29), 119(24), 137(15); **n.i.**
4 I.K.=1343, 220[M⁺](10), 159(100), 177(85), 107(75), 93(68), 91(60),
 149(45), 81(35), 121(34), 43(30), 135(28), 55(20), 69(19), 205(8), 187(5); **n.i.**
5 I.K.=1516, 204[M⁺](5), 119(100), 134(60), 91(37), 57(25), 69(23), 105(20),
 41(18), 161(15), 189(2); **n.i. 6 I.K.=1517**, 236[M⁺](3), 119 (100), 57(20),
 85(19), 134(18), 105(15), 41(10), 221(3); **n.i. 8 I.K.=1559**, 220[M⁺](35),
 135(100), 107(88), 159(85), 91(83), 121(81), 177 (79), 81(60), 41(45), 55(40),
 137(39), 69(30), 161(23), 205(20), 189(10); **n.i. 23 I.K.=1778**, 252[M⁺](5),
 69(100), 93(65), 41(46), 99(44), 121(44), 43(22), 136(20), 150(10); **n.i. 26**
I.K.=1805, 250[M⁺](7), 83(100), 55(65), 107(60), 151(55), 135(40), 123(20),
 41(15), 232(10); **n.i. 29 I.K.=1811**, 248[M⁺](5), 83(100), 55(45), 105(30),
 149(28), 120(16), 136(14), 39(10), 166(8); **isómero de filocladeno**
I.K.=1857, 272[M⁺](1), 91(100), 55(83), 115(78), 117 (70), 129 (55),
 159(53), 41(48), 77(47), 103(45), 141(40), 173(15), 187(10), 229(8), 256(5).

Componentes fundamentales:

- 1.- Inflorescencias: 2,4,6-trimetilbenzaldehido (50.8%).
- 2.- Tallos y hojas: 2,4,6-trimetilbenzaldehido (50.0%).
- 3.- Raíces: 2,4,6-trimetilbenzaldehido (29.8%) y filocladeno (13.0%).

Componentes mayoritarios:

- 1.- Inflorescencias: acetato de *cis*-crisantenil (4.0%), α -pineno (4.0%), 2,4,5-trimetilbenzaldehido (3.3%), (2*Z*,6*E*)-farnesol (2.0%), (*E*)-nerolidol (2.1%) y (*Z*)- β -ocimeno (2.1%).

2.- Tallos y hojas: 2,4,5-trimetilbenzaldehido (3.8%), α -pineno (3.4%), (*E*)-nerolidol (2.4%) y (2*Z*,6*E*)-farnesol (2.1%).

3.- Raíces: (*E*)-nerolidol (9.4%), β -eudesmol (4.1%) y (2*Z*,6*E*)-farnesol (2.1%).

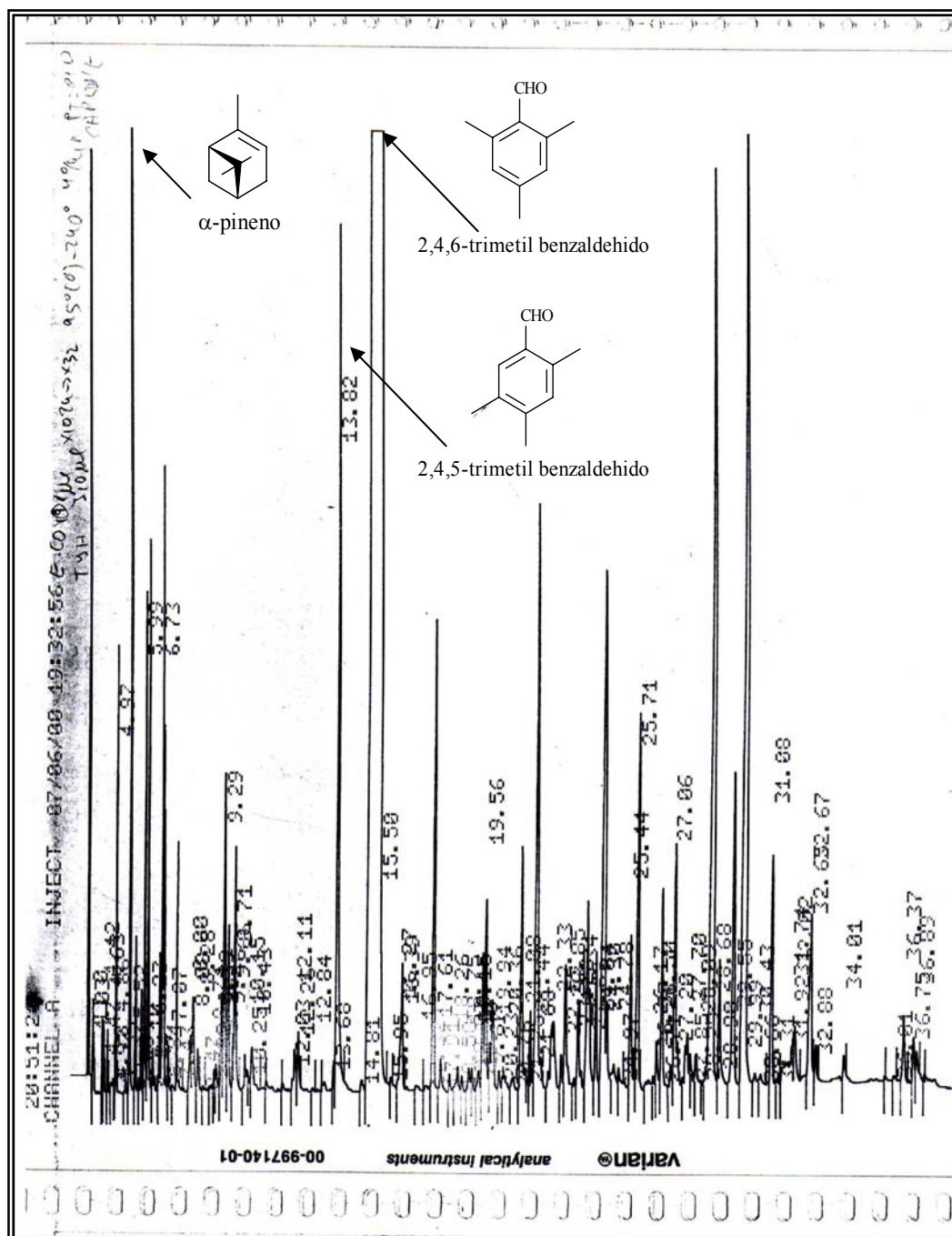


Figura 19. Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de los tallos y hojas de *E. corniculatum*.

Tabla 17. Tipos de compuestos identificados en *E. corniculatum*.

Tipo de compuesto		Inflorescencias	Tallos y Hojas	Raíces
Monoterpenos	Hidrocarburos	7.5	6.6	0.9
	Oxigenados	59.5	55.8	29.8
	Total	67.0	62.4	30.7
Sesquiterpenos	Hidrocarburos	3.5	3.7	4.0
	Oxigenados	5.9	7.2	17.6
	Total	9.4	10.9	21.6
Diterpenos	Hidrocarburos	0.4	1.8	14.9
	Oxigenados	t	0.0	0.0
	Total	0.4	1.8	14.9

IV.5.- *Eryngium dilatatum* Lam.

Tabla 18. Composición química del aceite esencial de las distintas partes de *E. dilatatum*.

Eryngium dilatatum				
Compuesto	I.K.	E.d.F	E.d.TH	E.d.R
1-(1-metil-2-ciclopenten-1-il)-etanona	885	0.6	2.1	t
α -pineno	932 (1012)	2.1	0.5	0.2
sabineno	963 (1113)	t	t	0.1
β -pineno	970 (1097)	t	1.1	0.7
mirreno	985 (1160)	t	--	--
octanal	993 (1286)	3.1	8.1	1.7
<i>n</i> -decano	1000	t	0.2	0.4
α -felandreno	1005 (1157)	t	--	--
beceno acetaldehido	1009	0.1	0.1	0.4
α -terpineno	1015 (1173)	t	--	--
<i>o</i> -cimeno	1019 (1268)	t	--	--
limoneno	1026 (1191)	2.3	1.9	1.8
β -felandreno	1027 (1201)	t	--	--

1,8-cineol	1029 (1204)	t	--	--
γ -terpineno	1058 (1240)	t	--	--
acetofenona	1060	t	t	0.1
fenchona	1074 (1392)	0.1	0.7	0.2
2-nonanona	1080	t	--	--
terpinoleno	1085 (1277)	t	--	--
nonanal	1093	t	--	--
linalol	1096 (1549)	1.0	1.7	0.2
<i>cis</i> -thujeno	1117	t	t	0.3
mentona	1148 (1468)	t	--	--
terpinen-4-ol	1175 (1603)	t	--	--
α -terpineol	1183 (1700)	0.1	--	--
<i>n</i> -dodecano	1200	t	0.6	--
n.i. 3	1235	0.1	0.4	--
<i>trans</i> -crisantenil acetato	1241	t	--	--
carvacrol	1298	0.1	--	--
(<i>E,Z</i>)-2,4-decadienal	1301 (1229)	t	--	--
δ -elemeno	1333 (1468)	0.1	0.4	0.1
α -cubebeno	1345 (1455)	0.1	t	0.2
(<i>Z</i>)- β -damascenona	1354	0.1	0.3	t
α -copaeno	1366 (1480)	1.0	1.9	0.6
β -bourboneno	1376 (1515)	0.7	1.2	0.5
β -cubebeno	1382 (1535)	t	--	--
β -elemeno	1387 (1587)	0.8	2.1	0.4
α -cedreno	1405 (1669)	t	t	0.2
α -gurjuneno	1406 (1528)	t	t	0.2
β -cedreno	1409	t	t	0.3
(<i>E</i>)-cariofileno	1410 (1594)	1.4	2.6	0.6
β -gurjuneno	1426 (1595)	0.2	0.5	0.4
α - <i>trans</i> -bergamoteno	1432 (1583)	0.1	--	--
aromadendreno	1433 (1605)	0.2	0.3	--

α -guaieno	1434	0.4	0.3	0.9
α -neo-cloveno	1445	0.4	--	--
α -humuleno	1447 (1667)	1.6	1.8	0.8
<i>cis</i> -muuro-la-4(14)-5-dieno	1454	t	--	--
<i>allo</i> -aromadendreno	1466	t	--	--
germacreno D	1476 (1713)	46.5	38.4	9.1
α -selineno	1492 (1727)	0.4	0.2	1.4
biciclogermacreno	1493 (1750)	3.5	2.5	0.9
α -muuro-leno	1499 (1924)	t	--	--
γ -cadineno	1508 (1691)	0.4	0.7	0.9
<i>trans</i> - β -guaieno	1511 (1611)	t	--	--
β -bisaboleno	1513 (1727)	0.1	t	1.6
cubebol	1515 (2068)	t	--	--
δ -cadineno	1522 (1760)	1.9	3.6	2.6
<i>trans</i> -calameneno	1527	0.1	t	0.4
cadina-1,4-dieno	1528 (1783)	0.2	0.5	0.6
α -cadineno	1539	t	--	--
elemol	1541 (2085)	t	--	--
β -calacoreno	1553	0.2	t	1.2
n.i. 7	1557	0.7	0.4	--
n.i. 8	1559	3.3	3.2	4.2
ácido dodecanoico	1568 (2495)	0.3	0.4	0.8
espatulenol	1576 (2133)	2.5	2.4	4.6
óxido de cariofileno	1580 (1987)	0.3	--	--
estriateno	1582	0.8	0.4	1.5
<i>cis</i> -arteannuic alcohol	1592	0.1	--	--
carotol	1594 (2026)	0.7	1.3	2.5
β -oploplenona	1597	t	--	--
n.i. 12	1602	1.6	0.7	2.0
n.i. 15	1608	0.7	1.0	2.2
β -bazaneno	1610 (1519)	0.7	1.0	2.0

cubenol	1633	t	--	--
β -eudesmol	1638 (2239)	0.4	t	1.4
α -muurolol	1650 (2246)	2.5	2.1	3.1
α -cadinol	1651 (2243)	3.8	3.7	4.4
kusinol	1665	1.8	1.3	3.2
kusimol	1716	0.4	t	--
14-oxi- α -muuroleno	1745 (2016)	2.0	0.5	2.6
14-hidroxi- α -muuroleno	1757 (1550)	0.3	t	0.1
criptona	1807 (1669)	0.1	t	0.7

I.K.= índice de Kováts en DB-1 y DB-wax entre paréntesis; t=trazas (%<0.1);
n.i. 3 I.K.=1235, 136[M⁺](10), 70(100), 55(75), 41(65), 83(60), 57(55), 69(54), 43(52), 98(25), 110(20), 121(15); **n.i. 8 I.K.=1559**, 220[M⁺](35), 135(100), 107(88), 159(85), 91(83), 121(81), 177 (79), 81(60), 41(45), 55(40), 137(39), 69(30), 161(23), 205(20), 189(10); **n.i. 12 I.K.=1602**, 220[M⁺](15); 91(100), 105(85), 79(80), 123(65), 41(64), 159(60), 131(50), 145(50), 187(18), 177(13); **n.i. 15 I.K.=1608**, 222[M⁺](5), 109(100), 81(50), 93(48), 41(45), 161(35), 67(30), 55(28), 119(25), 135(20), 204(18), 177(18), 189(15).

Componentes fundamentales:

- 1.- Inflorescencias: germacreno D (46.5%).
- 2.- Tallos y hojas: germacreno D (38.4%).
- 3.- Raíces: germacreno D (9.1%).

Componentes mayoritarios:

- 1.- Inflorescencias: α -cadinol (3.8%), biciclogermacreno (3.5%), octanal (3.1%), espatulenol (2.5%), α -muurolol (2.5%), limoneno (2.3%), α -pineno (2.1%) y 14-oxi- α -muuroleno (2.0%).

2.- Tallos y hojas: octanal (8.1%), α -cadinol (3.7%), δ -cadineno (3.6%), (*E*)-cariofileno (2.6%), bicilogermacreno (2.5%), espatulenol (2.4%), 1-(1-metil-2-ciclopenten-1-il)-etanona (2.1%), β -elemeno (2.1%), α -muurolol (2.1%) y α -humuleno (1.8%).

3.- Raíces: espatulenol (4.6%), α -cadinol (4.4%), kusunol (3.2%), α -muurolol (3.1%), δ -cadineno (2.6%), 4-oxi- α -muuroleno (2.6%), carotol (2.5%) y β -bazaneno (2.0%).

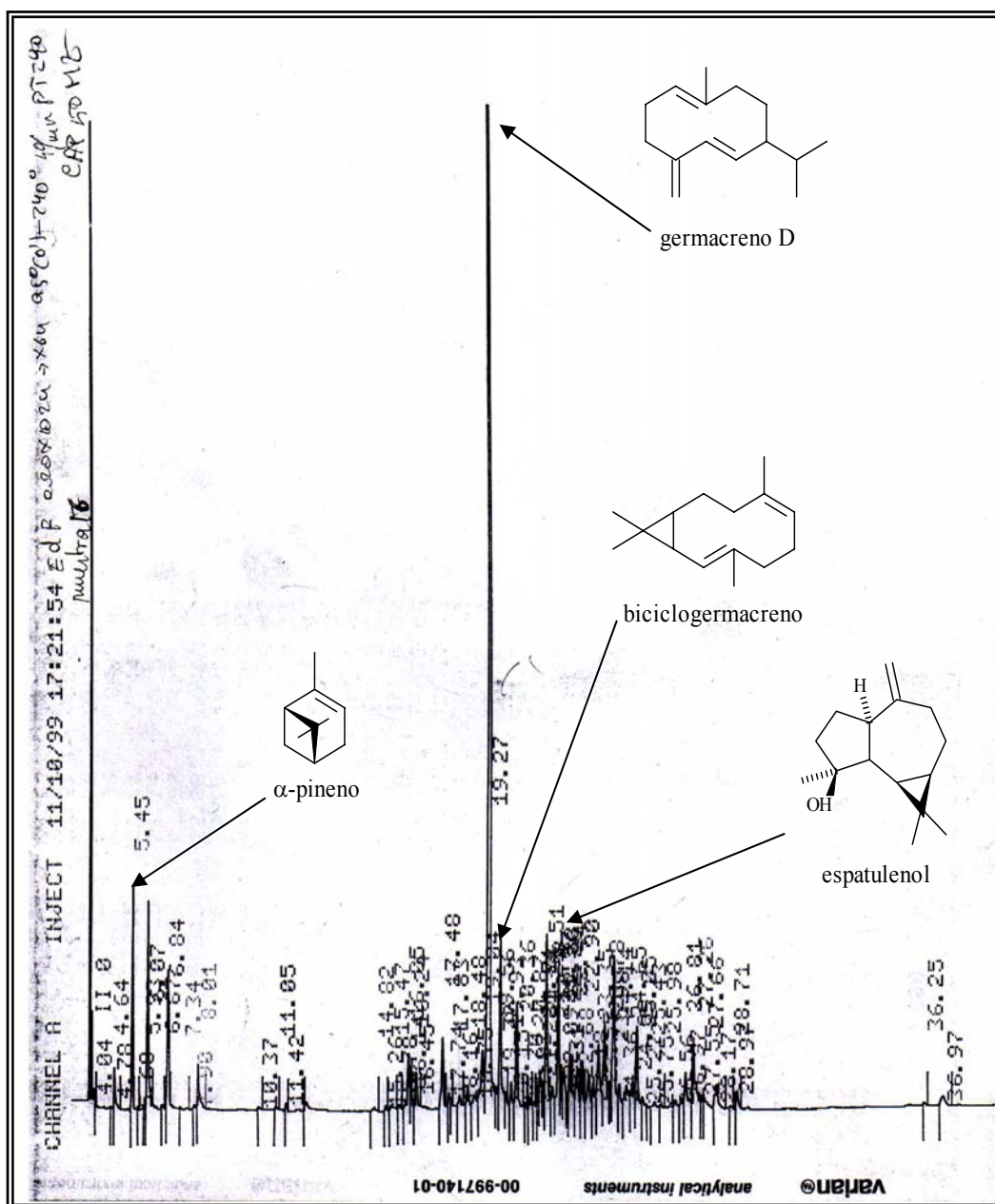


Figura 20. Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de *E. dilatatum*.

Tabla 19. Tipos de compuestos identificados en *E. dilatatum*.

Tipo de compuesto		Inflorescencias	Tallos y Hojas	Raíces
Monoterpenos	Hidrocarburos	4.4	3.5	3.1
	Oxigenados	1.3	2.4	0.5
	Total	5.7	5.9	3.6
Sesquiterpenos	Hidrocarburos	61.8	58.4	27.4
	Oxigenados	29.8	23.2	45.2
	Total	91.6	81.6	72.6

IV.6.- *Eryngium galioides* Lam.

Tabla 20. Composición química del aceite esencial de *E. galioides*.

Eryngium galioides		
Compuesto	I.K.	E. g.
nonano	869	1.4
α -pineno	932 (1012)	0.2
heptanol	955 (1181)	t
sabineno	963 (1113)	t
β -pineno	970 (1097)	t
mirceno	985 (1160)	0.3
octanal	993 (1286)	0.2
α -felandreno	1005 (1157)	t
beceno acetaldehido	1009	t
octanol	1014 (1172)	t
<i>o</i> -cimeno	1019 (1268)	t
limoneno	1026 (1191)	t
(<i>Z</i>)- β -ocimeno	1031 (1232)	t
(<i>E</i>)- β -ocimeno	1041 (1249)	t
γ -terpineno	1058 (1240)	t
fenchona	1074 (1392)	t

linalol	1096 (1549)	t
undecano	1100	t
<i>cis</i> -tuyeno	1117	t
α -terpineol	1183 (1700)	0.2
<i>n</i> -decanal	1202	t
pulegona	1231	t
carvacrol	1298	t
(<i>E,Z</i>)-2,4-decadienal	1301 (1229)	t
2,4,5-trimetilbenzaldehido	1305 (1896)	t
δ -elemeno	1333 (1468)	t
α -longipineno	1351	t
α -copaeno	1366 (1480)	0.3
dauceno	1370	t
β -elemeno	1387 (1587)	1.6
α -gurjuneno	1406 (1528)	t
(<i>E</i>)-cariofileno	1410 (1594)	3.0
α - <i>trans</i> -bergamoteno	1432 (1583)	t
aromadendreno	1433 (1605)	0.2
α -guaiano	1434	t
α -humuleno	1447 (1667)	0.3
(<i>E</i>)- β -farneseno	1452 (1770)	0.2
β -acoradieno	1456	0.8
γ -muuroleno	1465 (1675)	3.4
β -chamigreno	1470	6.0
valenceno	1485	49.7
β -selineno	1490 (1704)	t
α -selineno	1492 (1727)	0.1
α -bulneseno	1498 (1642)	t
7- <i>epi</i> - α -selineno	1519 (1764)	0.8
δ -cadineno	1522 (1760)	1.0
n.i. 8	1559	0.5

selina-3,7(11)-dieno	1560	0.3
cariofileno alcohol	1569	0.2
espatulenol	1576 (2133)	1.0
óxido de cariofileno	1580 (1987)	0.4
globulol	1583 (2064)	0.3
viridiflorol	1590 (2091)	0.3
carotol	1594 (2026)	0.2
β -oplopenona	1597	0.1
n.i. 14	1606	0.4
<i>epi</i> - α -muurolol (+cubenol b)	1631 (1890)	t
β -eudesmol	1638 (2239)	t
selin-11-en-4- α -ol	1645	t
α -cadinol	1651 (2243)	0.4
14-hidroxi-9- <i>epi</i> -(<i>E</i>)-cariofileno	1662 (1924)	t
kusinol	1665	0.2
acorenona	1673	t
14-hidroxi- α -muuroleno	1757 (1550)	0.1
acetato de (<i>E</i>)-sesquilavandulil	1775	t
cedr-8-(15)-en-9- α -ol acetato	1776	t
notkatona	1798	t
ácido bis-(2-metilpropil)-ester-1,2-becenedicarboxílico	1804	t
criptona	1807 (1669)	0.3
n.i. 28 criptona isómero	1809	t
noefitadieno	1810	t
(<i>E,E</i>)-farnesil acetato	1824	t
isómero de filocladeno	1857	23.7
fitol	1922 (2620)	0.1

I.K.= índice de Kováts en DB-1 y DB-wax entre paréntesis; t=trazas (%<0.1); n.i. 8 I.K.=1559, 220[M⁺](35), 135(100), 107(88), 159(85), 91(83), 121(81), 177 (79), 81(60), 41(45), 55(40), 137(39), 69(30), 161(23), 205(20), 189(10); n.i. 14 I.K.=1606, 220[M⁺](15), 159(100), 93(65), 119(45), 177(43), 107(35), 135(34), 79(30), 41(28), 67(20), 149(15), 204(15), 189(10); n.i. 28 I.K.=1809, 278[M⁺](5), 149(100), 223(20), 205(15), 104(15), 76(10), 41(8); **Isómero de filocladeno I.K.=1857**, 272[M⁺](1), 91(100), 55(83), 115(78), 117 (70), 129 (55), 159(53), 41(48), 77(47), 103(45), 141(40), 173(15), 187(10), 229(8), 256(5).

Componentes fundamentales:

Planta entera: valenceno (49.7%).

Componentes mayoritarios:

Planta entera: β-chamigreno (6.0%), γ-muuroleno (3.4%) y (*E*)-cariofileno (3.0%).

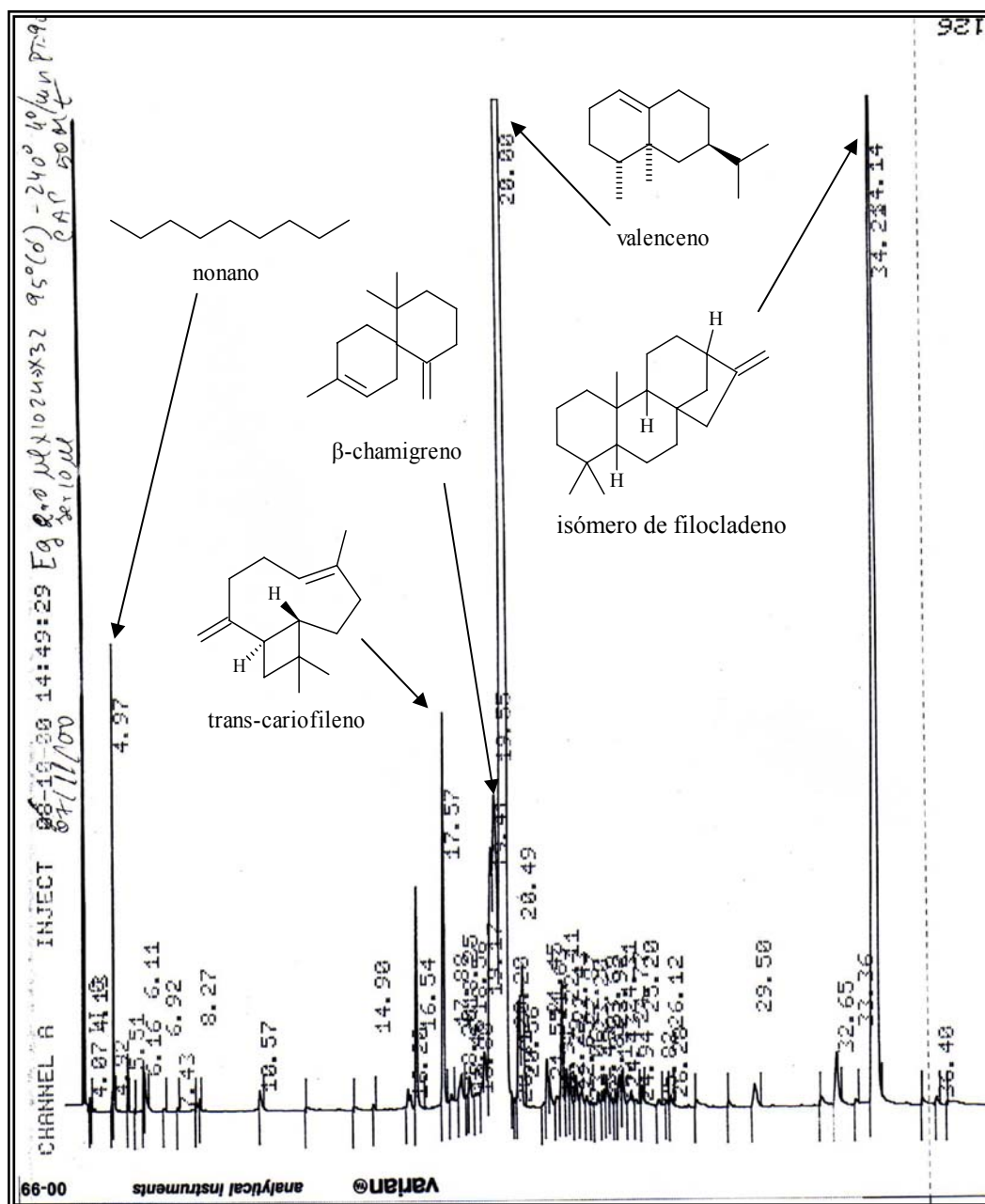


Figura 21. Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de *E. galioides*.

Tabla 21. Tipos de compuestos identificados en la esencia de *E. galioides*.

Tipo de compuesto		Plata entera
Monoterpenos	Hidrocarburos	0.5
	Oxigenados	0.2
	Total	0.7
Sesquiterpenos	Hidrocarburos	67.7
	Oxigenados	3.5
	Total	71.2
Diterpenos	Hidrocarburos	23.7
	Oxigenados	0.1
	Total	23.8

IV.7.- *Eryngium glaciale* Boiss.

Tabla 22. Composición química del aceite esencial de las distintas partes de *E. glaciale*.

Eryngium glaciale				
Compuesto	I.K.	E.gl.F	E.gl.TH	E.gl.R
nonano	869	t	t	0.1
α -pineno	932 (1012)	2.0	1.4	2.9
5-metil-3-heptanona	960	t	t	0.1
sabineno	963 (1113)	t	t	0.4
mircenol	985 (1160)	t	--	--
δ -3-careno	1003	0.9	t	0.2
limoneno	1026 (1191)	0.3	0.3	1.0
β -felandreno	1027 (1201)	0.1	2.2	7.4
<i>p</i> -menta-2,4(8)-dieno	1073	0.4	0.8	2.7
<i>trans</i> -linalol óxido	1077	0.1	0.1	0.4
6-canfenona	1082	0.5	1.1	3.8
linalol	1096 (1549)	3.0	5.9	19.1
undecano	1100	0.2	0.4	1.7

crisantenona	1122	t	t	0.2
terpinen-1-ol	1130	0.1	0.2	0.7
lavandulol	1153	t	t	0.2
2,4,5-trimetilbenzaldehido	1305 (1896)	t	0.1	0.3
2,4,6-trimetilbenzaldehido	1338 (1929)	0.2	--	--
dauceno	1370	t	--	--
β -elemeno	1387 (1587)	0.2	--	--
α -cedreno	1405 (1669)	0.2	--	--
(E)-cariofileno	1410 (1594)	15.2	7.1	1.1
α -humuleno	1447 (1667)	1.0	0.4	--
(E)- β -farneseno	1452 (1770)	0.3	0.3	0.3
β -chamigreno	1470	3.7	2.2	0.4
β -(E)-ionona	1481	t	--	--
valenceno	1485	11.5	6.9	1.0
β -selineno	1490 (1704)	t	--	--
α -selineno	1492 (1727)	t	--	--
biciclogermacreno	1493 (1750)	t	--	--
β -bisaboleno	1513 (1727)	0.9	0.4	0.2
n.i. 5	1516	0.7	t	0.3
n.i. 6	1517	0.6	--	--
n.i. 8	1559	0.6	--	--
espatulenol	1576 (2133)	0.4	0.9	0.3
óxido de cariofileno	1580 (1987)	2.1	3.4	1.6
n.i. 9	1586	2.4	0.2	--
n.i. 10	1587	0.6	1.2	--
n.i. 24	1779	0.2	0.9	--
criptona	1807 (1669)	4.6	5.9	--
n.i. 28 criptona isómero	1809	0.7	0.1	--
isómero de filocladeno	1857	43.5	41.3	49.4

I.K.= índice de Kováts en DB-1 y DB-wax entre paréntesis; t=trazas (%<0.1); **n.i. 5 I.K.=1516**, 204[M⁺](5), 119(100), 134(60), 91(37), 57(25), 69(23), 105(20), 41(18), 161(15), 189(2); **n.i. 6 I.K.=1517**, 236[M⁺](3), 119 (100), 57(20), 85(19), 134(18), 105(15), 41(10), 221(3); **n.i. 8 I.K.=1559**, 220[M⁺](35), 135(100), 107(88), 159(85), 91(83), 121(81), 177 (79), 81(60), 41(45), 55(40), 137(39), 69(30), 161(23), 205(20), 189(10); **n.i. 9 I.K.=1586**, 205[M⁺](5), 136(100), 91(35), 79(33), 41(30), 69(30), 109(20), 119(17), 159(10), 177(8), 187(7); **n.i. 10 I.K.=1587**, 220[M⁺](5), 143(100), 105(65), 161(47), 85(45), 43(44), 125(30), 71(27), 93(25), 179(15), 187(4), 205(4); **n.i. 24 I.K.=1779**, 218[M⁺](75), 105(100), 91(95), 157(85), 133(65), 77(60), 122(55), 175(48), 41(45), 189(15), 203(10); **n.i. 28 I.K.=1809**, 278[M⁺](5), 149(100), 223(20), 205(15), 104(15), 76(10), 41(8); **Isómero de filocladeno I.K.=1857**, 272[M⁺](1), 91(100), 55(83), 115(78), 117 (70), 129 (55), 159(53), 41(48), 77(47), 103(45), 141(40), 173(15), 187(10), 229(8), 256(5).

Componentes fundamentales:

1.- Inflorescencias: isómero de filocladeno (43.5%), (*E*)-cariofileno (15.2%) y valenceno (11.5%).

2.- Tallos y hojas: isómero de filocladeno (41.3%).

3.- Raíces: isómero de filocladeno (49.4%) y linalol (19.1%).

Componentes mayoritarios:

1.- Inflorescencias: criptona (4.6%), β-chamigreno (3.7%), linalol (3.0%), óxido de cariofileno (2.1%) y α-pineno (2.0%).

2.- Tallos y hojas: (*E*)-cariofileno (7.1%), valenceno (6.9%), criptona (5.9%), linalol (5.9%), óxido de cariofileno (3.4%), β-felandreno (2.2%) y β-chamigreno (2.2%).

3.- Raíces: β -felandreno (7.4%), 6-canfenona (3.8%), α -pineno (2.9%) y *p*-menta-2,4(8)-dieno (2.7%).

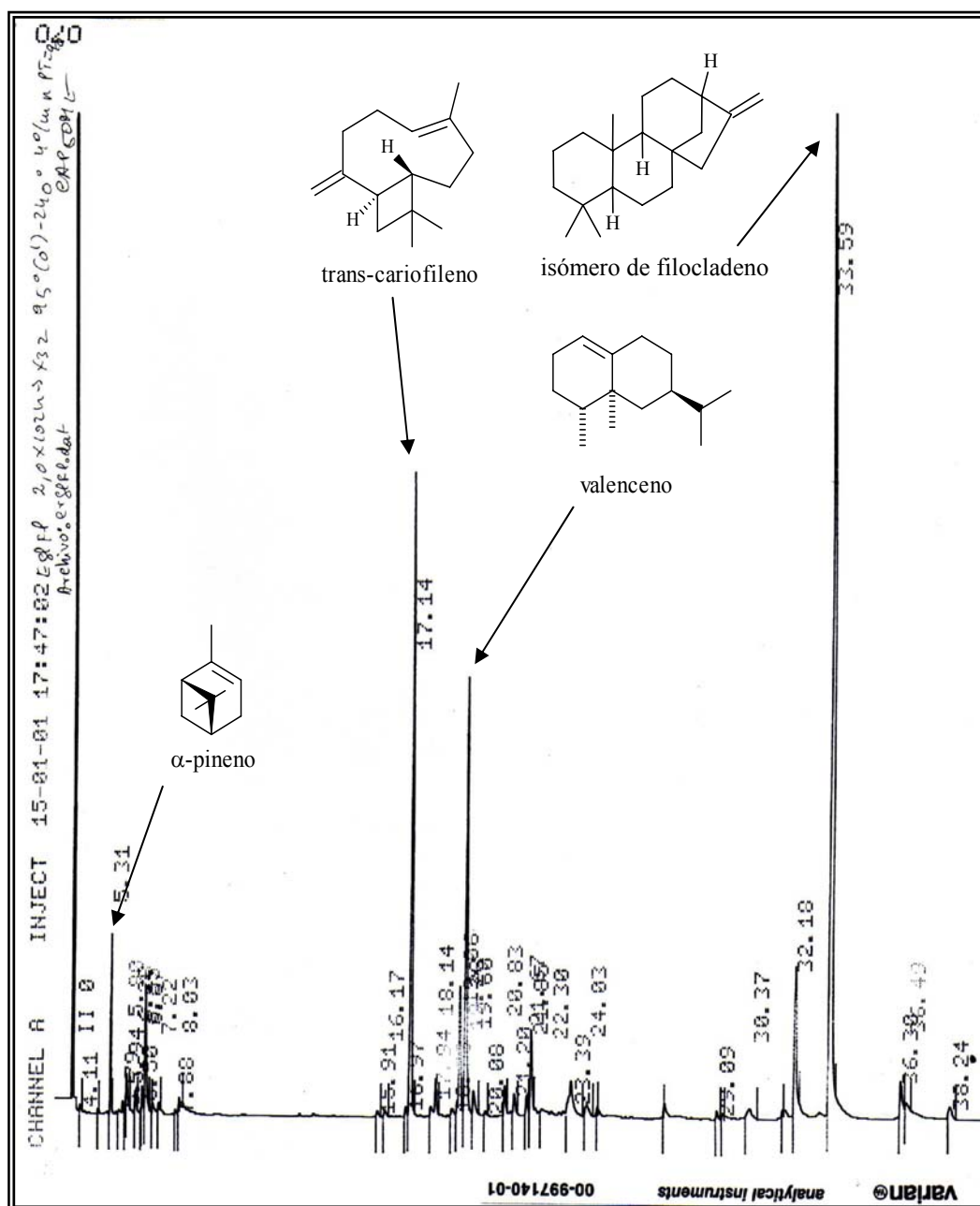


Figura 22. Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de *E. glauciale*.

Tabla 23. Tipos de compuestos identificados en *E. glaciale*.

Tipo de compuesto		Inflorescencias	Tallos y Hojas	Raíces
Monoterpenos	Hidrocarburos	3.7	4.7	14.6
	Oxigenados	3.9	7.4	24.7
	Total	7.6	12.1	39.3
Sesquiterpenos	Hidrocarburos	33.0	17.3	3.0
	Oxigenados	7.8	10.3	1.9
	Total	40.8	27.6	4.9
Diterpenos	Hidrocarburos	43.5	41.3	49.4
	Oxigenados	0.0	0.0	0.0
	Total	43.5	41.3	49.4

IV.8.- *Eryngium maritimum* L.

Tabla 24. Composición química del aceite esencial de las distintas partes de *E. maritimum*.

Eryngium maritimum				
Compuesto	I.K.	E.m.F	E.m.TH	E.m.R
2,3,5-trimetil hexano	861	t	0.4	--
heptanal	887 (1183)	0.1	0.2	--
α -tuyeno	927	t	0.2	--
α -pineno	932 (1012)	2.7	1.5	--
canfeno	938 (1056)	0.1	0.3	--
tuya-2,4(10)-dieno	939	0.1	0.1	--
verbeneno	953	t	t	--
sabineno	963 (1113)	0.8	0.7	--
β -pineno	970 (1097)	0.1	t	--
3- <i>p</i> -menteno	976	0.2	0.6	0.5
mircenol	985 (1160)	0.4	1.3	1.2
mesitileno	989	0.8	2.6	2.2
α -felandreno	1005 (1157)	0.3	1.2	0.6

octanol	1014 (1172)	t	--	--
<i>o</i> -cimeno	1019 (1268)	0.4	0.4	--
1,2,4-trimetilbenceno	1021 (1275)	0.1	0.2	0.4
<i>p</i> -cimeno	1023 (1264)	0.1	0.4	0.3
limoneno	1026 (1191)	0.1	--	--
β -felandreno	1027 (1201)	t	--	--
(<i>Z</i>)- β -ocimeno	1031 (1232)	t	--	--
(<i>E</i>)- β -ocimeno	1041 (1249)	t	--	--
4-(1-metil-propil)-fenol	1047	t	--	--
γ -terpineno	1058 (1240)	t	--	--
terpinoleno	1085 (1277)	t	--	--
perilleno	1115	0.1	--	--
<i>cis</i> -tuyeno	1117	0.2	0.3	--
crisantenona	1122	0.8	t	0.6
<i>p</i> -menta-1,5-dien-8-ol	1155	t	--	--
<i>p</i> -metil-acetofenona	1163	0.2	--	--
etil benzaldehido	1164	t	--	--
terpinen-4-ol	1175 (1603)	t	--	--
verbenona	1201	t	--	--
timoquinona	1239	t	--	--
piperitenona	1249	t	--	--
acetato de <i>cis</i> -crisantenil	1258	t	--	--
furfuril pentanoato	1262	t	--	--
2,4,5-trimetilbenzaldehido	1305 (1896)	0.9	t	15.6
2,4,6-trimetilbenzaldehido	1338 (1929)	13.0	15.8	59.5
α -cubebeno	1345 (1455)	0.4	0.5	--
α -copaeno	1366 (1480)	t	--	--
β -bourboneno	1376 (1515)	1.4	1.0	--
β -cubebeno	1382 (1535)	t	--	--
calareno	1385	t	--	--
β -elemeno	1387 (1587)	t	--	--

(<i>E</i>)-cariofileno	1410 (1594)	0.7	1.3	--
β -gurjuneno	1426 (1595)	0.3	--	--
aromadendreno	1433 (1605)	0.1	t	0.3
α -humuleno	1447 (1667)	0.2	--	--
<i>cis</i> -muurolo-4(14)-5-dieno	1454	t	--	--
γ -muuroloeno	1465 (1675)	0.4	0.3	--
<i>allo</i> -aromadendreno	1466	t	--	--
germacreno D	1476 (1713)	17.7	11.0	2.1
<i>epi</i> -cubebol	1491	t	--	--
bicyclogermacreno	1493 (1750)	0.9	0.6	14.0
α -muuroloeno	1499 (1724)	t	--	--
γ -cadineno	1508 (1691)	0.2	--	--
δ -cadineno	1522 (1760)	0.8	0.5	--
β -sesquifelandreno	1523	0.1	--	--
α -calacoreno	1538	0.1	--	--
α -cadineno	1539	0.1	--	--
elemol	1541 (2085)	0.8	--	--
n.i. 8	1559	0.6	--	--
germacreno B	1563	0.9	--	--
espatulenol	1576 (2133)	1.4	2.3	--
germacreno D-4-ol	1578	0.2	0.3	--
β -copaen-4- α -ol	1588 (2020)	0.4	0.6	--
(<i>E</i>)-dehidro-apofarnesol	1589	0.3	0.6	--
<i>cis</i> -arteannuic alcohol	1592	0.7	0.9	--
kusimona	1593 (2060)	0.3	--	--
β -oploplenona	1597	0.3	t	--
<i>epi</i> - α -muurololol	1631 (1890)	1.2	1.0	--
α -cadinol	1651 (2243)	2.0	0.6	--
n.i. 17	1660	2.7	1.8	--
n.i. 19	1723	0.3	0.4	--
14-hidroxi-δ-cadinene isómero	1747	21.5	27.7	0.6

14-hidroxi- α -muuroleno	1757 (1550)	0.2	0.2	--
n.i. 20	1770	0.3	0.5	--
n.i. 21	1771	9.6	16.3	2.1
n.i. 22	1773	2.5	--	--
notkatona	1798	1.1	0.6	--
n.i. 27	1806	1.1	1.6	--
criptona	1807 (1669)	0.3	0.3	--
<i>neo</i> -abietol	2134	0.1	--	--
<p>I.K.= índice de Kováts en DB-1 y DB-wax entre paréntesis; t=trazas (%<0.1); n.i. 8 I.K.=1559, 220[M⁺](35), 135(100), 107(88), 159(85), 91(83), 121(81), 177 (79), 81(60), 41(45), 55(40), 137(39), 69(30), 161(23), 205(20), 189(10); n.i. 17 I.K.=1660, 220[M⁺](16), 159(100), 91(65), 79(47), 105(15), 41(28), 202(27), 131(25), 55(24), 121(23), 149(22), 177(22), 205(5); n.i. 19 I.K.=1723, 236[M⁺](10), 81(100), 95(65), 147(60), 175(40), 123(45), 193(30), 218(29), 157(28), 137(28), 112(25), 55(25), 41(23), 69(18); n.i. 20 I.K.=1770, 220[M⁺](10), 159(100), 93(52), 79(46), 105(35), 177(30), 121(25), 135(20), 43(20), 207(20), 187(8); n.i. 21 I.K.=1771, 234[M⁺](3), 179(100), 105(76), 93(65), 161(56), 79(45), 119(34), 222(30), 41(29), 55(28), 67(28), 133(20), 149(20); n.i. 22 I.K.=1773, 220[M⁺](23), 159(100), 105(65), 91(45), 79(35), 131(25), 43(23), 177(21), 67(20), 55(18), 147(18), 189(15), 202(8); n.i. 27 I.K.=1806, 234[M⁺](20), 191(100), 123(85), 151(80), 79(76), 41(65), 55(63), 163(58), 131(26), 173(21), 219(18).</p>				

Componentes fundamentales:

1.- Inflorescencias: 14-hidroxi- δ -cadineno (21.5%), germacreno D (17.7%) y 2,4,6-trimetilbenzaldehido (13.0%).

2.- Tallos y hojas: 14-hidroxi- δ -cadineno isómero (27.7%), 2,4,6-trimetilbenzaldehido (15.8%) y germacreno D (11.0%).

3.- Raíces: 2,4,6-trimetilbenzaldehido (59.5%), 2,4,5-trimetilbenzaldehido (15.6%) y bicyclogermacreno (14.0%).

Componentes mayoritarios:

1.- Inflorescencias: α -pineno (2.7%) y α -cadinol (2.0%).

2.- Tallos y hojas: mesitileno (2.6%) y espatulenol (2.3%).

3.- Raíces: mesitileno (2.2%) y germacreno D (2.1%).

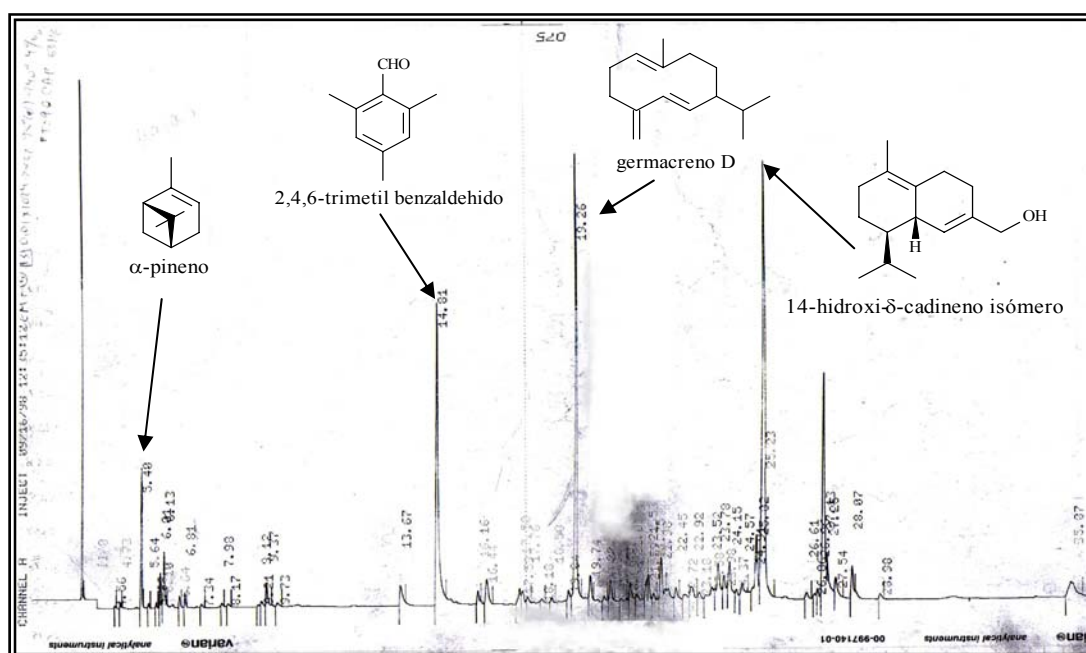


Figura 23. Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de *E. maritimum*.

Tabla 25. Tipos de compuestos identificados en *E. maritimum*.

Tipo de compuesto		Inflorescencias	Tallos y Hojas	Raíces
Monoterpenos	Hidrocarburos	6.5	9.8	5.2
	Oxigenados	14.9	15.8	75.7
	Total	21.4	25.6	80.9
Sesquiterpenos	Hidrocarburos	24.3	15.2	16.4
	Oxigenados	30.7	35.1	0.6
	Total	55.0	50.3	17.0
Diterpenos	Hidrocarburos	0.0	0.0	0.0
	Oxigenados	0.1	0.0	0.0
	Total	0.1	0.0	0.0

IV.9.- *Eryngium tenue* Lam.

Tabla 26. Composición química de *E. tenue*.

Eryngium tenue		
Compuesto	I.K.	E. t.
nonano	869	0.2
α -tuyeno	927	t
α -pineno	932 (1012)	1.3
canfeno	938 (1056)	t
sabineno	963 (1113)	t
β -pineno	970 (1097)	t
2-pentil-furan	978	0.1
1,2,3-trimetilbenceno	980	t
mirreno	985 (1160)	t
α -felandreno	1005 (1157)	t
octanol	1014 (1172)	t
α -terpineno	1015 (1173)	t
1,2,4-trimetilbenceno	1021 (1275)	t

<i>p</i> -cimeno	1023 (1264)	0.1
limoneno	1026 (1191)	0.1
β -felandreno	1027 (1201)	t
1,8-cineol	1029 (1204)	t
(<i>Z</i>)- β -ocimeno	1031 (1232)	t
γ -terpineno	1058 (1240)	0.3
<i>m</i> -cimeneno	1069	t
terpinoleno	1085 (1277)	t
linalol	1096 (1549)	t
2,4,6-trimetil fenol	1099	t
undecano	1100	0.1
1,3,8- <i>p</i> -mentatrieno	1104	t
alcanfor	1136	t
<i>trans</i> -sabinol	1138	t
<i>p</i> -mentha-1,5-dien-8-ol	1155	t
umbelulona	1166	t
borneol	1170	t
citral	1171	t
pinocanfeol	1173	t
terpinen-4-ol	1175 (1603)	t
α -terpineol	1183 (1700)	t
timol metil eter	1229	t
hexil-3-metil butanoato	1230	0.1
acetato de <i>cis</i> -crisantenil	1258	t
α -terpinen-7-al	1278	t
bornil acetato	1282	t
(<i>E,Z</i>)-2,4-decadienal	1301 (1229)	t
2,4,5-trimetilbenzaldehido	1305 (1896)	0.1
hexil tiglato	1321	t
δ -elemeno	1333 (1468)	0.1
2,4,6-trimetilbenzaldehido	1338 (1929)	0.1
α -cubebeno	1345 (1455)	0.1

cicloseicheleno	1359	0.1
α -ylangeno	1362 (1571)	0.1
isoleveno	1363	t
α -copaeno	1366 (1480)	0.5
β -patchuleno	1372	0.5
β -elemeno	1387 (1587)	1.0
α -cedreno	1405 (1669)	t
α -gurjuneno	1406 (1528)	0.3
β -cedreno	1409	0.5
(<i>E</i>)-cariofileno	1410 (1594)	1.6
4- β ,10- α -guaia-1-(5)-6-diene	1413	1.0
<i>cis</i> -tujopseno	1420 (1471)	t
β -gurjuneno	1426 (1595)	t
aromadendreno	1433 (1605)	2.0
α -guaieno	1434	0.5
α - <i>neo</i> -cloveno	1445	2.2
α -humuleno	1447 (1667)	0.5
(<i>Z</i>)- β -farneseno	1449 (1669)	t
γ -muuroleno	1465 (1675)	0.2
<i>allo</i> -aromadendreno	1466	0.1
valenca-2,9,11-trieno	1468 (1473)	0.4
β -chamigreno	1470	t
germacreno D	1476 (1713)	3.1
viridifloreno	1487 (1695)	t
γ -cadineno	1508 (1691)	t
ledeno	1510	5.3
<i>trans</i>-β-guaieno	1511 (1611)	26.5
β -bisaboleno	1513 (1727)	t
<i>epi</i> -biciclosesquifelandreno	1518	1.8
7- <i>epi</i> - α -selineno	1519 (1764)	t
<i>cis</i> -calameneno	1521 (1834)	t

δ -cadineno	1522 (1760)	8.8
cadina-1,4-dieno	1528 (1783)	0.3
α -calacoreno	1538	t
α -cadineno	1539	0.5
germacreno B	1563	1.3
ledol	1570	t
<i>trans</i> -sesquisabineno hidrato	1574	t
espatulenol	1576 (2133)	1.2
germacreno D-4-ol	1578	0.7
óxido de cariofileno	1580 (1987)	t
globulol	1583 (2064)	0.7
viridiflorol	1590 (2091)	t
kusimona	1593 (2060)	t
carotol	1594 (2026)	5.1
n.i. 13	1604	0.7
1,10-di- <i>epi</i> -cubenol	1611	t
1- <i>epi</i> -cubenol	1616	2.1
<i>epi</i> - α -cadinol	1630 (2177)	t
cubenol	1633	6.4
α -muurolol	1650 (2246)	t
α -cadinol	1651 (2243)	8.9
5- <i>neo</i> -cedranol	1655	0.3
β -sinensal	1686	t
β -bisabolenal	1689 (2363)	9.3
14-hidroxi- α -muuroleno	1757 (1550)	t
β -bisabolenol	1767	0.3
14-hidroxi- δ -cadineno	1788	t
β -vetivona	1801	t
aristoleno	1803	t
ácido butil-2-etilhexil ester,1,2-benzenodicarboxílico	1804	t
criptona	1807 (1669)	t

noefitadieno	1810	t
acetato de (Z,E)-farnesilo	1814	t
7-hexadeceno	1845	0.1
I.K.= índice de Kováts en DB-1 y DB-wax entre paréntesis; t=trazas (%<0.1); n.i. 13 I.K.=1604 , 220[M ⁺](53), 205(100), 43(58), 121(55), 91(50), 177(49), 107(47), 79(30), 55(25), 136(24), 149(22), 69(20), 163(15), 192(10).		

Componentes fundamentales:

Planta entera: *trans*- β -guaieno (26.5%).

Componentes mayoritarios:

Planta entera: β -bisabolenal (9.3%), α -cadinol (8.9%), δ -cadineno (8.8%), cubenol (6.4%), ledeno (5.3%), carotol (5.1%), germacreno D (3.1%), α -*neo*-cloveno (2.2%), 1-*epi*-cubenol (2.1%) y aromadendreno (2.0%).

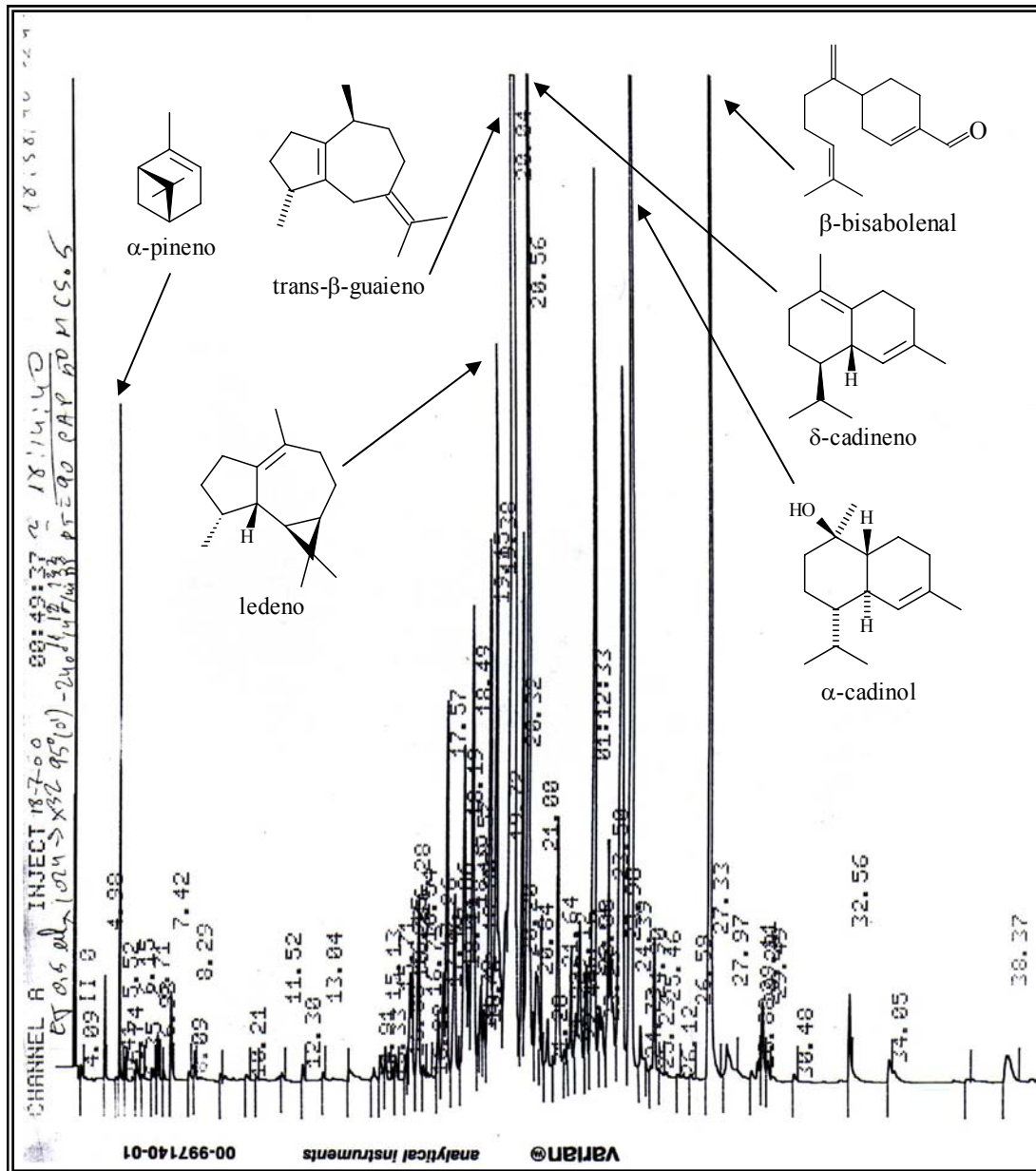


Figura 24. Cromatograma y componentes principales del aceite esencial de las flores de *E. tenue*.

Tabla 27. Tipos de compuestos identificados en la esencia de *E. tenue*.

Tipo de compuesto		Plata entera
Monoterpenos	Hidrocarburos	1.8
	Oxigenados	0.3
	Total	2.1
Sesquiterpenos	Hidrocarburos	59.3
	Oxigenados	35.0
	Total	94.3

IV.10.- *Eryngium tricuspdatum* L.

Problemas de conservación del aceite de esta muestra han impedido analizar la composición química de sus distintas partes. Se han detectado cambios en sus componentes con el paso del tiempo que no han permitido cotejar los datos de espectrometría de masas con los de cromatografía de gases. Estas variaciones aparecen reflejadas las figuras 25 y 26.

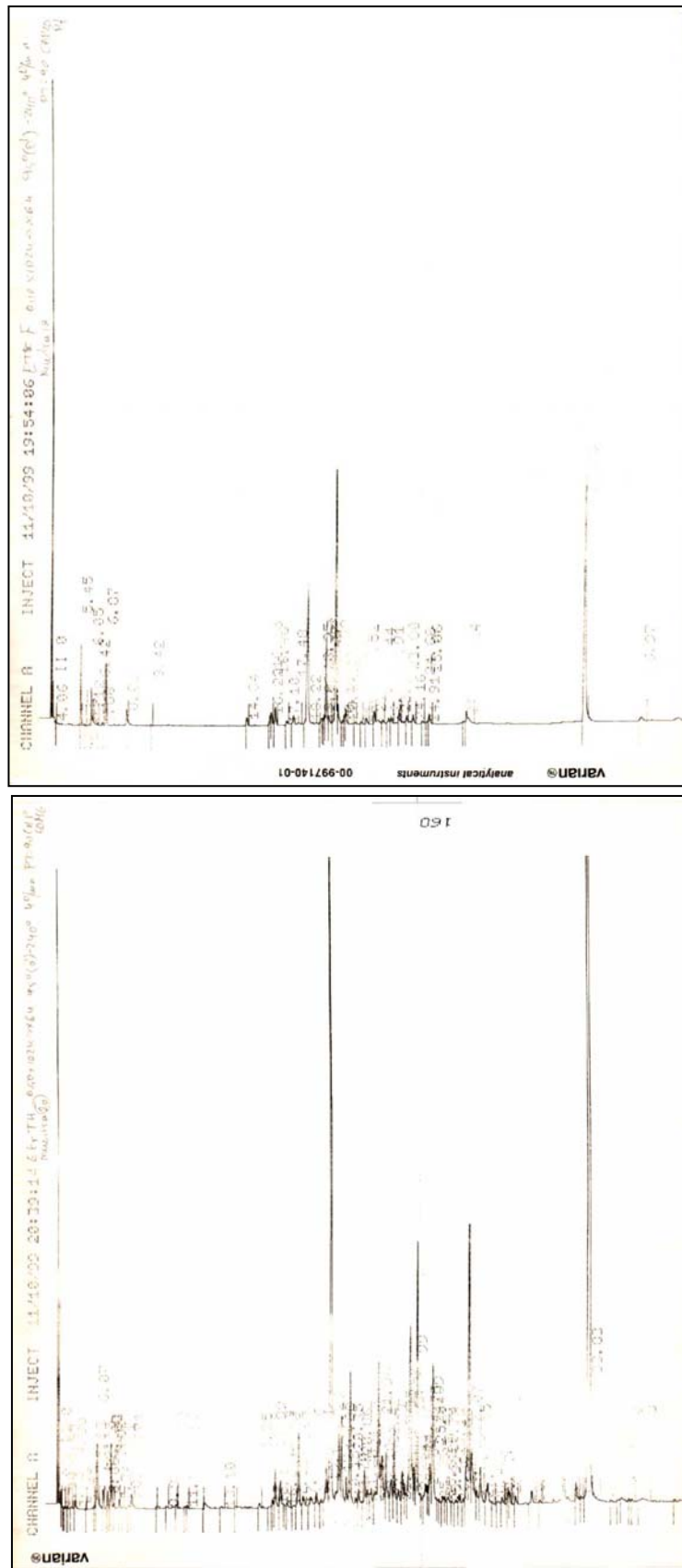


Figura 25. Cromatogramas de las inflorescencias y tallos + hojas de *E. tricuspidatum* (1999).

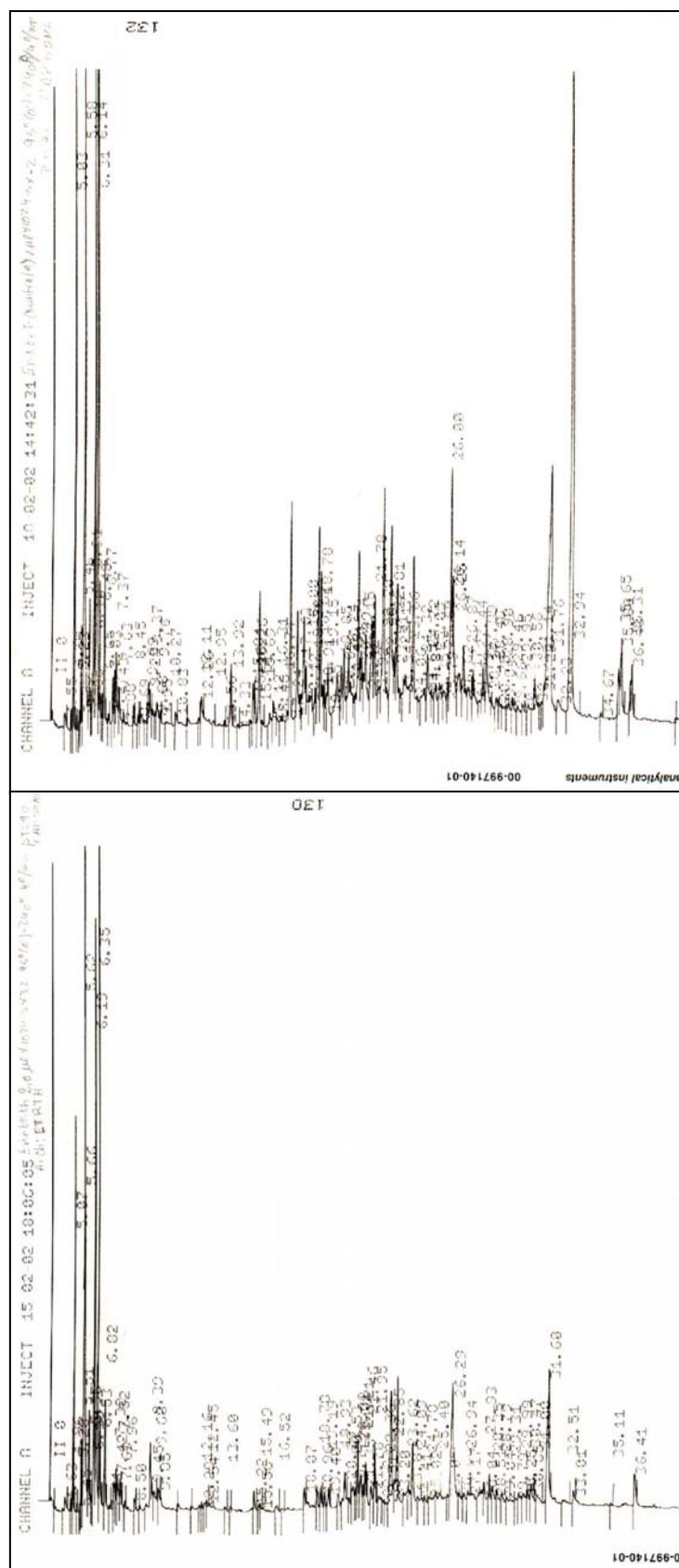


Figura 26. Cromatogramas de las inflorescencias y tallos + hojas de *E. tricuspidatum* (2002).

IV 11.- RESULTADOS GENERALES

Los resultados se han agrupado según la parte del vegetal estudiada, para facilitar su interpretación y posterior discusión. En las tablas generales sobre la composición química de las distintas especies sólo se han incluido los compuestos fundamentales y mayoritarios, sobre los que se centrará la discusión.

Un total de 316 compuestos han sido detectados en el conjunto de las muestras analizadas, de los cuales 286 han sido identificados. Los 30 restantes se han incluidos como compuestos no identificados (n.i.) junto con su patrón de fragmentación, de espectrometría de masas. La estructura de todos los identificados ha sido incluida, atendiendo a sus diferentes categorías, al final de la presente tesis (Anexo IV).

IV 11.1- INFLORESCENCIAS

Tabla 28. Rendimientos de las inflorescencias de las muestras de *Eryngium* recolectadas.

Muestra	Recolectada	Destilada	Rendimiento
E.a.F	15-VII-1999	10-VIII-1999	0.81 ml/gr
E.b.F	22-VII-2000	31-VII-2000	0.33 ml/gr
E.c.F1	9-VI-1998	29-VI-1998	0.44 ml/gr
E.c.F2	9-VI-1998	29-VI-1998	0.10 ml/gr
E.c.F3	18-VI-1998	1-VII-1998	0.20 ml/gr
E.c.F4	1-VII-1998	7-VII-1998	0.34 ml/gr
E.cor.F	22-VI-2000	3-VII-2000	0.82 ml/gr
E.d.F	15-VII-1999	29-VII-1999	0.29 ml/gr
E.g.	22-VI-2000	10-VII-2000	0.48 ml/gr
E.gl.F	27-VII-2000	7-VIII-2000	0.16 ml/gr
E.m.F	28-VII-1998	25-VIII-1998	0.40 ml/gr
E.t.	13-VII-2000	17-VII-2000	0.51 ml/gr
E.tr.F	15-VII-1999	4-VIII-1999	0.20 ml/gr

Tabla 29. Composición química de las inflorescencias de las distintas especies de *Eryngium* analizadas.

Compuesto	I.K.	E.a. F	E.b.F	E.c. F1	E.c. F2	E.c. F3	E.c. F4	E.cor.F	E.d.F	E. g.	E.gl.F	E.m.F	E. t.
α -pineno	932 (1012)	3.1	1.0	0.5	0.8	4.8	2.2	4.0	2.1	0.2	2.0	2.7	1.3
mirreno	985 (1160)	4.7	0.1	3.7	3.0	21.7	7.3	t	t	0.3	t	0.4	t
octanal	993 (1286)	--	--	--	--	--	--	--	3.1	0.2	--	--	--
limoneno	1026 (1191)	0.9	t	t	t	t	t	0.1	2.3	t	0.3	0.1	0.1
β -felandreno	1027 (1201)	--	t	1.1	--	2.2	0.5	--	t	--	0.1	t	t
(Z)- β -ocimeno	1031 (1232)	t	t	t	t	t	--	2.1	--	t	--	t	t
linalol	1096 (1549)	1.0	0.4	--	--	t	0.2	t	1.0	t	3.0	--	t
acetato de <i>cis</i> -crisantenil	1258	--	--	--	--	--	--	4.0	--	--	--	t	t
2,4,5-trimetilbenzaldehido	1305 (1896)	--	--	--	--	--	--	3.3	--	t	t	0.9	0.1
2,4,6-trimetilbenzaldehido	1338 (1929)	--	--	--	--	--	--	50.8	--	--	0.2	13.0	0.1
β -elemeno	1387 (1587)	0.9	1.1	5.3	1.0	0.7	0.7	--	0.8	1.6	0.2	t	1.0
(E)-cariofileno	1410 (1594)	1.8	8.3	1.4	2.0	0.9	0.7	1.8	1.4	3.0	15.2	0.7	1.6
aromadendreno	1433 (1605)	0.4	0.4	t	t	t	t	--	0.2	0.2	--	0.1	2.0
α -neo-cloveno	1445	0.2	3.4	--	t	t	--	--	0.4	--	--	--	2.2
(E)-β-farneseno	1452 (1770)	t	1.0	19.0	0.1	--	8.8	0.2	--	0.2	0.3	--	--
γ -muuroleno	1465 (1675)	--	4.4	1.2	3.0	1.9	1.7	0.1	--	3.4	--	0.4	0.2

β -chamigreno	1470	--	--	--	--	--	--	--	--	6.0	3.7		t
germacreno D	1476 (1713)	30.3	0.7	34.5	34.1	40.3	30.3	--	46.5	--	--	17.7	3.1
valenceno	1485	--	--	--	--	--	--	--	--	49.7	11.5	--	--
biciclogermacreno	1493 (1750)	3.1	15.1	2.0	4.5	2.0	3.5	--	3.5	--	t	0.9	--
β-curcumeno	1507	--	--	8.0	22.2	0.7	3.0	--	--	--	--	--	--
γ -cadineno	1508 (1691)	t	--	0.4	0.8	1.5	0.8	--	0.4	--	--	0.2	t
sesquicineol	1509	26.7	t	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ledeno	1510	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5.3
<i>trans</i>-β-guaieno	1511 (1611)	--	--	--	--	--	--	--	t	--	--	--	26.5
δ -cadineno	1522 (1760)	2.8	1.6	2.2	2.6	5.9	3.2	--	1.9	1.0	--	0.8	8.8
n.i. 8	1559	--	0.4	--	--	--	--	t	3.3	0.5	0.6	0.6	--
espatulenol	1576 (2133)	1.0	1.6	--	--	--	--	t	2.5	1.0	0.4	1.4	1.2
germacreno D-4-ol	1578	--	t	8.2	1.7	1.0	1.3	t	--	--	--	0.2	0.7
óxido de cariofileno	1580 (1987)	1.1	1.7	0.1	1.1	--	0.8	--	0.3	0.4	2.1	--	t
n.i. 9	1586	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2.4	--	--
viridiflorol	1590 (2091)	t	1.1	--	2.7	--	2.1	--	--	0.3	--	--	t
carotol	1594 (2026)	--	6.0	--	--	--	--	--	0.7	0.2	--	--	5.1
<i>epi</i> - α -muurolol	1631 (1890)	2.7	0.4	0.4	1.0	2.6	2.4	--		t	--	1.2	
cubenol	1633	--	--	0.4	1.0	2.6	2.4	--	t	--	--	--	6.4

Resultados

α -eudesmol	1643 (2229)	3.3	--	--	--	--	--	t	--	--	--	--	--
β -eudesmol	1638	--	--	0.8	1.1	3.4	3.6	0.7	0.4	t	--	--	--
α -muurolol	1650 (2246)	--	0.1	--	--	--	--	--	2.5	--	--	--	t
α -cadinol	1651 (2243)	--	1.3	0.8	1.1	3.4	3.6	--	3.8	0.4	--	2.0	8.9
n.i. 17	1660	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2.7	--
14-hidroxi-9- <i>epi</i> -(<i>E</i>)-cariofileno	1662 (1924)	--	1.5	--	--	--	--	--	--	t	--	--	--
α -bisabolol	1671 (2221)	2.3	--	--	0.4	--	7.5	--	--	--	--	--	--
n.i. 18	1674	--	0.7	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<i>epi</i> - α -bisabolol	1675	2.2	--	0.4	3.3	0.9	0.3	--	--	--	--	--	--
β -bisabolenal	1689 (2363)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	9.3
(2 <i>Z</i> ,6 <i>E</i>)-farnesol	1691	--	--	--	--	--	--	2.0	--	--	--	--	--
n.i. 19	1723	--	--	0.2	2.3	--	0.4	--	--	--	--	0.3	--
14-oxi- α -muuroleno	1745 (2016)	t	--	--	--	--	--	--	2.0	--	--	--	--
14-hidroxi-δ-cadineno isómero	1747	--	--	t	t	--	--	--	--	--	--	21.5	--
14-hidroxi- α -muuroleno	1757 (1550)	0.1	0.1	--	0.5	--	0.2	--	0.3	0.1	--	0.2	t
n.i. 21	1771	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	9.6	--
n.i. 22	1773	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2.5	--
n.i. 26	1805	--	--	--	--	--	--	5.8	--	--	--	--	--
criptona	1807	--	0.1	--	--	--	--	0.1	0.1	0.3	4.6	0.3	t

n.i. 29	1811	--	--	--	--	--	--	6.8	--	--	--	--	--
isoacorenona	1812	0.2	0.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
isómero de filocladeno	1857	0.5	--	t	t	t	0.7	0.3	--	23.7	43.5	--	--
filocladeno	1985	--	37.6	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

I.K.= índice de Kováts en DB-1 y DB-wax entre paréntesis; t=trazas (%<0.1); **n.i. 8 I.K.=1559**, 220[M⁺](35), 135(100), 107(88), 159(85), 91(83), 121(81), 177 (79), 81(60), 41(45), 55(40), 137(39), 69(30), 161(23), 205(20), 189(10); **n.i. 9 I.K.=1586**, 205[M⁺](5), 136(100), 91(35), 79(33), 41(30), 69(30), 109(20), 119(17), 159(10), 177(8), 187(7); **n.i. 17 I.K.=1660**, 220[M⁺](16), 159(100), 91(65), 79(47), 105(15), 41(28), 202(27), 131(25), 55(24), 121(23), 149(22), 177(22), 205(5); **n.i. 18 I.K.=1674**, 222[M⁺](10), 84(100), 81(65), 109(50), 41(43), 55(42), 121(40), 69(39), 95 (28), 161(25), 137(30), 204(10), 189(8); **n.i. 19 I.K.=1723**, 236[M⁺](10), 81(100), 95(65), 147(60), 175(40), 123(45), 193(30), 218(29), 157(28), 137(28), 112(25), 55(25), 41(23), 69(18); **n.i. 21 I.K.=1771**, 234[M⁺](3), 179(100), 105(76), 93(65), 161(56), 79(45), 119(34), 222(30), 41(29), 55(28), 67(28), 133(20), 149(20); **n.i. 22 I.K.=1773**, 220[M⁺](23), 159(100), 105(65), 91(45), 79(35), 131(25), 43(23), 177(21), 67(20), 55(18), 147(18), 189(15), 202(8); **n.i. 26 I.K.=1805**, 250[M⁺](7), 83(100), 55(65), 107(60), 151(55), 135(40), 123(20), 41(15), 232(10); **n.i. 29 I.K.=1811**, 248[M⁺](5), 83(100), 55(45), 105(30), 149(28), 120(16), 136(14), 39(10), 166(8); **Isómero de filocladeno I.K.=1857**, 272[M⁺](1), 91(100), 55(83), 115(78), 117 (70), 129 (55), 159(53), 41(48), 77(47), 103(45), 141(40), 173(15), 187(10), 229(8), 256(5).

IV 11.2- TALLOS Y HOJAS

Tabla 30. Rendimientos de los tallos y las hojas de las muestras de *Eryngium* recolectadas.

Muestra	Recolectada	Destilada	Rendimiento
E.a.TH	15-VII-1999	11-VIII-1999	0.41 ml/gr
E.b.TH	22-VII-2000	1-VIII-2000	0.11 ml/gr
E.c.TH1	9-VI-1998	1-VII-1998	0.06 ml/gr
E.c.TH2	9-VI-1998	2-VII-1998	0.14 ml/gr
E.c.TH3	18-VI-1998	2-VII-1998	0.09 ml/gr
E.c.TH4	1-VII-1998	7-VII-1998	0.21 ml/gr
E.cor.TH	22-VI-2000	4-VII-2000	0.49 ml/gr
E.d.TH	15-VII-1999	2-VIII-1999	0.33 ml/gr
E.g.	22-VI-2000	10-VII-2000	0.48 ml/gr
E.gl.TH	27-VII-2000	8-VIII-2000	0.26 ml/gr
E.m.TH	28-VII-1998	25-VIII-1998	0.14 ml/gr
E.t.	13-VII-2000	17-VII-2000	0.51 ml/gr
E.tr.TH	15-VII-1999	5-VIII-1999	0.11 ml/gr

Tabla 31. Composición química de los tallos y las hojas de las distintas especies de *Eryngium* analizadas.

Compuesto	I.K.	E.a. TH	E.b. TH	E.c. TH1	E.c. TH2	E.c. TH3	E.c. TH4	E.cor. TH	E.d. TH	E. g.	E.gl. TH	E.m. TH	E. t.
1-(1-metil-2-ciclopenten-1-il) etanona	885	--	--	--	--	--	--	--	2.1	--	--	--	--
α -pineno	932 (1012)	0.1	1.5	0.3	t	3.9	7.9	3.4	0.5	0.2	1.4	1.5	1.3
canfeno	938 (1056)	5.1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.3	t
sabineno	963 (1113)	t	t	t	--	t	--	0.8	t	t	t	0.7	t
β -pineno	970 (1097)	t	0.4	t	t	0.1	0.1	--	1.1	t	--	t	t
mirreno	985 (1160)	13.8	0.1	10.1	0.5	15.1	23.1	--	--	0.3	--	1.3	t
mesitileno	989	--	t	--	--	--	--	1.0	--	--	--	2.6	--
octanal	993 (1286)	--	--	--	--	--	--	--	8.1	0.2	--	--	--
α -felandreno	1005 (1157)	t	--	2.7	1.9	1.0	0.9	--	--	t	--	1.2	t
β -felandreno	1027 (1201)	--	--	0.2	--	2.4	1.6	--	--	--	2.2	--	t
(Z)- β -ocimeno	1031 (1232)	t	--	--	--	0.1	--	1.6	--	t	--	--	t
linalol	1096 (1549)	t	0.9	--	--	0.2	t	0.1	1.7	t	5.9	--	t
acetato de <i>cis</i> -crisantenil	1258	--	--	--	--	--	--	0.1	--	--	--	--	t
2,4,5-trimetilbenzaldehido	1305 (1896)	--	--	--	--	--	--	3.8	--	t	0.1	t	0.1

2,4,6-trimetilbenzaldehido	1338 (1929)	--	--	--	--	--	--	50.0	--	--	--	15.8	0.1
β -elemeno	1387 (1587)	0.9	5.2	3.5	1.0	0.8	0.9	--	2.1	1.6	--	--	1.0
(E)-cariofileno	1410 (1594)	t	10.1	1.9	2.2	1.1	0.9	1.4	2.6	3.0	7.1	1.3	1.6
β -gurjuneno	1426 (1595)	4.0	0.2	7.6	0.4	0.2	0.2	--	0.5		--	--	t
aromadendreno	1433 (1605)	t	0.3	t	t	t	t	--	0.3	0.2	--	t	2.0
α -neo-cloveno	1445	0.7	0.2	t	t	--	t	--	--		--	--	2.2
(E)- β -farneseno	1452 (1770)	--	1.2	--	0.3	0.2	6.2	0.1	--	0.2	0.3	--	--
γ-muuroleno	1465 (1675)	--	11.8	0.7	2.5	2.2	0.7	0.1	--	3.4	--	0.3	0.2
β -chamigreno	1470	--	--	--	--	--	--	--	--	6.0	2.2	--	t
germacreno D	1476 (1713)	46.0	0.8	31.1	31.8	42.4	34.5	--	38.4	--	--	11.0	3.1
valenceno	1485	--	--	--	--	--	--	--	--	49.7	6.9	--	--
biciclogermacreno	1493 (1750)	0.6	1.8	1.8	2.8	3.0	2.7	--	2.5	--	--	0.6	--
β -curcumeno	1507	--	--	3.8	6.1	0.5	1.9	--	--	--	--	--	--
γ -cadineno	1508 (1691)	--	--	0.2	0.7	0.9	0.2	--	0.7	--	--	--	t
sesquicineol	1509	3.1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ledeno	1510	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5.3
trans-β-guaieno	1511 (1611)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	26.5
δ -cadineno	1522 (1760)	3.1	2.0	1.5	3.1	4.2	1.5	--	3.6	1.0	--	0.5	8.8
eremofileno	1554	--	1.9	3.8	--	0.1	t	--	--	--	--	--	--

Resultados

n.i. 8	1559	--	t	--	--	--	--	t	3.2	0.5	--	--	--
(<i>E</i>)-nerolidol	1567	t	--	0.4	0.7	0.3	0.1	2.4	--	--	--	--	--
espatulenol	1576 (2133)	1.3	2.3	--	--	--	--	--	2.4	1.0	0.9	2.3	1.2
germacreno D-4-ol	1578	--	t	3.5	--	0.9	1.0	--	--	--	--	0.3	0.7
palustrol	1579 (1931)	--	--	0.6	2.4	--	--	--	--	--	--	--	--
óxido de cariofileno	1580 (1987)	1.7	4.6	1.8	2.8	--	--	--	--	0.4	3.4	--	t
β -copaen-4- α -ol	1588 (2020)	--	--	0.8	2.2	0.5	0.8	0.4	--	--	--	0.6	--
viridiflorol	1590 (2091)	--	t	0.6	2.3	0.6	2.8	--	--	0.3	--	--	t
carotol	1594 (2026)	--	0.7	--	--	--	--	--	1.3	0.2	--	--	5.1
juniper alcanfor derivado	1613	--	--	3.1	1.1	0.4	0.1	--	--	--	--	--	--
1- <i>epi</i> -cubenol	1616	--	--	0.4	2.7	0.7	0.5	--	--	--	--	--	2.1
<i>epi</i> - α -muurolol	1631 (1890)	3.3	0.3	0.9	3.2	2.7	0.7	--	--	t	--	1.0	
cubenol	1633	--	--	0.9	3.2	2.7	0.7	--	--	--	--	--	6.4
β -eudesmol	1638 (2239)	--	--	2.9	4.5	3.2	1.2	1.0	t	t	--	--	--
α -eudesmol	1643 (2229)	2.3	--	--	--	--	--	t	--	--	--	--	--
α -muurolol	1650 (2246)	--	0.3	--	--	--	--	--	2.1	--	--	--	t
α -cadinol	1651 (2243)	--	2.1	2.9	4.5	3.2	1.2	--	3.7	0.4	--	0.6	8.9
14-hidroxi-9- <i>epi</i> -(<i>E</i>)-cariofileno	1662 (1924)	--	2.1	--	--	--	--	--	--	t	--	--	--
n.i. 18	1674	--	3.4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

<i>epi-α</i> -bisabolol	1675	1.4	--	2.0	6.0	--	--	--	--	--	--	--	--
β -bisabolenal	1689 (2363)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	9.3
(2 <i>Z</i> ,6 <i>E</i>)-farnesol	1691	--	--	--	--	--	--	2.1	--	--	--	--	--
14-hidroxi-δ-cadineno isómero	1747	--	--	t	t	--	--	--	--	--	--	27.7	--
n.i. 21	1771	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	16.3	--
n.i. 26	1805	--	--	--	--	--	--	4.9	--	--	--	--	--
criptona	1807	--	0.1	--	--	--	--	0.5	t	0.3	5.9	0.3	t
n.i. 29	1811	--	--	--	--	--	--	5.7	--	--	--	--	--
isoacorenona	1812	t	2.6	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
isómero de filocladeno	1857	t		t	t	t	t	0.6	--	23.7	41.3	--	--
filocladeno	1985	--	20.4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

I.K.= índice de Kováts en DB-1 y DB-wax entre paréntesis; t=trazas (%<0.1); **n.i. 8 I.K.=1559**, 220[M⁺](35), 135(100), 107(88), 159(85), 91(83), 121(81), 177 (79), 81(60), 41(45), 55(40), 137(39), 69(30), 161(23), 205(20), 189(10); **n.i. 18 I.K.=1674**, 222[M⁺](10), 84(100), 81(65), 109(50), 41(43), 55(42), 121(40), 69(39), 95 (28), 161(25), 137(30), 204(10), 189(8); **n.i. 21 I.K.=1771**, 234[M⁺](3), 179(100), 105(76), 93(65), 161(56), 79(45), 119(34),222(30), 41(29), 55(28), 67(28), 133(20), 149(20); **n.i. 26 I.K.=1805**, 250[M⁺](7), 83(100), 55(65), 107(60), 151(55), 135(40), 123(20), 41(15), 232(10); **n.i. 29 I.K.=1811**, 248[M⁺](5), 83(100), 55(45), 105(30), 149(28), 120(16), 136(14), 39(10), 166(8); **Isómero de filocladeno I.K.=1857**, 272[M⁺](1), 91(100), 55(83), 115(78), 117 (70), 129 (55), 159(53), 41(48), 77(47), 103(45), 141(40), 173(15), 187(10), 229(8), 256(5).

IV 11.3.- RAÍCES

Tabla 32. Rendimientos de las raíces de las muestras de *Eryngium* recolectadas.

Muestra	Recolectada	Destilada	Rendimiento
E.a.R	15-VII-1999	12-VIII-1999	0.18 ml/gr
E.b.R	22-VII-2000	2-VIII-2000	0.20 ml/gr
E.c.R1	9-VI-1998	8-VII-1998	0.25 ml/gr
E.c.R2	9-VI-1998	8-VII-1998	0.19 ml/gr
E.c.R3	18-VI-1998	8-VII-1998	0.15 ml/gr
E.c.R4	1-VII-1998	8-VII-1998	0.31 ml/gr
E.cor.R	22-VI-2000	6-VII-2000	0.22 ml/gr
E.d.R	15-VII-1999	3-VIII-1999	0.14 ml/gr
E.g.	22-VI-2000	10-VII-2000	0.48 ml/gr
E.gl.R	27-VII-2000	9-VIII-2000	0.30 ml/gr
E.m.R	28-VII-1998	26-VIII-1998	0.30 ml/gr
E.t.	13-VII-2000	17-VII-2000	0.51 ml/gr
E.tr.R	15-VII-1999	9-VIII-1999	0.35 ml/gr

Tabla 33. Composición química de las raíces de las distintas especies de *Eryngium* analizadas.

Compuesto	I.K.	E.a. R	E.b.R	E.cor.R	E.d.R	E. g.	E.gl.R	E.m.R	E. t.
α -pineno	932 (1012)	t	0.2	0.9	0.2	0.2	2.9	--	1.3
mesitileno	989	--	0.1	t	--	--	--	2.2	--
β -felandreno	1027 (1201)	--	--	--	--	--	7.4	--	t
<i>p</i> -menta-2,4(8)-dieno	1073	--	--	--	--	--	2.7	--	--
6-canfenona	1082	--	--	--	--	--	3.8	--	--
linalol	1096 (1549)	--	0.8	--	0.2	t	19.1	--	t
2,4,5-trimetilbenzaldehido	1305 (1896)	--	--	t	--	t	0.3	15.6	0.1
2,4,6-trimetilbenzaldehido	1338 (1929)	--	--	29.8	--	--	--	59.5	0.1
(<i>E</i>)-cariofileno	1410 (1594)	t	1.6	0.5	0.6	3.0	1.1	--	1.6
γ -elemeno	1429 (1636)	0.1	6.0	--	--	--	--	--	--
aromadendreno	1433 (1605)	t	0.1	--	--	0.2	--	0.3	2.0
γ-muuroleno	1465 (1675)	--	15.4	--	--	3.4	--	--	0.2
β -chamigreno	1470	--	--	--	--	6.0	0.4	--	t
germacreno D	1476 (1713)	2.1	0.4	--	9.1	--	--	2.1	3.1
valenceno	1485	--	--	--	--	49.7	1.0	--	--
biciclogermacreno	1493 (1750)	0.5	5.4	--	0.9	--	--	14.0	--

ledeno	1510	--	--	--	--	--	--	--	5.3
<i>trans</i>-β-guaieno	1511 (1611)	--	--	--	--	--	--	--	26.5
δ -cadineno	1522 (1760)	2.5	7.4	--	2.6	1.0	--	--	8.8
n.i. 8	1559	--	5.3	--	4.2	0.5	--	--	--
(<i>E</i>)-nerolidol	1567	0.5	--	9.4	--	--	--	--	--
espatulenol	1576 (2133)	0.2	2.1	--	4.6	1.0	0.3	--	1.2
carotol	1594 (2026)	--	0.6	--	2.5	0.2	--	--	5.1
n.i. 12	1603	--	--	--	2.0	--	--	--	--
n.i. 15	1608	--	--	--	2.2	--	--	--	--
β -bazaneno	1610 (1519)	--	--	--	2.0	--	--	--	--
1- <i>epi</i> -cubenol	1616	--	--	--	--	--	--	--	2.1
<i>epi</i> - α -muurolol	1631 (1890)	2.8	0.3	--	--	t	--	--	--
cubenol	1633	--	--	--	--	--	--	--	6.4
α -muurolol	1650 (2246)	--	0.1	--	3.1	--	--	--	t
α -cadinol	1651 (2243)	--	2.1	--	4.4	0.4	--	--	8.9
14-hidroxi-9- <i>epi</i> -(<i>E</i>)-cariofileno	1662 (1924)	--	3.1	--	--	t	--	--	--
kusinol	1665	--	0.3	--	3.2	0.2	--	--	--
β -bisabolenal	1689 (2363)	--	--	--	--	--	--	--	9.3
(2 <i>Z</i> ,6 <i>E</i>)-farnesol	1691	--	--	2.1	--	--	--	--	--

14-oxi- α -muuroleno	1745 (2016)	--	--	--	2.6	--	--	--	--
n.i. 20	1770	--	3.3	--	--	--	--	--	--
n.i. 21	1771	--	--	--	--	--	--	2.1	--
isómero de filocladeno	1857	63.6	--	13.0	--	23.7	49.4	--	--
esclareno	1935	--	2.0	--	--	--	--	--	--
filocladeno	1985	--	15.0	--	--	--	--	--	--

I.K.= índice de Kováts en DB-1 y DB-wax entre paréntesis; t=trazas (%<0.1); **n.i. 8 I.K.=1559**, 220[M⁺](35), 135(100), 107(88), 159(85), 91(83), 121(81), 177 (79), 81(60), 41(45), 55(40), 137(39), 69(30), 161(23), 205(20), 189(10); **n.i. 12 I.K.=1602**, 220[M⁺](15); 91(100), 105(85), 79(80), 123(65), 41(64), 159(60), 131(50), 145(50), 187(18), 177(13); **n.i. 15 I.K.=1608**, 222[M⁺](5), 109(100), 81(50), 93(48), 41(45), 161(35), 67(30), 55(28), 119(25), 135(20), 204(18), 177(18), 189(15); **n.i. 20 I.K.=1770**, 220[M⁺](10), 159(100), 93(52), 79(46), 105(35), 177(30), 121(25), 135(20), 43(20), 207(20), 187(8); **n.i. 21 I.K.=1771**, 234[M⁺](3), 179(100), 105(76), 93(65), 161(56), 79(45), 119(34), 222(30), 41(29), 55(28), 67(28), 133(20), 149(20); **Isómero de filocladeno I.K.=1857**, 272[M⁺](1), 91(100), 55(83), 115(78), 117 (70), 129 (55), 159(53), 41(48), 77(47), 103(45), 141(40), 173(15), 187(10), 229(8), 256(5).

V. DISCUSIÓN

V.- DISCUSIÓN

Al igual que en el capítulo anterior, la discusión de cada una de las especies se presenta por separado, para finalizar con una comparación entre las distintas fracciones analizadas de todas ellas y de otras especies anteriormente estudiadas.

V.1.- *Eryngium aquifolium* Cav.

Las partes destiladas de la muestra de esta especie, rindieron diferentes cantidades de aceite esencial (tabla 8). Las inflorescencias fueron la parte de planta con mayor rendimiento, seguido de los tallos y las hojas y, en último término, las raíces. Los aceites esenciales, y concretamente los terpenoides, pueden favorecer, como ya se ha comentado en capítulos anteriores, la polinización. Por esta razón, parece lógico pensar que sea la inflorescencia, la parte de la planta donde aparezcan estos compuestos en mayor proporción. Sin embargo, los escasos estudios realizados hasta el momento proponen las glándulas de aceite de las hojas como principales lugares de síntesis, desde las cuales deberían ser trasladados a otras partes de la planta, lo que explicaría su mayor acumulación en la inflorescencia. Otra posibilidad sería la existencia de glándulas de aceite en otras partes de la planta. Dado que se trata de una especie perenne y que la raíz también posee aceite, parece más razonable la hipótesis sobre la movilidad de estos compuestos. La acumulación de los mismos y de otras sustancias en la raíz durante las estaciones menos favorables y su posterior reutilización durante la floración estaría justificada. Aun así, nuevos estudios sobre la distribución, síntesis y movilidad de estos compuestos serían necesarios para confirmar esta hipótesis.

En cuanto a la composición química de cada una de las partes destiladas de esta especie es bastante parecida desde el punto de vista cualitativo, pero no desde el cuantitativo (tabla 9).

Las inflorescencias presentan como compuestos fundamentales germacreno D y sesquicineol con un 30.3% y 26.7% respectivamente. Mientras que los mayoritarios han sido identificados como mirceno (4.7%), α -eudesmol (3.3%), α -pineno (3.1%), biciclogermanceno (3.1%), δ -cadineno (2.8%), *epi*- α -muurolol (2.7%), α -bisabolol (2.3%) y *epi*- α -bisabolol (2.2%), aunque ninguno de ellos supera el 5% (tabla 9).

Germacreno D con un 46%, aparece nuevamente como componente fundamental en el aceite esencial extraído de los tallos y las hojas, junto con mirceno (13.8%) que aparecía en la fracción anterior pero en menor proporción. Canfeno (5.1%), β -gurjuneno (4.0%), *epi*- α -muurolol (3.3%), sesquicineol (3.1%) y δ -cadineno (3.1%) han sido identificados como componentes mayoritarios de la esencia, con proporciones inferiores al 10%. El resto de constituyentes, al igual que en el caso anterior, aparecen ordenados en la tabla 9.

El aceite de la última parte de plantas analizadas, las raíces, muestra una composición diferente respecto de las anteriores. Su compuesto fundamental ha sido identificado como isómero de filocladeno I.K.=1857 (63.6%). En menor proporción, han sido identificados otros compuestos como *epi*- α -muurolol (2.8%), δ -cadineno (2.5%) y germacreno D (2.1%), que también aparecían en las muestras anteriores (tabla 9).

La identificación del componente mayoritario de esta muestra, isómero de filocladeno, se ha llevado a cabo por comparación de su espectro de masas, incluido en la tabla 9, con aquellos disponibles en la literatura. Su similitud con el espectro de filocladeno y la posibilidad que éste presenta para formar estereoisómeros geométricos, ha ayudado en su identificación. Se trata de un compuesto de peso molecular de 272 y por lo tanto de un diterpeno. Sin embargo, un estudio más exhaustivo y con otro tipo de técnicas como la resonancia magnética nuclear de protón y carbono 13 sería necesario para ratificar su caracterización. Este tipo de compuestos no son muy comunes en los aceites esenciales y no suelen aparecer como fundamentales, tal y como se comentó en apartados anteriores.

Pese a las diferencias que acabamos de comentar entre las distintas partes destiladas, es lógico que la mayoría de los compuestos estén presentes en todas ellas. Se trata de un único organismo que trabaja al unísono y en constante comunicación. De hecho, las diferencias encontradas pueden deberse más a características externas que a internas de la planta. Los terpenoides van a ser liberados por evapotranspiración para evitar la deshidratación de la planta o para atraer insectos u otros organismos que puedan servirle como polinizadores o dispersores de semillas. Esto explicaría la diferencia de mirceno entre las dos primeras fracciones analizadas. Al tratarse de un monoterpeno se evaporará con mayor facilidad y es lógico, por tanto, que las flores presenten menor cantidad. El resto de monoterpenos y sesquiterpenos pueden actuar de la misma manera, lo que explicaría los cambios registrados entre las muestras. Por lo que respecta al isómero de filocladeno es distinto. Se trata de un

diterpeno de alto peso molecular y, por lo tanto, sin mucha facilidad para evaporarse. Su mayor acumulación puede deberse a que su síntesis se produzca directamente en la raíz o sea transportado a ésta para ser utilizado en otras funciones como alelopático, precursor de otros metabolitos secundarios o como sustancia de reserva.

El tipo de terpenoides que forman los aceites esenciales de esta especie también varía dependiendo de la parte de la planta analizada. En el aceite de las inflorescencias predomina la fracción sesquiterpénica con un 84.0% frente a la monoterpénica con un 10.6% (tabla 10). Esta superioridad es tanto cualitativa como cuantitativa. Dentro de cada grupo, los sesquiterpenos oxigenados (42.2%) predominan frente a los hidrocarburos (41.8%) y los monoterpenos hidrocarburos (9.4%) frente a los oxigenados (figura 27). Además, cabe destacar la presencia de algunos diterpenos como isómero de filocladeno, rimueno, beireno, fitol y tetrahido rimueno, no muy frecuentes en los aceites esenciales.

En el aceite de los tallos y las hojas, al igual que en la fracción anterior, predominan de sesquiterpenos (71.1%) frente a monoterpenos (19.4%) (tabla 10), siendo los sesquiterpenos hidrocarburos con un 56.9%, más abundantes que los oxigenados (14.2%) (figura 28). Por lo que respecta a los monoterpenos, existe una clara superioridad de los hidrocarburos (19.4%) ya que los oxigenados o no han sido detectados o lo han sido en trazas (tabla 9).

Los diterpenos son el grupo de compuestos dominante en los aceites esenciales de las raíces, al contrario que en las fracciones que acabamos de comentar (tabla 10). Aun así, esta abundancia es tan sólo cuantitativa ya que se debe a un solo compuesto, isómero de filocladeno. Cualitativamente los sesquiterpenos son más numerosos aunque su porcentaje sólo alcance el 17.3%, la mayor parte oxigenados (10.9%). Los monoterpenos suman un 1.6% del aceite, en su mayoría hidrocarburos (figura 29).

En esta especie, el predominio de los sesquiterpenos puede deberse a que su biosíntesis esté favorecida en detrimento de otro tipo de compuestos, como ocurre en otros representantes de la misma familia analizados anteriormente (Pérez Alonso *et al.*, 1999; Brophy *et al.*, 2002). El cambio de proporción en las raíces puede explicarse de la misma forma que en su composición. Parece lógico que dentro de un mismo grupo de compuestos, aquellos hidrocarburos se evaporen con mayor facilidad que los oxigenados por su menor

punto de ebullición. Esto explicaría las diferencias de sesquiterpenos entre las fracciones de las inflorescencias y los tallos y las hojas. Los monoterpenos mantienen el mismo patrón en las distintas muestras analizadas.

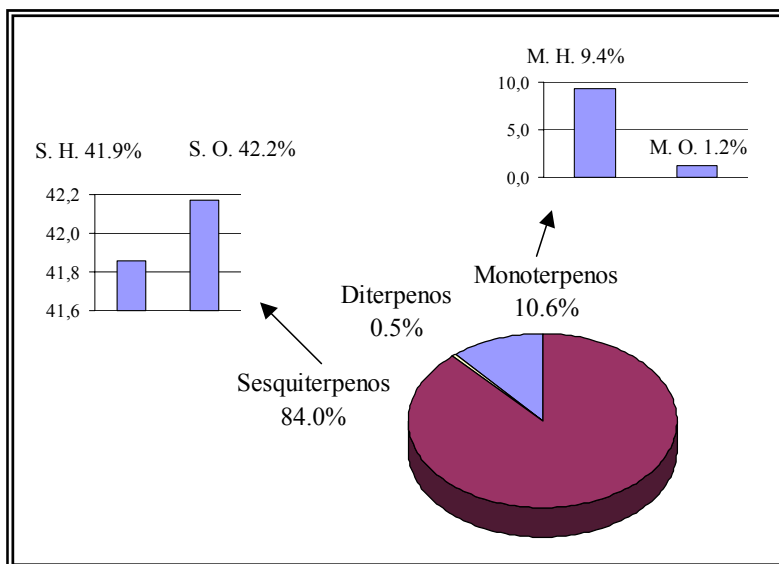


Figura 27. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de *E. aquifolium*.

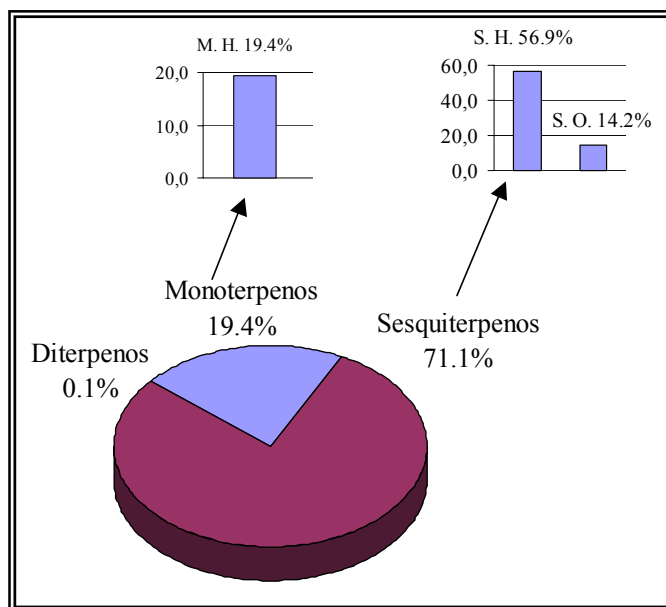


Figura 28. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de los tallos y hojas de *E. aquifolium*.

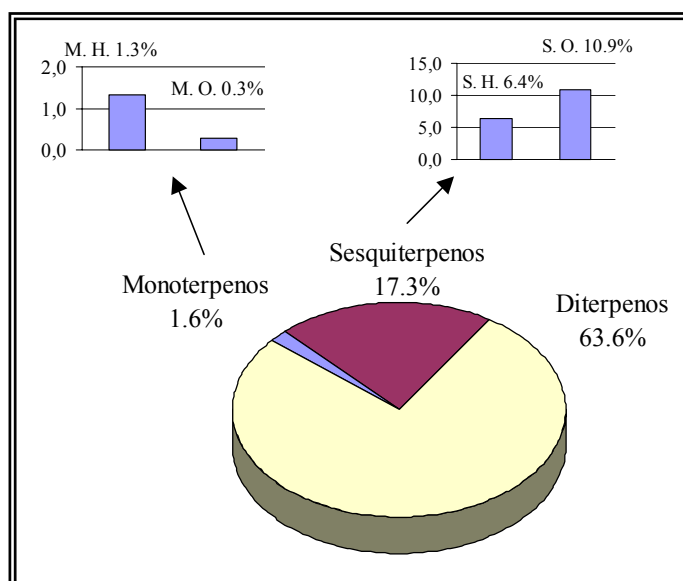


Figura 29. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las raíces de *E. aquifolium*.

V.2.- *Eryngium bourgatii* Gouan

El rendimiento de la muestra correspondiente a esta especie apenas presenta oscilaciones entre las distintas fracciones destiladas, aunque las inflorescencias mostraron una cantidad de aceite ligeramente superior (tabla 8). Al tratarse de una muestra puntual, no podemos afirmar si esta regularidad es constitutiva o fenológica de la población analizada. De hecho, sería necesario un seguimiento continuado durante uno o varios ciclos de una determinada población y compararlo en distintas localidades para comprobarlo. En ocasiones estas variaciones se deben a factores edáficos o climatológicos (Palá-Paúl 1997; Palá-Paúl *et al.* 2001).

La composición química tampoco presenta, en este caso, grandes diferencias en cuanto a los componentes fundamentales y sus respectivos porcentajes. Filocladeno ha sido identificado como uno de los compuestos fundamental del aceite de las inflorescencias, tallos + hojas y las raíces con un porcentaje de 37.6%, 20.4% y 15.4% respectivamente. Además, el aceite de las inflorescencias también contenían biciclogermacreno (15.1%) y en menor proporción (*E*)-cariofileno (8.3%), carotol (6.0%), γ -muuroleno (4.4%) y α -neo-cloveno (3.4%) que contribuyen a la fragancia total de la muestra.(tabla 11).

Por su parte, el aceite de los tallos y las hojas presentaron, junto con filocladeno, γ -muuroleno (11.8%) y (*E*)-cariofileno (10.1%) como compuestos fundamentales. De los cuales, tan sólo el primero comparte esta característica en las inflorescencias. También cabe destacar que biciclogermacreno ha pasado de ser fundamental con un 15.1% a mayoritario con un 1.8%. Otros constituyentes representativos de esta esencia fueron identificados como β -elemeno (5.2%), óxido de cariofileno (4.6%), *iso*-acورونا (2.6%), espatulenol (2.3%), α -cadinol (2.1%), 14-hidroxi-9-*epi*-(*E*)-cariofileno (2.1%) y δ -cadineno (2.0%), que contribuyen a la fragancia de la parte aérea no fértiles de *E. bourgatii* (tabla 11).

Por último, la esencia de las raíces de esta muestra tiene también como componente fundamental γ -muuroleno con un 15.0%. Al igual que las otras fracciones sólo uno de sus compuestos fundamentales, filocladeno, se mantiene constante. En menor proporción también se han identificado otros compuestos como δ -cadineno (7.4%), biciclogermacreno (5.4%), 14-hidroxi-9-*epi*-(*E*)-cariofileno (3.1%), espatulenol (2.1%) y α -cadinol (2.1%). El resto de compuestos minoritarios y trazas aparecen en la tabla 11.

La diferencia de compuestos en las distintas partes analizadas puede deberse, igual que en el caso anterior, al uso que la planta haga de los mismo y a sus puntos de ebullición. Los compuestos comunes en las distintas muestras disminuirán de forma directamente proporcional al incremento de radiación solar a la que estén expuestos. La disminución de algún constituyente de la esencia también puede deberse a que sea empleado como precursor de nuevos metabolitos.

Las distintas fracciones analizadas muestran el mismo patrón de terpenoides aunque los porcentajes variaron de unas a otras. En las inflorescencias predominan los diterpenos (38.9%) como componentes más abundantes, pero el conjunto de sesquiterpenos es superior (55.2%). De estos últimos, los hidrocarburos con un 38.5% sobrepasan el 16.7% de los oxigenados (tabla 12). Los monoterpenos son el grupo con menor representación (1.5%), de los cuales, la mayoría son hidrocarburos (figura 30). De igual forma, predominan en el aceite esencial de los tallos y las hojas los sesquiterpenos (57.8%), siendo la mayoría hidrocarburos (38.7%). Los diterpenos hidrocarburos siguen a este grupo, con una representación de 20.6% y en último término los monoterpenos con un 4.6%, de los cuales son más numerosos los hidrocarburos (figura 31). Los constituyentes del aceite esencial de las raíces vuelven a tener el mismo patrón, los sesquiterpenos hidrocarburos constituyen un 40.9% de la esencia que,

junto con los oxigenados (14.1%) son los más abundantes. El conjunto de diterpenos alcanza el 17%, en su totalidad hidrocarburos. Los monoterpenos son los menos representados con un 3.1% repartido de forma más o menos equivalente entre hidrocarburos (1.8%) y oxigenados (1.3%) (figura 32).

Como acabamos de comentar, los compuestos presentes en las distintas partes del vegetal son prácticamente los mismos. Por lo tanto parece claro que las diferencias de la muestra analizada son más estructurales que químicas. Cabe destacar la presencia de un diterpeno en gran proporción, pese a que no suelen ser muy comunes en los aceites esenciales debido a su baja volatilidad. Un seguimiento continuado de esta especie sería necesario para tratar de esclarecer el periodo del año en el que su síntesis es superior y el posible papel de este tipo de compuestos en el desarrollo del vegetal.

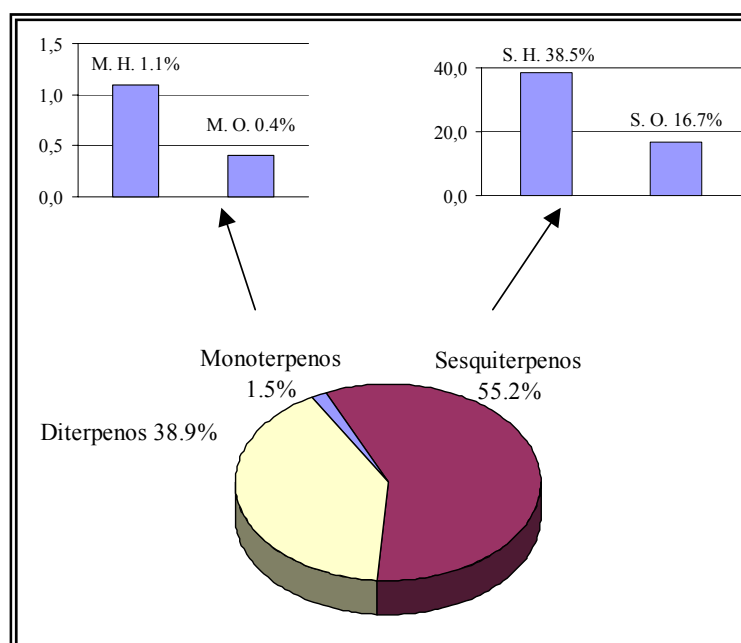


Figura 30. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de *E. bourgatii*.

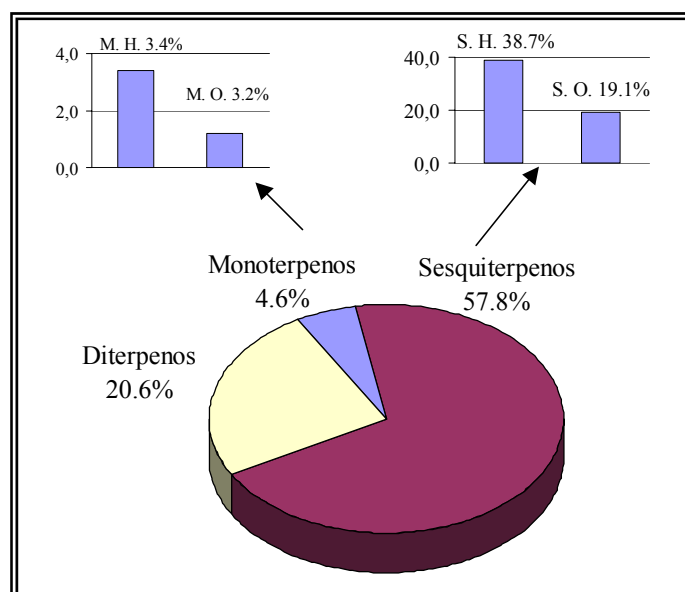


Figura 31. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de los tallos y hojas de *E. bourgatii*.

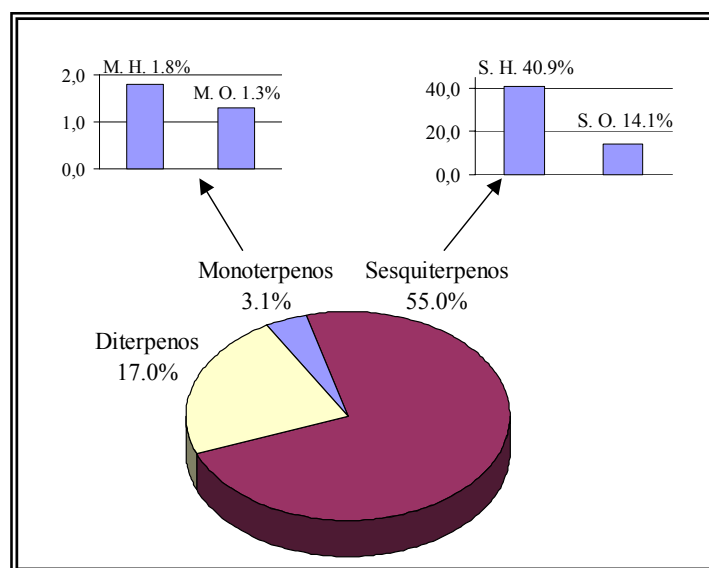


Figura 32. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las raíces de *E. bourgatii*.

V.3.- *Eryngium campestre* L.

Cuatro muestras de distintas poblaciones de esta especie se han analizado debido a su amplia distribución y abundancia en todo el territorio peninsular. El rendimiento de todas las muestras (tabla 8) fue mayor en la fracción de las inflorescencias, salvo raras excepciones. Cabe destacar que las raíces también presentaron un rendimiento considerable, siendo los

tallos y las hojas la parte de la planta con menor cantidad de aceite. Las raíces podrían actuar en este caso, por tratarse de una especie perenne, como almacén de estas sustancias.

Todas las muestras fueron recolectadas durante un corto periodo de tiempo, por lo que las diferencias encontradas en cuanto a su rendimiento pueden deberse más a factores edáficos que a climatológicos. Aun así, y como acabamos de comentar, las diferencias son mínimas por lo que podrían deberse a variaciones genéticas interpoblacionales o a la potenciación de unas rutas metabólicas en lugar de otras.

Las distintas partes destiladas presentan semejanzas en su composición química entre las poblaciones analizadas. El aceite esencial de las inflorescencias se caracterizó por presentar germacreno D (40.3-30.3%) como compuesto fundamental en todas ellas, con pequeñas oscilaciones entre las distintas muestras. β -Curcumeno (22.2-0.7%), mirceno (21.7-3.0%) y (*E*)- β -farneseno (19.0-0.1%) son otros compuestos fundamentales de las inflorescencias aunque su representación varía dependiendo de la muestra. Junto con estos, parecen los constituyentes mayoritarios de la esencia: germacreno D-4-ol (8.2-1.0%), α -bisabolol (7.5-t%), δ -cadineno (5.9-2.2%), β -elemeno (5.3-0.7%), α -pineno (4.8-0.5%), biciclogermacreno (4.5-2.0%), β -eudesmol (3.6-0.8%), α -cadinol (3.6-0.8%), *epi*- α -bisabolol (3.3-0.3%), viridiflorol (2.7-t%), *epi*- α -muurolol (2.6-0.4%), cubenol (2.6-0.4%) y (*E*)-cariofileno (2.0-0.7%). El resto de compuestos y sus porcentajes correspondientes a cada una de las muestras analizadas aparecen en la tabla 13.

La fragancia de los tallos y hojas comparten el mismo compuesto fundamental que las inflorescencias en todas las muestras, germacreno D (42.4-31.1%). Mirceno con un porcentaje que oscila entre 23.1 y 0.5% del total de la esencia, es otro componente representativo aunque no sea fundamental en todas las poblaciones. Además de éstos, aparecen otros con un porcentaje superior al 2% en alguna de las poblaciones analizadas, como α -pineno (7.9-t%), β -gurjuneno (7.6-0.2%), (*E*)- β -farneseno (6.2-t%), β -curcumeno (6.1-0.5%), *epi*- α -bisabolol (6.0-t%), α -cadinol (4.5-1.2%), β -eudesmol (4.5-1.2%), δ -cadineno (4.2-1.5%), eremofileno (3.8-t%), β -elemeno (3.5-0.8%), germacreno D-4-ol (3.5-t%), *epi*- α -muurolol (3.2-0.7%), cubenol (3.2-0.7%), biciclogermacreno (3.0-1.8%), óxido de cariofileno (2.8-t%), α -felandreno (2.7-0.9%), 1-*epi*-cubenol (2.7-0.4%), γ -muuroleno (2.5-0.7%), β -felandreno (2.4-

t%), palustrol (2.4-t%), viridiflorol (2.3-0.6%), (*E*)-cariofileno (2.2-0.9%) y β -copaen-4- α -ol (2.2-0.5%) (tabla 13).

El estudio de estas cuatro muestras recolectadas en distintas localidades de Madrid pone de manifiesto que *E. campestre* es, además de una especie bastante abundante, constante en su composición química. Pese a que las localidades seleccionadas no distan mucho unas de otras, se encuentran lo suficientemente alejadas para que no exista flujo genético entre ellas. Por lo tanto, esta similitud puede deberse a que la síntesis de este tipo de sustancias esté fijada genéticamente. Los ligeros cambios encontrados entre algunos de los compuestos mayoritarios sí pueden ser debidos a factores externos entre los que podemos indicar las características del suelo donde se desarrollan, la disponibilidad de agua o la gestión humana del territorio. Las variaciones entre las distintas partes analizadas pueden ser debidas a que los compuestos que experimentan estos cambios se liberen en mayor proporción, a que tras su síntesis sean desplazados a otras partes del vegetal o, a que su biosíntesis sea mayor en aquellas partes en las que han sido detectados en mayor proporción. En este último caso, sería necesario un estudio exhaustivo para comprobar que factores, si los hay, promueven un incremento en la síntesis de un tipo concreto de componentes y no de otros.

La similitud observada entre los compuestos de ambas fracciones se vuelve a repetir en cuanto al tipo de constituyentes que caracterizan el aceite esencial de las muestras analizadas de esta especie. El aceite de las inflorescencias muestra un claro predominio de sesquiterpenos en todas las muestras estudiadas (95.1-69.1%), la mayor parte hidrocarburos (55.2-78.1%) (tabla 14). Los monoterpenos presentan mayores oscilaciones entre las muestras (31.1-5.5%) aunque en todas ellas también hay un claro predominio de los hidrocarbonados (31.1-4.9%) (figura 33). En cuanto a diterpenos, los oxigenados no han sido detectados y los hidrocarburos tan sólo en trazas como puede observarse en la tabla 14.

El aceite de los tallos y las hojas mantiene el mismo patrón que el de las inflorescencias. Existe una clara superioridad de sesquiterpenos que aunque varían de unas muestras a otras superan en todas ellas el 50% (94.1-63.6%). Al igual que en el caso anterior, los más abundantes son los hidrocarburos (58.2-52.2%). De igual forma, los monoterpenos hidrocarburos (35.3-2.4%) están mucho mejor representados que los casi inexistentes oxigenados (0.2%-t) (figura 34). Por lo que respecta a los diterpenos, tan sólo se han detectado como traza en las distintas muestras analizadas (tabla 15).

La continuidad entre las distintas fracciones y poblaciones analizadas, queda confirmada con el tipo de componentes que caracterizan la fragancia de las esencias extraídas. En todas ellas, los sesquiterpenos son los más abundantes. La ruta metabólica de síntesis de estos compuestos debe estar favorecida en comparación con la de monoterpenos o diterpenos. Esta superioridad podría estar fijada genéticamente al cumplirse en las distintas muestras analizadas, aunque sería necesario hacer un seguimiento continuo durante el ciclo de una o varias de estas poblaciones para confirmarlo y estudiar los posibles cambios dependiendo de la estación del año y las condiciones del mismo.

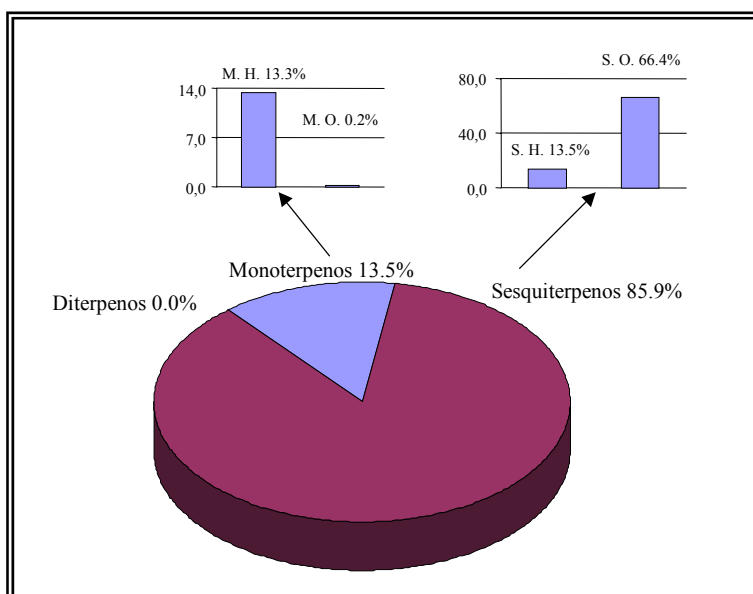


Figura 33. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de *E. campestre*.

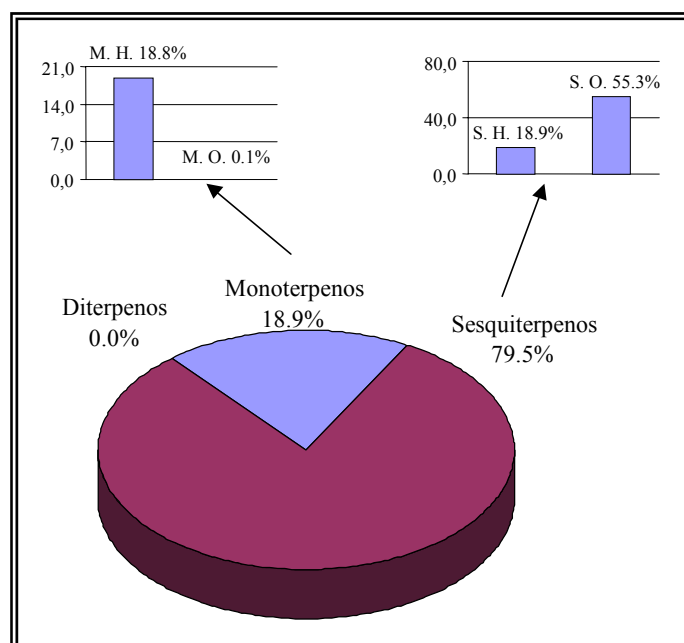


Figura 34. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de los tallos y hojas de *E. campestre*.

V.4.- *Eryngium corniculatum* Lam.

La muestra recolectada de esta especie rindió distintas cantidades de aceite dependiendo de la fracción analizada. Las variaciones entre las mismas son más acusadas que en los casos anteriores. Las inflorescencias son la parte que mayor cantidad de aceite contiene, seguido de los tallos y las hojas y, en último término, las raíces que en proporción apenas presentan aceite (tabla 8). Estas variaciones pueden deberse a que se trata de una especie anual y, por lo tanto, no tiene posibilidad de acumular este tipo de compuestos. Además, por tratarse de una especie que se desarrolla en lagunas o charcas con sequía estival, el uso del aceite como controlador hídrico no estaría suficientemente justificado. Por lo que parece más lógico pensar que en este caso se utilizan los aceites esenciales para favorecer la polinización o bien como sustancias de reserva para los frutos y semillas de la siguiente temporada.

La composición química de cada una de las fracciones analizadas apenas presenta variaciones cualitativas (tabla 16). Los compuestos predominantes se repiten en todas ellas. Las inflorescencias se caracterizan por un gran contenido en 2,4,6-trimetilbenzaldehído (50.8%) que aparece como único compuesto fundamental. Otros componentes mayoritarios de la misma son acetato de *cis*-crisantenil (4.0%), α -pineno (4.0%), 2,4,5-trimetilbenzaldehído

(3.3%), (2Z,6E)-farnesol (2.0%), (E)-nerolidol (2.1%) y (Z)- β -ocimeno (2.1%). De igual manera, el único componente fundamental de los tallos y hojas fue identificado como 2,4,6-trimetilbenzaldehído (50.0%). La mayoría de los compuestos mayoritarios de la muestra anterior también se repiten en ésta, aunque sus proporciones han variado; 2,4,5-trimetilbenzaldehído (3.8%), α -pineno (3.4%), (E)-nerolidol (2.4%) y (2Z,6E)-farnesol (2.1%). La última de las partes analizada de esta muestra, el aceite esencial de las raíces, rindió el mismo componente fundamental que las dos anteriores, 2,4,6-trimetilbenzaldehído (29.8%). Sin embargo, en este caso aparece también en esta categoría isómero de filocladeno (13.0%) que, junto con los mayoritarios (E)-nerolidol (9.4%), β -eudesmol (4.1%) y (2Z,6E)-farnesol (2.1%) caracterizan el aroma de esta esencia (tabla 16).

La similitud de componentes en las distintas partes analizadas, pone de manifiesto la posibilidad de síntesis de aceites esenciales en distintas partes del vegetal. Al tratarse de una especie anual no tendría sentido desplazar este tipo de compuestos a la raíz que no perdurará. La única explicación para este desplazamiento sería que la raíz exudase estas sustancias al medio. En este caso estaría justificado y pondría de manifiesto que los mismos compuestos pueden tener funciones diferentes. Parece lógico pensar que los localizados en la inflorescencia intervengan en la polinización de esta especie, mientras que los de la raíz podrían actuar como agentes alelopáticos. Los hábitats donde se desarrolla esta especie son ricos en agua, por lo que pueden establecerse relaciones de competencia entre las distintas especies que lo habitan. Esto corroboraría la presencia de sustancias alelopáticas. Además, el utilizar estas sustancias como reservas energéticas podría tener sentido en las semillas de la siguiente temporada.

Una composición tan parecida como la que acabamos de comentar, da como resultado que el tipo de terpenoides que constituyen las distintas fracciones sea prácticamente idéntico salvo en sus porcentajes respectivos. La cantidad total de monoterpenos en las inflorescencias (67.0%) es superior al resto de categorías. Dentro de este grupo predominan los oxigenados con un 59.5% frente al 7.5% de los hidrocarburos. En los sesquiterpenos (9.4%) también predominan los oxigenados con un 5.9% mientras que los escasos diterpenos (0.4%), son casi en su totalidad hidrocarburos (figura 35). En la fracción de los tallos y las hojas los monoterpenos oxigenados (55.8%) junto con los hidrocarburos (6.6%) son el grupo más abundante. Los sesquiterpenos oxigenados con un 7.2% también son más representativos que los hidrocarburos (3.7%) (figura 36). Justo al contrario, los diterpenos con una proporción de

1.8%, son todos hidrocarburos. El patrón de compuestos presentes en las raíces varía ligeramente en comparación con el resto de fracciones de esta especie. Los monoterpenos siguen siendo los componentes más abundantes aunque en menor medida con un total de 30.7%, en los que siguen predominando los oxigenados (29.8%). Los sesquiterpenos son la siguiente categoría en abundancia con un 21.6%, cuya mayoría son también oxigenados (17.6%). Por último aparecen los diterpenos con una representación del 14.9%, en su totalidad hidrocarburos (figura 37). Cabe destacar que en esta última muestra los diterpenos siguen siendo los de menor abundancia (tabla 17), aunque han aumentado considerablemente respecto a las otras muestras y uno de sus compuestos es mayoritario de la esencia (tabla 16).

El predominio de monoterpenos en las distintas fracciones analizadas parece lógico, atendiendo a las características del medio donde se desarrolla esta especie. La abundancia de agua hace más difícil la liberación de terpenoides al medio. Por lo tanto parece lógico que sean más abundantes aquellos componentes con menor peso molecular que podrán ser desprendidos más fácilmente que aquellos de mayor peso molecular; lo que también explicaría la abundancia de diterpenos en las raíces que, exudados al exterior, actuarían como agentes alelopáticos ante otras especies competidoras del medio.

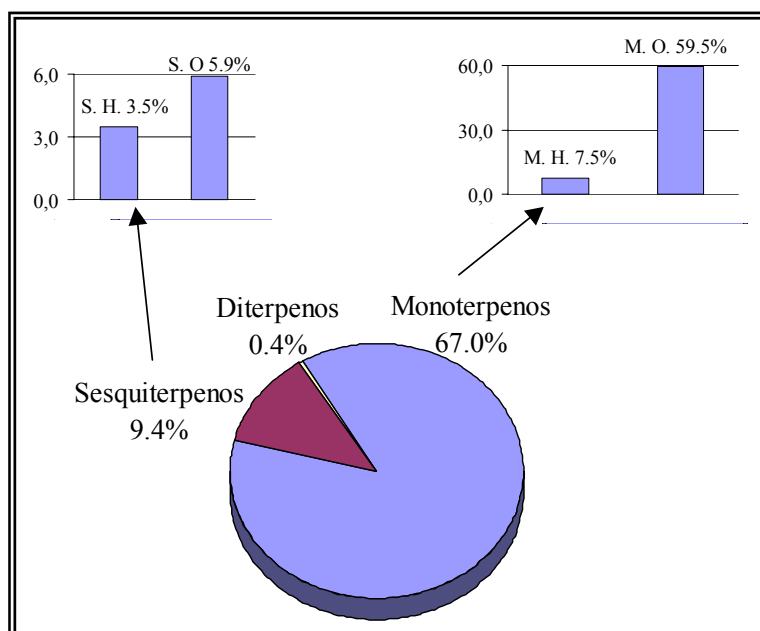


Figura 35. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de *E. corniculatum*.

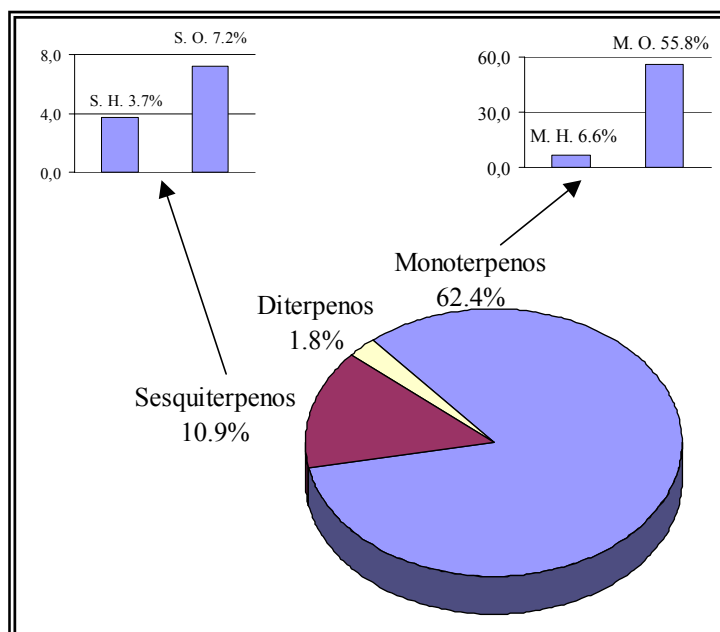


Figura 36. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de los tallos y hojas de *E. corniculatum*.

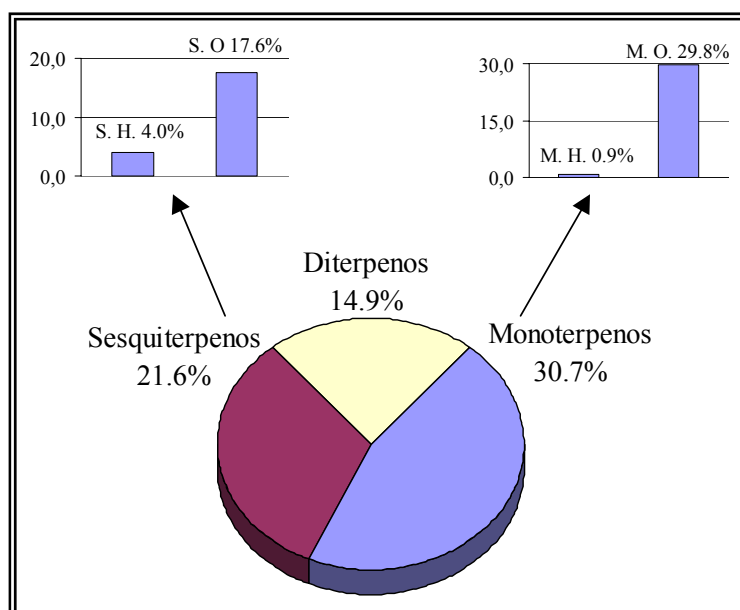


Figura 37. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las raíces de *E. corniculatum*.

V.5.- *Eryngium dilatatum* Lam.

El rendimiento de las distintas fracciones destiladas de la muestra de esta especie presentó ligeras diferencias. Los tallos y las hojas son la parte del vegetal que mayor cantidad

de aceite contienen, aunque casi igual al de las inflorescencias (tabla 8). Las raíces rindieron menor volumen de aceite esencial pese a que podrían almacenarlo junto con otras sustancias durante las estaciones desfavorables al tratarse de una planta perenne. Por otra parte, los ejemplares recolectados no se encontraban en plena antesis, lo que podría explicar la diferencia entre las dos primeras fracciones. Puede que las flores no hayan desarrollado todo su potencial de síntesis, que esa síntesis sea realmente superior en los tallos y las hojas o que parte de las sustancias acumuladas en las raíces estuviesen siendo transportadas a otras partes del vegetal, lo que impediría una cuantificación real para cada una de las fracciones.

La composición química de las distintas partes del vegetal comparten el mismo y único componente fundamental, germacreno D, aunque en distintas proporciones. En las inflorescencias representa un 46.5% del total de la esencia, junto con otros compuestos mayoritarios de menor abundancia como α -cadinol (3.8%), biciclogermacreno (3.5%), octanal (3.1%), espatulenol (2.5%), α -muurolol (2.5%), limoneno (2.3%), α -pineno (2.1%) y 14-oxi- α -muuroleno (2.0%) (tabla 18). En los tallos y las hojas germacreno D (38.4%) presenta un porcentaje ligeramente inferior al de las inflorescencias. El resto de componentes también se repite, pero con porcentajes diferentes: octanal (8.1%), α -cadinol (3.7%), δ -cadineno (3.6%), (*E*)-cariofileno (2.6%), biciclogermacreno (2.5%), espatulenol (2.4%), 1-(1-metil-2-ciclopenten-1-il)-etanona (2.1%), β -elemeno (2.1%), α -muurolol (2.1%) y α -humuleno (1.8%) (tabla 18). La muestra de las raíces es la que contiene menor proporción de germacreno D (9.1%). Además, sus componentes mayoritarios, espatulenol (4.6%), α -cadinol (4.4%), kusunol (3.2%), α -muurolol (3.1%), δ -cadineno (2.6%), 4-oxi- α -muuroleno (2.6%), carotol (2.5%) y β -bazaneno (2.0%), también muestran diferencias respecto a las fracciones aéreas de esta planta (tabla 18).

Las distintas partes de esta muestra ponen de manifiesto, como en ocasiones anteriores, que el vegetal trabaja al unísono en beneficio propio. Esto provoca que los constituyentes de los distintos aceites extraídos sean muy parecidos. Germacreno D, por ser el componente fundamental en todas las muestras debe tener distintas funciones para el vegetal o su presencia debe ser importante de acuerdo con sus porcentajes. Parece claro que en las inflorescencias actúe como atrayente para polinizadores. De igual forma, la presencia en las raíces puede estar justificada por su almacenamiento en esta parte de la planta o por actuar desde la misma como alelopático frente a otras especies competidoras. Sin embargo, la presencia en los tallos y las hojas podría deberse a ser éstas, las partes del vegetal donde

mayor síntesis se produce o también por intervenir como controlador del potencial hídrico de la planta. El resto de compuestos contribuyen en mayor o menor medida a estas funciones y sus porcentajes se pueden ver igualmente afectados por los mismos factores.

Los sesquiterpenos son el grupo de terpenoides dominante de las distintas fracciones estudiadas (tabla 19). Sin embargo, dentro de estos y dependiendo de la fracción analizada tienen más importancia los hidrocarburos o los oxigenados según el caso. En las inflorescencias los sesquiterpenos abarcan casi el total de la esencia con un 91.6%. Los hidrocarburos (61.8%) son más abundantes que los oxigenados (29.8%). Los monoterpenos, con un total de 5.7%, también forman parte de la esencia aunque en menor medida. La mayor parte de los mismos son oxigenados (4.4%). Ningún diterpeno fue detectado en esta fracción (figura 38). Al igual que en las inflorescencias, los componentes principales de los tallos y las hojas son cualitativamente los mismos que en el caso anterior. Los sesquiterpenos hidrocarburos (58.4%), junto con los oxigenados (23.2%), son el grupo más abundante, seguido de los monoterpenos que no alcanzan el 6% del total entre hidrocarburos (3.5%) y oxigenados (2.4%). Igual que en el caso anterior, ningún diterpeno se ha detectado (figura 39). El último término, la fracción analizada de las raíces de *E. dilatatum* mantiene casi el mismo patrón que las dos anteriores. Los sesquiterpenos son los más abundantes, los oxigenados con un 54.2% superan a los hidrocarburos (27.4%). Los monoterpenos hidrocarburos superan con un 3.1% a los oxigenados con un 0.5%. Tampoco hay diterpenos en esta fracción (figura 40).

Las distintas muestras analizadas contienen a los sesquiterpenos como componentes predominantes. La ruta de síntesis de estos compuestos es más productiva o está más favorecida que las de otros terpenoides. Dentro de estos, parece lógico que los hidrocarburos superen a los oxigenados ya que a la hora de actuar como vectores de polinización o controladores del potencial hídrico podrán liberarse con mayor facilidad. En el caso de las raíces esto no tiene sentido ya que los compuestos no van a liberarse por evapotranspiración sino como exudado de las mismas. Además, la baja presencia de hidrocarburos podría deberse también al tránsito de estos compuestos a otras partes de la planta donde pueden ser empleados ante diferentes situaciones.

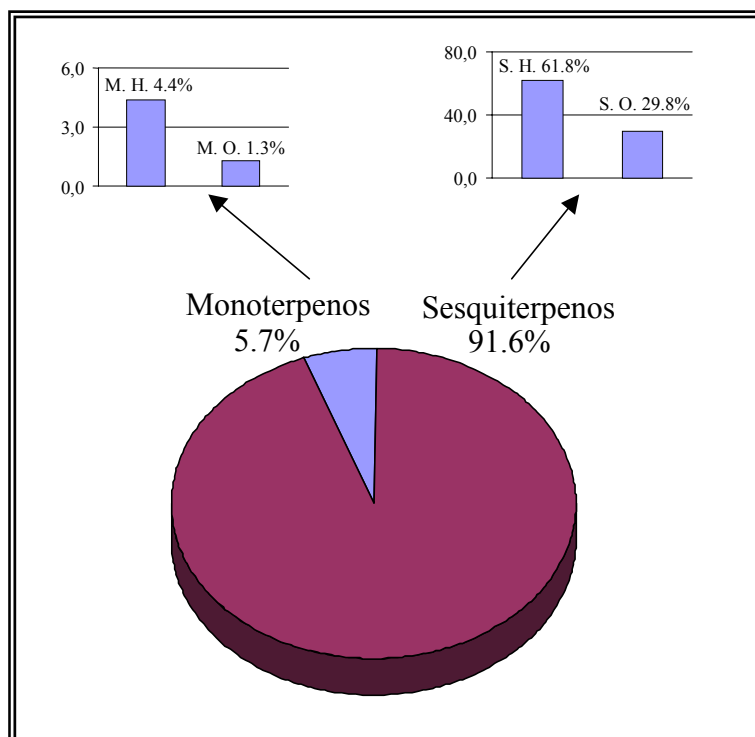


Figura 38. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de *E. dilatatum*.

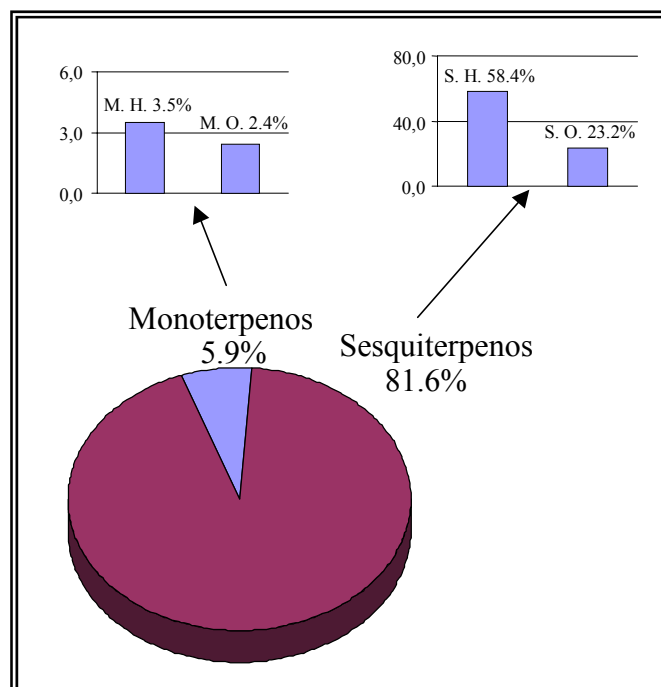


Figura 39. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de los tallos y hojas de *E. dilatatum*.

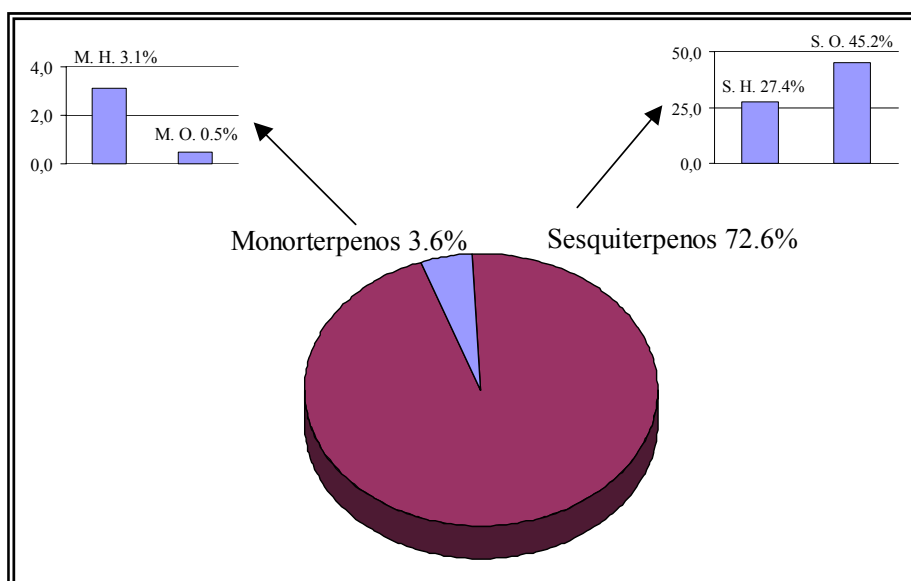


Figura 40. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las raíces de *E. dilatatum*.

V.6.- *Eryngium galioides* Lam.

Como ya hemos comentado, el reducido tamaño de los ejemplares de esta especie (4-15 cm) no permitió su destilación en distintas fracciones. Su rendimiento es considerable, en proporción a su tamaño, por lo que puede tenerse en cuenta como una especie rica en aceite esencial (tabla 8). Al ser un terófito, sólo cabría la posibilidad de valorar su rendimiento desde la germinación de las semillas hasta la maduración de las correspondientes a la siguiente generación. Así se podría comprobar si las rutas metabólicas implicadas en la biosíntesis de terpenoides se ven afectadas por su estado fenológico, como ocurre en otras plantas aromáticas de esta y otras familias. De todas formas y debido a la envergadura de esta especie, creemos que sería difícil establecer si el origen de estos metabolitos se debe a la actividad de las propias inflorescencias o a la de los tallos y las hojas.

La composición química de su esencia se caracteriza por la presencia de dos compuestos fundamentales, valenceno (49.7%) e isómero de filocladeno (23.7%), que en conjunto comprenden más del 70% de la esencia. Otros componentes mayoritarios de la esencia han sido identificados como β -chamigreno (6.0%), γ -muuroleno (3.4%) y (*E*)-cariofileno (3.0%), todos ellos sesquiterpenos (tabla 20).

La composición de esta muestra sigue en la línea de otras especies aunque, por las razones anteriormente expuestas, no podemos concretar si esta composición es homogénea en las distintas partes del vegetal. Parece claro que la presencia de ciertos componentes como valenceno, β -chamigreno, γ -muuroleno o (*E*)-cariofileno sería superior en la fracción de las inflorescencias y en la de los tallos y las hojas, como ocurría en otras especies ya comentadas. Sin embargo, no tiene sentido que un compuesto como isómero de filocladeno aparezca en esta parte del vegetal, ya que su peso molecular impediría su liberación por evapotranspiración. Por lo tanto es lógico pensar que este compuesto debe moverse a otras partes del vegetal, como las raíces, donde podrá ser utilizado como alelopático o como precursor para la síntesis de otros compuestos más complejos.

Los sesquiterpenos, con un 71.2%, son el grupo de compuestos que aparecen con mayor abundancia en la esencia analizada de esta especie (tabla 21). Dentro de este mismo grupo los hidrocarburos, con un 67.7%, superan a los oxigenados con tal sólo el 3.5% del total de la esencia (figura 41). También están bien representados los diterpenos con un 23.8% de la esencia, en su inmensa mayoría hidrocarburos (23.7%), pese a que se deba tan sólo a un único compuesto. Los monoterpenos, sin embargo, casi no tienen presencia en esta muestra (0.7%).

La ruta biosintética de los sesquiterpenos parece que es la más desarrollada en las especies de este género. Dentro de estos y de acuerdo con la principal función atribuida hasta ahora a los terpenoides, agentes polinizantes, los hidrocarburos pueden ser liberados con mayor facilidad por su bajo peso molecular en comparación con los oxigenados. El alto contenido de diterpenos en esta muestra podría explicarse por otras funciones desarrolladas en la planta como la ya comentada actividad alelopática.

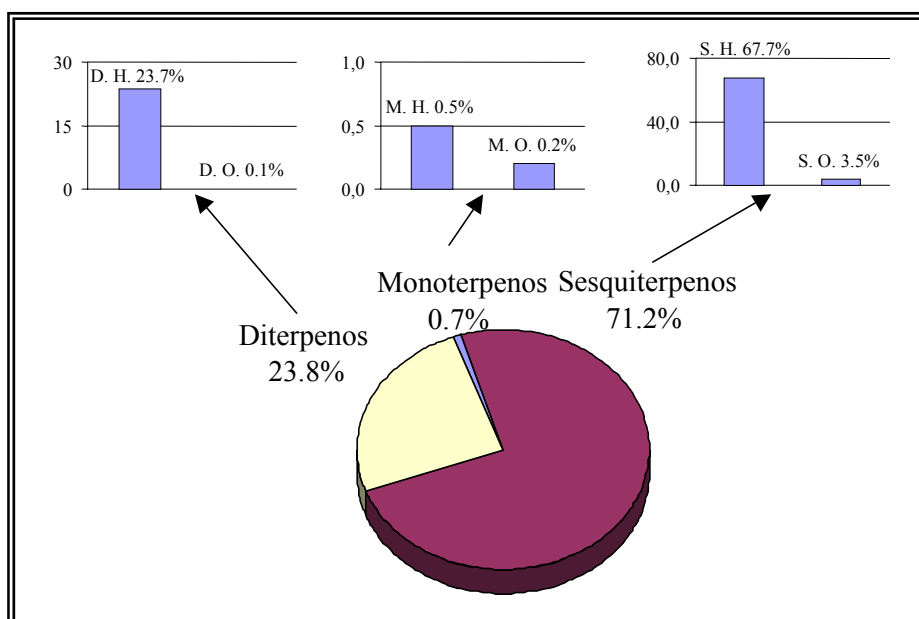


Figura 41. Abundancia de terpenoides en *E. galioides*.

V.7.- *Eryngium glaciale* Boiss.

Los resultados sobre el rendimiento de esta muestra revelan que el aceite de las raíces es la parte del vegetal que mayor cantidad de aceite presentan (tabla 8). Seguido de éste se encuentran el de los tallos y las hojas y en último término el de las inflorescencias. Estas variaciones no coinciden con lo que cabría esperar si consideramos los componentes del aceite esencial como agentes favorecedores de la polinización. Otra posibilidad es que los compuestos fuesen secretados desde las raíces y actuasen como sustancias alelopáticas, aunque debido a las condiciones en las que habita esta especie no parece muy probable. Al tratarse de una especie perenne podría ocurrir que la raíz fuese centro de almacenamiento de estas y otras sustancias, como ya hemos sugerido para otras especies. Esto junto con el hecho de que la floración se ve retardada en zonas de alta montaña, donde la muestra fue recolectada, podría explicar la mayor concentración de aceite en las raíces; desde las que podría ser distribuido a otras partes de la planta según las necesidades de la misma y reducir la carencia de este tipo de sustancias hasta su nueva formación en flores, tallos, hojas o incluso las propias raíces.

Pese a las variaciones que acabamos de comentar del rendimiento de las distintas fracciones analizadas, todas ellas tienen en común alguno de sus compuestos fundamentales. En la inflorescencia de esta muestra, isómero de filocladeno (43.5%), (*E*)-cariofileno (15.2%)

y valenceno (11.5%) se han identificado en esta categoría. Además de estos componentes aparecen, como mayoritarios de esta fracción criptona (4.6%), β -chamigreno (3.7%), linalol (3.0%), óxido de cariofileno (2.1%) y α -pineno (2.0%) (tabla 22). En el aceite de los tallos y hojas, el único compuesto principal es isómero de filocladeno con un 41.3%. Otros que aparecen en las inflorescencias como fundamentales, son mayoritarios en esta fracción como (*E*)-cariofileno (7.1%) y valenceno (6.9%). Junto con estos también se han identificado en menor proporción, aunque siguen siendo mayoritarios, criptona (5.9%), linalol (5.9%), óxido de cariofileno (3.4%), β -felandreno (2.2%) y β -chamigreno (2.2%) (tabla 22). La última fracción analizada, correspondiente a las raíces, presenta el mismo compuesto fundamental que las anteriores, isómero de filocladeno (49.4%) junto con linalol (19.1%). Éste último aparecía en las fracciones anteriores en menor proporción, como mayoritario. Otros compuestos identificados en esta fracción fueron β -felandreno (7.4%), 6-canfenona (3.8%), α -pineno (2.9%) y *p*-menta-2,4(8)-dieno (2.7%) (tabla 22).

La composición de las distintas fracciones es prácticamente la misma desde el punto de vista cualitativo. Las oscilaciones en sus porcentajes pueden deberse a la mayor tasa biosintética de determinados compuestos o, por tratarse de una especie perenne, a su acumulación en distintas partes del vegetal. Cabe destacar la presencia de isómero de filocladeno en las distintas fracciones analizadas. Su síntesis se puede producir en diferentes partes del vegetal pero rara vez aparece como fundamental en todas ellas, por tratarse de un diterpeno. Una posible explicación sería que la recolección coincidió con este máximo, que no debe mantenerse necesariamente durante todo el ciclo fenológico de la planta. Para comprobarlo, sería necesario el seguimiento de una o varias poblaciones durante varios ciclos, contrastando los posibles cambios con factores externos como la temperatura, precipitación o radiación solar. También puede ocurrir, que este compuesto juegue algún papel importante en el desarrollo del vegetal aunque hasta el momento no haya sido descrito. Por otra parte, la alta presencia de linalol como fundamental en las raíces, podría deberse al acumulo del mismo desde la temporada anterior y que aún no haya sido reconducido a otras partes del vegetal donde vaya a desarrollar su función correspondiente. También cabría la posibilidad de que actuase desde las raíces como compuesto alelopático, pese a que el hábitat de esta especie es lo suficientemente hostil. Por esta razón creemos más probable la hipótesis sobre su acumulación en las raíces. Todo esto debería ser comprobado con un estudio más detallado sobre el desarrollo esta especie, su acondicionamiento al medio, a posibles competidores y los factores que puedan afectar a todo su ciclo biológico.

En las distintas fracciones analizadas predominan el mismo tipo de compuestos, los diterpenos (tabla 22). Comprenden un 43.5% en el aceite de las inflorescencias aunque se debe a un único compuesto hidrocarburo. Los siguientes constituyentes en abundancia son los sesquiterpenos (40.8%), de los cuales la mayor parte también son hidrocarburos (33.0%). En último lugar aparecen los monoterpenos con una representación del 7.6% distribuida equitativamente con un 3.9% de oxigenados y un 3.7% de hidrocarburos (figura 42). Este patrón se repite en el aceite de los tallos y las hojas donde los diterpenos (41.3%) también hidrocarburos, dominan la composición de la esencia. Los sesquiterpenos también están bien representados con un 27.6% del cual el 17.3% son hidrocarburos y 10.3% oxigenados. Por último los monoterpenos (12.1%) han experimentado un ligero aumento respecto a las inflorescencias. Su reparto sigue manteniendo cierta homogeneidad con un 7.4% y 4.7% para oxigenados e hidrocarburos respectivamente (figura 43). En el aceite de las raíces se repite la superioridad de los diterpenos con un 49.4%, todos hidrocarburos. Los monoterpenos alcanzan el 39.3% de la esencia, uno de ellos fundamental, con un 24.7% de oxigenados y un 14.6% de hidrocarburos. En último lugar, aparecen los sesquiterpenos que han experimentado una drástica disminución con un 4.9% de la esencia, del que la mayor parte (3.0%) corresponde a constituyentes hidrocarburos (figura 44).

La presencia de diterpenos en los aceites esenciales es poco común y aún menos como componentes fundamentales de los mismos. Por lo tanto, estos compuestos deben tener alguna función aún no descrita. Además, llama la atención que en las muestras comentadas hasta el momento, los diterpenos suelen ser los mismos. Por lo tanto debe tratarse de un compuesto que esté fijado genéticamente en alguna o en todas la especies de este género, pese a que su expresión no ocurra en todas ellas. Para ratificar su presencia sería necesario un estudio genético y molecular. En el caso de que los genes implicados en su síntesis estuviesen presentes en todas la especies, podría utilizarse como carácter quimiosistemático. Hasta la fecha no tenemos conocimiento de la presencia de diterpenos como fundamentales en los aceites de otras especies de esta u otras familias.

También sería interesante realizar un estudio sobre la variación fenológica de su composición química, a fin de ver si realmente nuestros datos son representativos de la especie o tan sólo de un periodo de su ciclo biológico.

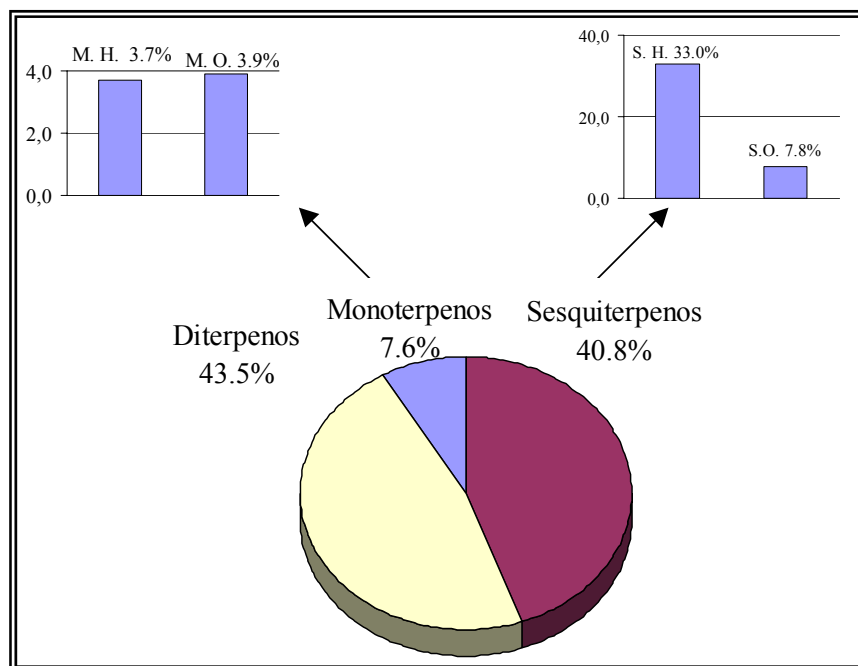


Figura 42. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de *E. glaciale*.

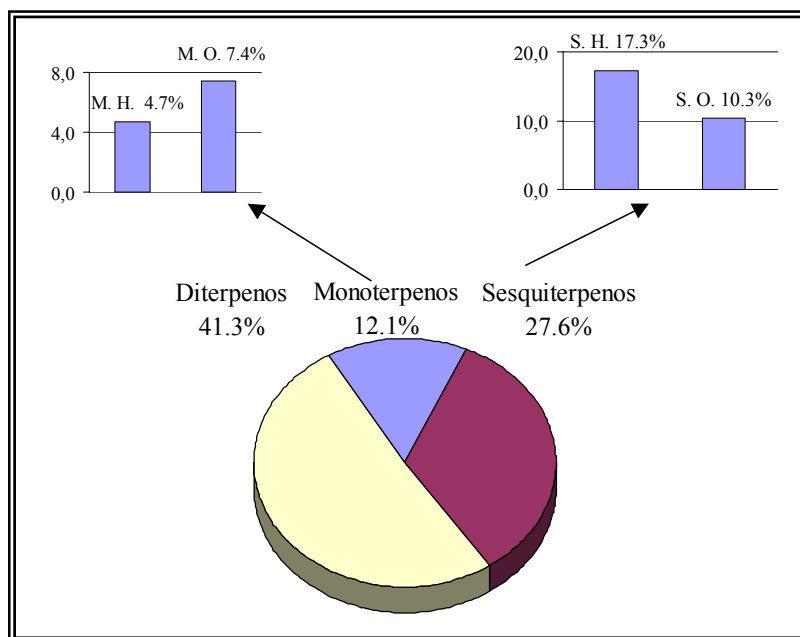


Figura 43. Abundancia de terpenoides en los tallos y las hojas de *E. glaciale*.

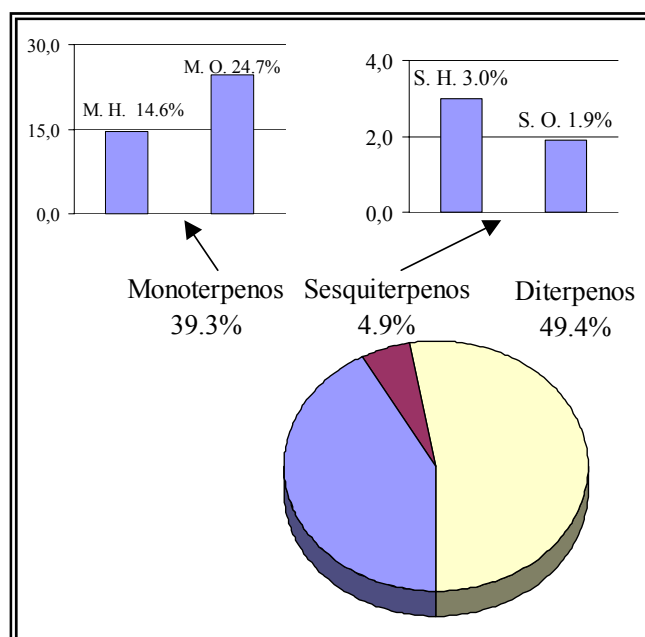


Figura 44. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las raíces de *E. glaciale*.

V.8.- *Eryngium maritimum* L.

El aceite de las inflorescencias de esta muestra fue la parte de la planta que mayor rendimiento presentaron, seguido del de las raíces y el último término el de los tallos y hojas (tabla 8). Al tratarse de una especie perenne, las raíces podrían acumular aceite y otras sustancias de reserva de temporadas anteriores. Por otra parte, las inflorescencias parecen ser las encargadas de una mayor producción al aparecer tan sólo en la época estival y durante un corto periodo de tiempo. En contraste, los tallos y las hojas tienen una menor producción o incluso podrían actuar como canales de tránsito de este tipo de componentes.

La composición química de las distintas partes analizadas comparte casi todos los compuestos fundamentales. El aceite de las inflorescencias se caracteriza por la presencia de 14-hidroxi- δ -cadineno isómero (21.5%), germacreno D (17.7%) y 2,4,6-trimetilbenzaldehido (13.0%). Además, cabe destacar la presencia de α -pineno con un 2.7% y de α -cadinol con un 2.0% (tabla 24). Estos mismos compuestos fueron identificados en el aceite de los tallos y las hojas pero en porcentajes diferentes, 14-hidroxi- δ -cadineno isómero (27.7%), 2,4,6-trimetilbenzaldehido (15.8%) y germacreno D (11.0%). Sin embargo, han cambiado respecto de la fracción anterior, mesitileno (2.6%) y espatulenol (2.3%) (tabla 24). El aceite de las raíces mostró 2,4,6-trimetilbenzaldehido (59.5%), 2,4,5-trimetilbenzaldehido (15.6%) y

bicyclogermacreno (14.0%) como fundamentales. También han sufrido variaciones en su proporción mesitileno (2.2%) y germacreno D (2.1%), que llegan a ser fundamentales en otras partes del vegetal (tabla 24).

Las semejanzas encontradas entre las distintas partes analizadas, se podrían deber a que la muestra hubiese sido recolectada en pleno proceso de síntesis. Lo que indicaría que la producción de terpenoides se realiza en todas las partes del vegetal. Sin embargo, la homogeneidad encontrada es más probable que se deba, al tratarse de una especie perenne, al tránsito de compuestos desde la raíz al resto del vegetal. Esto también explicaría la mayor cuantía de 2,4,6-trimetilbenzaldehído en esta parte de la planta y la aparición de uno de sus posibles isómeros (2,4,5-trimetilbenzaldehído). Las variaciones del resto de compuestos puede deberse a que sean sintetizados según se necesiten para llevar a cabo funciones diferentes.

Las distintas partes del vegetal analizadas varían un poco más en cuanto al tipo de terpenoides. Los sesquiterpenos son el grupo mejor representado en el aceite de las inflorescencias con un 55.0%, distribuidos en hidrocarburos (24.3%) y oxigenados (30.7%). A continuación aparecen los monoterpenos con un 21.4%, la mayor parte de los cuales son oxigenados (14.9%). En último lugar, los diterpenos (0.1%), casi sin representación y todos ellos oxigenados (figura 45). El aceite de los tallos y las hojas presenta el mismo tipo de compuestos dominantes, los sesquiterpenos, con un 50.3% de los que un 35.1% corresponde a oxigenados y un 15.2% a hidrocarburos. Los monoterpenos, con un 25.6%, suceden a los sesquiterpenos, pero al igual que en estos los oxigenados (15.8%) son más abundantes que los hidrocarburos (9.8%). En esta fracción no se han detectado diterpenos (figura 46). El tipo de compuestos predominantes en el aceite de las raíces ha cambiado drásticamente. Los monoterpenos han pasado a ser los más abundante con un 80.9% de los cuales un 75.7% corresponde a oxigenados y un 5.2% a hidrocarburos. Los sesquiterpenos han reducido su representación hasta un 17.0%, la mayor parte hidrocarburos (16.4%). Ningún diterpeno ha sido detectado en esta fracción, como ocurría en la anterior (figura 47).

Los cambios observados en el tipo de compuestos que constituyen las distintas partes de la muestra, pueden deberse a las condiciones del hábitat donde se desarrolla esta especie. Las dunas marítimas suelen estar sometidas a altas temperaturas durante la época estival. Esto explicaría la alta proporción de sesquiterpenos en los tallos y las hojas para controlar el

potencial hídrico de la planta. El uso de monoterpenos no sería rentable por su elevada volatilidad y requeriría una producción mayor y más costosa para el vegetal. Además, la superioridad de oxigenados respondería al mismo mecanismo en comparación con las inflorescencias, en las cuales son superiores los hidrocarburos. La polinización de las flores es vital para la planta y con el fin de asegurarla utilizaría, dentro del mismo grupo, compuestos que sean más fáciles de distribuir. Los monoterpenos, la mayoría oxigenados, también participan en este proceso. Los hidrocarburos apenas son representativos. El acúmulo de estos componentes de temporadas anteriores explicaría su elevada presencia en las raíces. También cabe la posibilidad de que estas sustancias sean exudadas desde las raíces para actuar como alelopáticas, pero las estrictas condiciones del medio lo hacen poco probable.

Un estudio comparativo con poblaciones de otras localidades sería interesante para analizar si las condiciones ambientales afectan la composición de esta especie y su proporción de terpenoides.

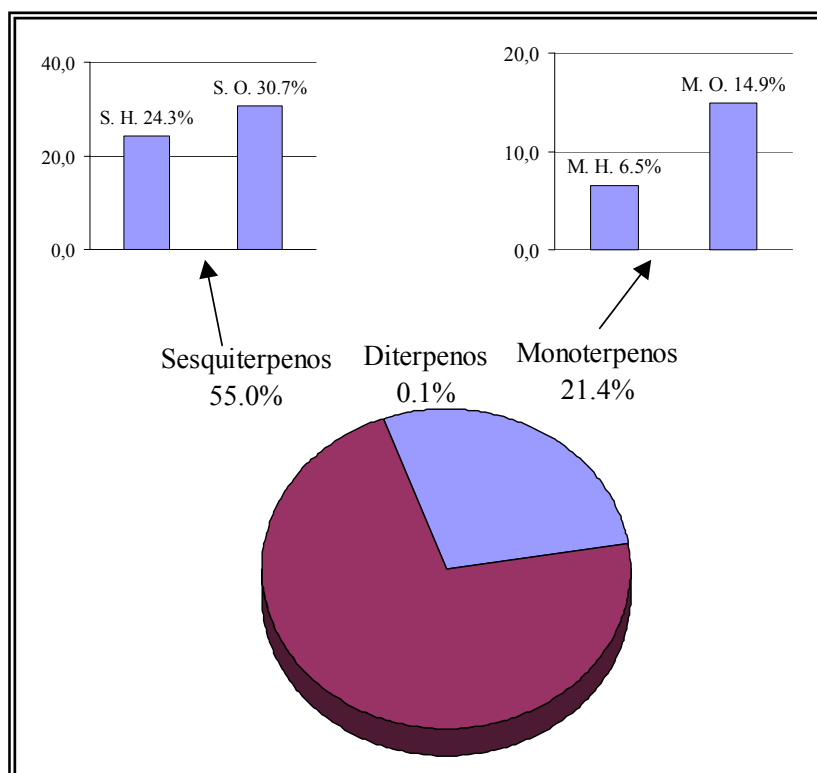


Figura 45. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las inflorescencias de *E. maritimum*.

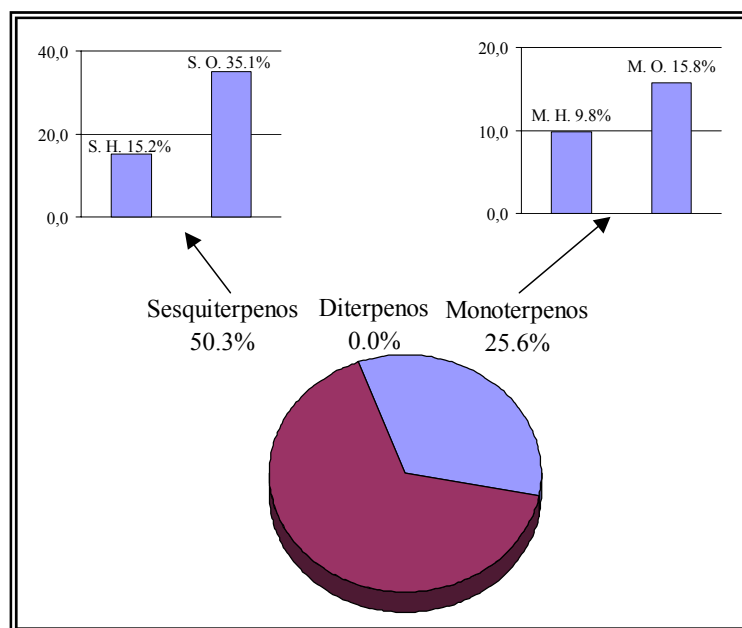


Figura 46. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de los tallos y hojas de *E. maritimum*.

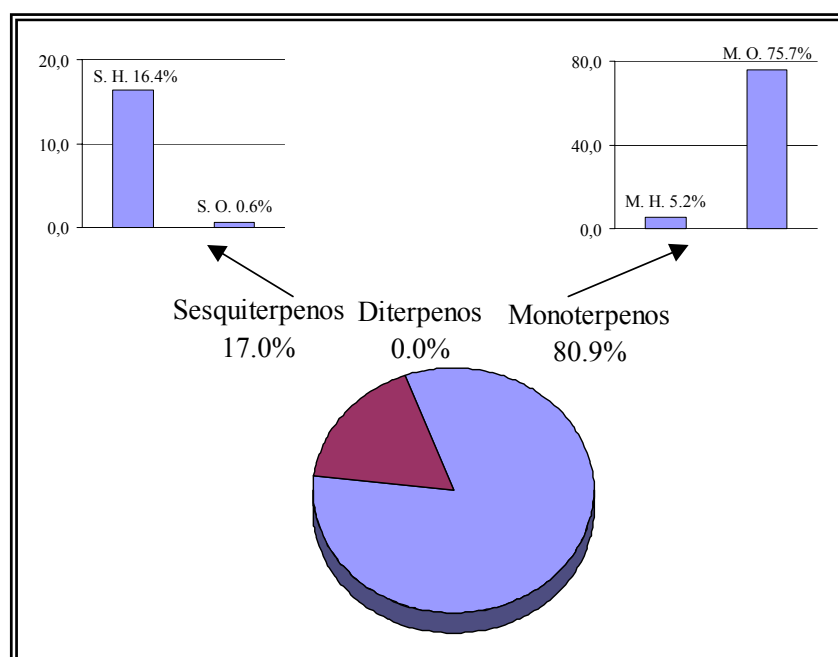


Figura 47. Abundancia de terpenoides en el aceite esencial de las raíces de *E. maritimum*.

V.9.- *Eryngium tenue* Lam.

El reducido tamaño de los ejemplares de esta especie, como su propio nombre indica, no han permitido su destilación en diferentes fracciones. Por este motivo, los datos sobre el rendimiento de la muestra herborizada corresponde a la planta entera (tabla 8). El aumento de volumen en relación a otras especies puede deberse a la unión de todas las partes del vegetal. Al tratarse de un terófito, y como ocurría con *E. galioides*, es lógico pensar que la mayor parte del aceite corresponda a las partes aéreas de la misma, ya que la raíz tampoco puede actuar como almacén.

Su composición química sólo muestra *trans*- β -guaieno (26.5%) como compuesto fundamental. Otros constituyentes de la fragancia de esta especie fueron identificados como β -bisabolenal (9.3%), α -cadinol (8.9%), δ -cadineno (8.8%), cubenol (6.4%), ledeno (5.3%), carotol (5.1%), germacreno D (3.1%), α -*neo*-cloveno (2.2%), 1-*epi*-cubenol (2.1%) y aromadendreno (2.0%) (tabla 26).

Los aceites esenciales de las especies analizadas hasta el momento coinciden en gran medida tanto en rendimiento como en composición, siendo los sesquiterpenos compuestos fundamentales en la mayoría de los casos. La distribución de los mismos en el vegetal dependerá de sus necesidades. Para poder proponer alguna hipótesis sería necesario un estudio de las distintas partes, con medios lo suficientemente precisos y que no requieran gran cantidad del material vegetal.

Los terpenoides que caracterizan la esencia son los sesquiterpenos con un 94.3%, de los cuales los hidrocarburos (59.3%) superan a los oxigenados (35.0%). Los monoterpenos (2.1%) aparecen en pequeña proporción, mientras que los diterpenos no han sido detectados en la muestra destilada de esta especie (figura 48).

La superioridad de este tipo de compuestos coincide con el resto de las especies analizadas. En cuanto a su uso como agentes polinizadores, es lógico que predominen los sesquiterpenos hidrocarburos que resultarán más fáciles de dispersar. La ruta de síntesis de monoterpenos también debe estar inhibida en beneficio de los sesquiterpenos.

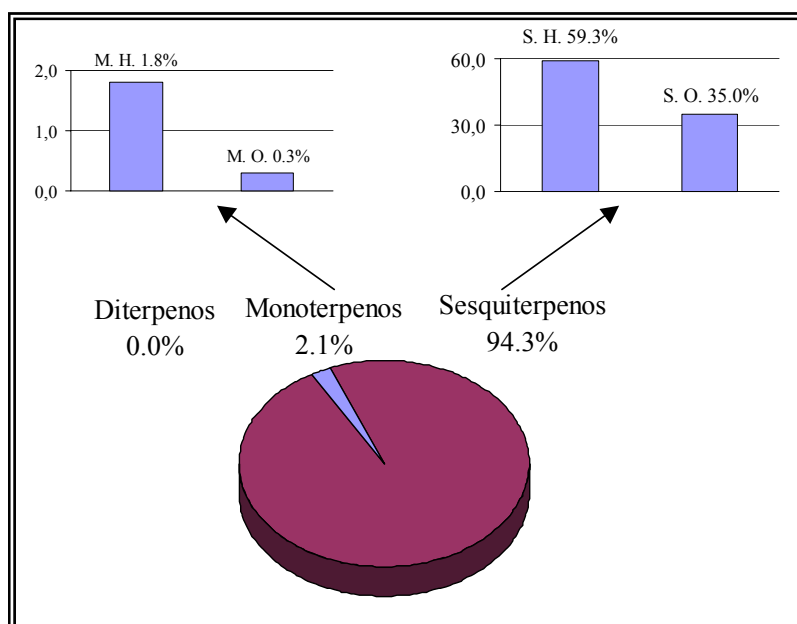


Figura 48. Abundancia de terpenoides en *E. tenue*.

V.10.- *Eryngium tricuspidatum* L.

La muestra analizada de esta especie corresponde a la última que ha podido ser recolectada durante el desarrollo de la presente tesis. El rendimiento de sus distintas fracciones muestra que el aceite de las raíces fue la parte de la planta que mayor cantidad presenta, seguido del de las inflorescencias y en último término el de los tallos y las hojas (tabla 8). Como en el resto de especies perennes comentadas hasta el momento, creemos que el alto rendimiento de las raíces puede deberse a la utilización de esta parte de la planta como almacén de este tipo de sustancias, los terpenoides. La aparición de las primeras inflorescencias equilibraría un poco estas diferencias, para hacerse superior al resto durante todo el periodo de floración. Acabado éste, parte de los compuestos permanecerían en las semillas como sustancias de reserva o agentes favorecedores de la dispersión y el resto volvería a las raíces donde se acumularían hasta la temporada siguiente. Estudios exhaustivos serían necesarios para corroborar estas hipótesis así como para valorar la duración media de este tipo de compuestos en los vegetales.

La composición química del aceite de esta especie no pudo ser analizada por cambios en la misma como se aprecia en las figuras 25 y 26. La falta de medios para realizar en nuestro laboratorio los análisis de espectrometría de masas provocan un desfase entre estos cromatogramas y los de gases. El almacenamiento de las muestras en congeladores a -4°C y

en oscuridad evitan la oxidación de la muestra y favorecen a su conservación, por lo que este desfase no tiene normalmente efecto alguno sobre los constituyentes del aceite. Sin embargo, esta medida no ha sido suficiente y los cromatogramas obtenidos no resultaron comparables. Por este motivo hemos creído más conveniente no incluir esta esencia en la presente tesis, al no tratarse de la composición originariamente extraída de la planta. Esperamos, en un futuro próximo, poder recolectar de nuevo ejemplares de esta especie para analizar los cambios de su composición con el paso del tiempo o según como sea almacenada.

V 11.- DISCUSIÓN GENERAL

Después de haber tratado cada una de las muestras analizadas por separado, en el presente apartado se realiza una comparación entre las distintas especies y cada una de las fracciones en las que fueron divididas, cuando fue posible.

El principal objetivo de esta tesis es, como su título pone de manifiesto, contribuir al conocimiento de los aceites esenciales de las especies del género *Eryngium* en la Península Ibérica. Lo que servirá como aproximación para investigaciones posteriores, que puedan ratificar o no, si nuestros resultados son exclusivos de las poblaciones estudiadas o pueden aplicarse a cada una de las especies en general.

V 11.1- INFLORESCENCIAS

Los rendimientos de los aceites de las distintas especies analizadas oscilan entre 0.1 y 0.82 ml/g (tabla 28) aunque la mayoría se encuentra en torno a los 0.3-0.4 ml/g. Cabe destacar que las muestras E.a.F y E.cor.F, correspondientes a *E. aquifolium* y *E. corniculatum*, son las que mayor cantidad de aceite presentan. Aunque habría que realizar un estudio comparativo con otras poblaciones, podemos concluir que estas dos especies, de las analizadas de su mismo género, son las que mayor cantidad de aceite esencial presentan en sus inflorescencias. *E. corniculatum* habita, como ya hemos mencionado, en lugares húmedos o encharcados temporalmente. Por esta razón podríamos pensar que el agua es un factor limitante en la síntesis de los aceites, pero *E. aquifolium* habita en lugares secos y aparece junto con otras especies que no presentan rendimientos elevados. Por lo tanto otras causas deben estar implicadas en este sentido, aunque no tenga que ver con su biótipo (una es perenne y otra anual). El número de capítulos por ejemplar recolectado podría ser el causante de estas

diferencias, pero son más o menos constantes o existen especies con un mayor número de capítulos que no mostraron altos rendimientos. El lugar de síntesis de los aceites y el número de células involucrada podría ser la clave, pero un estudio más detallado sobre la estructura microscópica de estas especies sería necesario para comprobarlo.

En cuanto a la composición química de las distintas especies guarda una relación más estrecha entre las distintas muestras analizadas (tabla 29). Germacreno D parece ser el compuesto fundamental más común. En dos poblaciones, E.g.F y E.gl.F, aparece valenceno en vez del ya mencionado, pero observando su estructura, anexo IV, se trata de un compuesto pariente del primero que se obtiene por traslocación de dobles enlaces. La única muestra en la que ninguno de estos compuestos es fundamental es, de nuevo, E.cor.F. Sin embargo en esta ocasión tiene sentido, ya que en el medio donde se desarrolla esta especie, la humedad impediría la dispersión de componentes con alto punto de ebullición. Esta especie parece haberse adaptado al mismo sintetizando monoterpenos en mayor proporción, lo que no es indicativo de que no pueda sintetizar estos compuestos. En el caso de que fuese posible, germacreno D podría considerarse como un componente común a las especies de este género. Aún así este componente es uno de los principales en la ruta de síntesis de terpenoides por lo que no sería un buen marcador quimiosistemático.

En la tabla 29 también se aprecia un claro predominio de los sesquiterpenos, frente al resto de terpenoides, salvo raras excepciones. Las rutas metabólicas de síntesis están dirigidas a este tipo de componentes. Por lo tanto estos compuestos deben de tener un importante papel en el desarrollo y funcionamiento de estas especies. Normalmente se trata de especies que habitan ecosistemas muy definidos en los que no tienen gran competencia, por lo que el papel que puedan tener como alelopáticos debe ser secundario. Otra acción más frecuente de los aceites esenciales es actuar como agentes polinizadores. La mayoría de las especies de este género en la Península se desarrollan en lugares secos, lo que apoyaría esta hipótesis. Además, el uso de sesquiterpenos en lugar de monoterpenos repercutiría en el gasto energético del vegetal. Los de menor peso molecular se dispersarían fácilmente pero su efecto sería menor porque su producción tendría que aumentar y con ella el aporte energético por parte de la planta.

También cabe destacar la abundancia de diterpenos en algunas de las muestras analizadas. Dentro de este grupo aparecen reiteradamente en casi todos los aceites extraídos

filocadeno e isómero de filocadeno. No suelen ser muy comunes en los aceites esenciales y pese a que se les ha atribuido distintas funciones, sería necesario un estudio exhaustivo para interpretar su abundancia en las inflorescencias.

Por último, tiene relevancia el hecho de que los aceites de las inflorescencias de las distintas muestras de *Eryngium* analizadas son bastante homogéneas, pese a las diferencias expuestas anteriormente. La mayoría de los compuestos identificados aparecen en casi todas la muestras aunque sus proporciones varíen.

V 11.2- TALLOS Y HOJAS

Las oscilaciones en el rendimiento del aceite de esta parte del vegetal son menores que en el caso anterior, tanto la media como las variaciones 0.09-0.51 ml/g (tabla 30). De acuerdo con nuestros resultados los tallos y las hojas mantienen una homogeneidad mayor que las inflorescencias. Por lo tanto parece que la presencia de aceites esenciales en esta parte de la planta es importante, aunque la cantidad no es muy considerable. Los cambios detectados pueden deberse a que no todas las muestras fueron recolectadas en la misma fecha. La diferencia cronológica entre las distintas muestras no supera el mes, pero esto, junto con el hecho de que las condiciones climatológicas de cada localidad no son las mismas, podría explicar las leves variaciones que acabamos de comentar.

Esta fracción presenta, al igual que la anterior, germacreno D como componente fundamental en la mayoría de las muestras analizadas (tabla 31). En aquellas en las que no ha sido detectado aparece valenceno, un derivado de éste. La presencia de este compuesto en casi todas las muestras podría deberse a que su síntesis esté fijada genéticamente y entonces, utilizarse como marcador quimiosistemático. E.b.TH y E.cor.TH vuelven a ser las muestras sin este constituyente, pero tampoco comparten sus respectivos fundamentales, por lo que tampoco se trata de dos especies que converjan entre si, pese a las diferencias con el resto. A diferencia de las inflorescencias, esta parte de la planta contiene también mirceno como fundamental, pero no en todas las muestras. Los cambios en la composición química de las especies analizadas requeriría un estudio más detallado para comprobar si son específicos o derivados de las condiciones y características del medio donde se desarrollan cada una de ellas. Las especies de este género se diferencian morfológicamente unas de otras. De igual manera es lógico pensar que presenten diferencias tanto genéticas como moleculares que

expliquen estas variaciones. Sin embargo, los escasos estudios sobre el grupo al que pertenecen, establecen un origen común monoespecífico (Downie *et al.*, 1996; Plunkett *et al.*, 1996). El predominio de la ruta metabólica de los sesquiterpenos en todas ellas podría ser la prueba, pese al tiempo transcurrido, de que siguen guardando esa relación con su antepasado común.

Como acabamos de comentar, los compuestos más abundantes en esta parte del vegetal son los sesquiterpenos, salvo raras excepciones. Sólo en el caso de *Eryngium corniculatum* (E.cor.TH) los monoterpenos son el grupo predominante, probablemente como adaptación al medio donde se desarrolla. También cabe destacar, de nuevo, la presencia de dos diterpenos en varias de las muestras analizadas (E.b.TH, E.g.TH y E.gl.TH). Llama la atención que se trate de componentes estrechamente relacionados, poniendo de manifiesto la existencia de rutas comunes entre especies bien diferenciadas pero claramente con un origen común. Además de esta relación, sería interesante investigar su función como alelopáticos, sustancias de reserva, precursores de otros metabolitos secundarios, hormonas vegetales etc...

V 11.3.- RAÍCES

Los rendimientos de los aceites de las raíces de las muestras analizadas oscilan entre 0.14 y 0.51 ml/g (tabla 32). No existe un claro predominio de unas muestras sobre otras. La presencia de especies perennes y anuales, entre las analizadas, parece no afectar a la cantidad de aceite que esta parte del vegetal acumula. Aun así, hay que aclarar que para poder comparar su poder de almacenamiento, habría que repetir este estudio durante la estación invernal. Si durante esta época el rendimiento aumenta, no cabría duda de que los aceites son acumulados en las raíces, independientemente de otras funciones en las que pueden estar involucrados. Todas las muestras fueron recolectadas durante el periodo de floración de las distintas especies. Las sustancias acumuladas han podido ser reconducidas a otras partes del vegetal y las diferencias entre especie perennes y anuales se hacen mínimas como reflejan los resultados obtenidos. El porte de las especies tampoco parece influir en la cantidad de aceite. De hecho, *Eryngium tenue* (E.t.R.) que no alcanza los 50 cm, es la especie de mayor rendimiento. Puede interpretarse que la planta va a sintetizar mayor o menor cantidad de estas sustancias según sus necesidades, independientemente de su tamaño y el coste que eso suponga.

A diferencia del resto de fracciones ya comentadas, las raíces son más irregulares en cuanto al tipo de compuesto que caracterizan sus aceites esenciales. Dependiendo de la especie a la que corresponda aparece filocaldeno y su isómero como fundamentales para *E. aquifolium* (E.a.R.), *E. bourgatii* (E.b.R.), *E. corniculatum* (E.cor.R.), *E. galioides* (E.g.R.) y *E. glaciale* (E.gl.R.), mientras que en otras es 2,4,6-trimetilbenzaldehído para *E. corniculatum* (E.cor.R.), *E. maritimum* (E.m.R.) o valenceno y *trans*- β -guaieno en *E. galioides* (E.g.) y *E. tenue* (E.t.) respectivamente (tabla 33). Estas diferencias pueden ser interpretadas como que los aceites en las raíces tienen funciones distintas al resto de fracciones por lo que cada especie sintetiza o acumula aquellos compuestos que favorezcan su asentamiento y desarrollo en los lugares que habita.

El tipo de compuestos que caracterizan estas muestras, al igual que con sus componentes mayoritarios varían mucho de unas especies a otras. En algunas existe un claro predominio de los diterpenos (E.a.R., E.cor.R., E.gl.R.), mientras que en otras son más abundantes los sesquiterpenos que dominaban el resto de fracciones (E.b.R., E.g., E.t.) y en el menor de los casos aparecen los monoterpenos (E.cor.R., E.m.R.).

V.12. COMPARACIÓN CON OTRAS ESPECIES NO PENINSULARES

Los resultados obtenidos de las especies peninsulares no difieren, en gran medida, con los publicados anteriormente para otras especies de este género que se desarrollan en latitudes muy distintas. Los rendimientos descritos para estas especies oscilan entre 0.02% (*E. foetidum*) y 0.45% (*E. paniculatum*) dependiendo de la especie. En nuestro caso estas variaciones van del 0.06% registrado en el aceite de los tallos y hojas de *E. campestre* (E.c.TH1) al 0.82% en las inflorescencias de *E. conrrniculatum* (E.cor.F). Las diferencias encontradas no son relevantes al tratarse de especies diferentes y que prácticamente están incluidas en las que nosotros hemos encontrado en las especies peninsulares. Además parece lógico concluir que el género *Eryngium*, pese a pertenecer a la familia de las umbelíferas, no es un gran productor de aceite esencial. Por este motivo no creemos recomendable su uso en perfumería dado las cantidades ingentes de material que serían necesarias para obtener el aceite necesario. Aun así, algunas de sus especies pueden considerarse como fuente de determinados compuestos, concretamente los sesquiterpenos, que aparecen en gran abundancia y en la mayor parte de los casos como compuestos fundamentales únicos, lo que facilitaría su aislamiento tras una primera extracción.

En cuanto al tipo de compuestos que constituyen los aceites de este género también son muy parecidos. En la mayoría de las especies estudiadas hasta el momento son los sesquiterpenos los compuestos más abundantes en el aceite esencial. Además, cabe destacar la presencia de 2,4,5-trimetilbenzaldehído y sus posibles isómeros como compuestos característicos de este género. Se ha identificado en casi todas las especies estudiadas con anterioridad aunque en distintas proporciones y también ha aparecido en muchas de las especies estudiadas por nosotros. Por lo tanto, la síntesis de este compuesto y sus isómeros podría ser común a todo el género y considerarse como un marcador del mismo. Estudios genéticos y moleculares serían necesarios para establecer si la síntesis de este compuesto proviene de un antepasado común o se debe a una adquisición posterior. Pese a todo esto, se puede concluir que se trata de un género que tiene la ruta biosintética de los sesquiterpenos mucho más potenciada que la de otro tipo de terpenoides. Los trabajos existentes hasta el momento, incluido éste, son puntuales por lo que sería necesario un estudio sobre la posible variación fenológica del aceite esencial para corroborar esta hipótesis. También cabe destacar la presencia de algunos diterpenos en los aceites esenciales analizados, tanto en las inflorescencias (E.b.F y E.gl.F), como en los tallos y las hojas (E.b.TH y E.gl.TH), en las raíces (E.a.R, E.b.R, E.cor.R y E.gl.R) e incluso en la planta entera (E. g.). Como ya se ha comentado, no son compuestos típicos de las esencias y es la primera vez que se describen como componentes fundamentales en una especie de este género.

El género *Eryngium* no puede considerarse como un buen candidato en cuanto a un uso comercial a gran escala, pero debería tenerse en cuenta como fuente de algunos componentes que aparecen en gran proporción en su esencia y que no serían difíciles de aislar.

VI. CONCLUSIONES

VI. CONCLUSIONES

1.- Se han analizado por primera vez los aceites esenciales de 10 especies de las 14 presentes del género *Eryngium* en la Península Ibérica mediante cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Tan sólo *E. maritimum* ha sido estudiado con anterioridad debido a su amplia distribución.

2.- Se han detectado un total de 316 compuestos en los distintos aceites esenciales analizados, de los que 286 han sido identificados.

3.- Se han analizado por primera vez y por separado los aceites esenciales de las fracciones de distintas especies peninsulares del género *Eryngium*, demostrando que su cantidad y composición es diferente dependiendo de que se trate de inflorescencias, tallos y hojas o raíces.

4.- Se ha comprobado que los sesquiterpenos aparecen como componentes fundamentales en la mayoría de las especies estudiadas, por lo que su ruta biosintética debe estar favorecida en este género en detrimento de otro tipo de terpenoides.

5.- Se han identificado por primera vez en el género *Eryngium* dos diterpenos, filocladeno e isómero de filocladeno, como compuestos fundamentales de varias de sus especies: *E. aquifolium* (E.a.R.), *E. bourgatii* (E.b.F., E.b.TH., E.b.R.), *E. galioides* (E.g.) y *E. glaciale* (E.gl.F., E.gl.TH, E.gl.R.).

6.- No se han podido establecer quimiotipos para *Eryngium campestre* debido a la semejanza de sus aceites esenciales en las distintas poblaciones estudiadas.

7.- La presencia de quimiotipos en este género debe estar condicionada por factores externos debido a la semejanza existente entre sus distintas especies.

8.- Se ha comprobado que las condiciones bajo las que viven las especies estudiadas afecta a la síntesis de terpenoides, como en *Eryngium corniculatum*, que aunque presenta sesquiterpenos comunes a otras especies, intensifica la producción de monoterpenos probablemente como respuesta al hábitat donde se desarrolla.

9.- La quimiotaxonomía de este grupo debería basarse en la ruta biosintética de los terpenoides por ser los compuestos más abundantes y comunes en todas las especies estudiadas hasta la fecha.

10.- Se ha comprobado que la mayoría de las especies peninsulares de este género (*E. aquifolium*, *E. bourgatii*, *E. campestre*, *E. dilatatum*, *E. galioides*, *E. glaciale*, *E. maritimum*, *E. tenue*) podrían ser fuente de sesquiterpenos y diterpenos al contenerlos en gran proporción y en la mayoría de los casos como compuestos fundamentales únicos.

VII. BIBLIOGRAFÍA

VII. BIBLIOGRAFÍA

Abraham, D.; Braguini, W. L.; Kelmer, B. A. M. & Ishii, I. E. L. **2000**. Effects of four monoterpenes on germination, primary root growth, and mitochondrial respiration of maize. **Journal of Chemical Ecology**, 26, 611-624.

Adams, R. P. **1989**. Identification of essential oils by ion trap mass spectroscopy. **Academic Press**, London.

Adams, R. P. **1995**. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy. **Allured Publishing Corporation**, U.S.A.

Alberto Marco, J.; Sanz-Cervera, J. F.; Manglano, E.; Sancenon, F.; Rustaiyan, A. & Kardar M. **1993**. Sesquiterpene lactones from iranian *Artemisia* species. **Phytochemistry**, 34, (6), 1561-1564.

Al-Khalil, S. **1994**. Phytochemistry of *Eryngium creticum*. **Alexandria Journal of Pharmaceutical Sciences**, 8, 73-75.

Alkofahi, A.; Sallal, A. J. & Disi, A. M. **1997**. Effect of *Eryngium creticum* on the haemolytic activities of snake and scorpion venoms. **Phytotherapy Research**, 11, 540-542.

Amaral Franco, J. **1971**. Nova flora de Portugal (Continente e Azores). Vol. I, Lycopodiaceae-Umbelliferae. Lisboa.

Amelunxen, F. **1965**. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an den drüsenschuppen von *Mentha piperita* L. **Planta Medica**, 13, 457-473.

Amelunxen, F.; Wahlig, T. & Arbeiter, H. **1969**. Über den nachweis des ätherischen öls in isolierten drüsenhaaren und drüsenschuppen von *Mentha piperita* L. **Journal Zeitschrift fur Pflanzenphysiologie**, 61, 68-72.

Arockiasamy, S. & Ignacimuthu, S. **1998**. Plant regeneration from mature leaves and roots of *Eryngium foetidum* L., a food flavouring agent. **Current Science**, 75, 664-666.

Banerji, A.; Luthria, D. L. & Kokate, S. D. **1990**. Toxicity of Capillin, the insecticidal principle of *Artemisia nilagirica* Clarke. **Indian Journal of Experimental Biology**, 28, 588-589.

Barceló Coll, J.; Nicolás Rodrigo, G.; Sabater Gracia, B. & Sánchez Tomás, R. **2001**. Fisiología Vegetal. **Editorial Pirámide**. Madrid.

Barrero, A. F.; Cuerva, J. M.; Herrador, M. M. & Valdivia, M. V. **2001**. A new strategy for the synthesis of cyclic terpenoids based on the radical opening of acyclic epoxy polyenes. **Journal of Organic Chemistry**, 66, 4074-4078.

Barrero, A. F.; Herrador, M.; Molina, J.; Quílez, J. F. & Quirós, M. **1994**. α -longipinene derivatives from *Santolina viscosa*. A conformational analysis of the cycloheptane ring. **Journal of Natural Products**, 57, 873-881.

Bohlmann, F. & Zdero, C. **1971**. Terpene derivatives from higher plants, XII. On new terpene aldehyde esters from *Eryngium* species. **Chemische Berichte**, 104, 1957-1961.

Bowes, B. G. **1996**. A Colour Atlas of Plant Structure. **Manson Publishing**, London, UK.

Brophy, J. J. & Doran, J. C. **1996**. Essential oils of tropical *Asteromyrtus*, *Callistemon* and *Melaleuca* species. (ACIAR) **Australian Centre for International Agricultural Research**. Canberra. Australia.

Brophy, J. J.; Goldsack, R. J.; Copeland, L. M. & Palá-Paúl J. **2002**. Essential oil of *Eryngium* L. species from New South Wales (Australia). **Journal of Essential Oil Research**, (en prensa).

Brun, N.; Colson, M.; Perrin, A. & Voirin, B. **1991**. Chemical and morphological studies of the effects of aging on monoterpene composition in *Mentha* \times *piperita* leaves. **Canadian Journal of Botany**, 69, 2271-2278.

Burzaco Vidaurreta, A. **1995**. Contribución al estudio fitoquímico del sauzgatillo: *Vitex agnus-castus* L. (*Verbenaceae*). **Tesis doctoral (Inéd.)**. Facultad de Biología, Universidad Complutense de Madrid.

Butcher, R. W. **1961**. A new illustrated British flora. Vol I. **Leonard Hill**, London.

Chaila, S.; Sobrero, M. T. & Avila, O. B. **1998**. Dissemination of seed of *Eryngium paniculatum* from isolated plants. I Relationship among different types of seed-traps and placement heights. **Pakistan Journal of Botany**, 30, 133-140.

Clevenger, J. F. **1928**. Apparatus for the determination of volatile oil. **Journal of the American Pharmaceutical Association**, 17, 345-349.

Cobos, M. I.; Rodríguez, J. L.; Petre A.; Spahn, E.; Casermeiro, J; López, A. G. & Zygadlo, J. A. **2002**. Composition of the essential oil of *Eryngium paniculatum* Cav. **Journal of Essential Oil Research**, 14, 82-83.

Coste, H. **1903**. Flore descriptive et illustrée de la France de la Corse et des contrées limitrophes. Vol II. Second Tirage. **Albert Blanchard**, Paris.

Dabrio, M. V.; Blanch, G. P.; Cifuentes, A.; Díez-masa, J. C.; Frutos de, M.; Herraiz, M.; Martínez Castro, Y. & Sanz Perucha, J. **2000**. Cromatografía y electroforesis en columna. **Springer-Verlag Ibérica**, Barcelona.

Daners, G. & Telleria, M. C. **1998**. Native vs. introduced bee flora: a palynological survey of honeys from Uruguay. **Journal of Apicultural Research**, 37, 221-229.

Davies, N. W. **1990**. Gas chromatography retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and carbowax 20M phases. **Journal of Chromatography**, 503, 1-24.

Davis, P. H. **1972**. Flora of Turkey and the East Aegean Island. Vol II. **University Press**, Edinburgh.

Downie, S. R.; Katz Downie, D. S. & Cho, K. J. **1996**. Phylogenetic analysis of Apiaceae subfamily Apioideae using nucleotide sequences from the chloroplast rpoC1 intron. **Molecular Phylogenetics and Evolution**, 6, 1-18.

Drake, D. & Lam, J. **1972**. Seseli acetylene from *Eryngium bourgatii*. **Phytochemistry**, 11, 2651-2652.

Drude, C. G. O. **1898**. Umbelliferae. In Engler, A. & Prantl, K. **Die Natürlichen Pflanzenfamilien**, 3, 63-250.

Duan, S. & Moeller, K. D. **2001**. Anodic coupling reactions: probing the stereochemistry of tetrahydrofuran formation. A short, convenient synthesis of Linalool oxide. **Organic Letters**, 3, 2685-2688.

Eight Peak Index of Mass Spectra. **1974**. Mass spectrometry data center. **Awre, Aldermaston, Reading, RG7 4PR, UK**.

Erdelmeier, C. A. J. & Sticher, O. **1985**. Coumarin derivatives from *Eryngium campestre*. **Planta Medica**, 5, 407-409.

Erdelmeier, C. A. J. & Sticher, O. **1986**. A cyclohexenone and a cyclohexadienone glycoside from *Eryngium campestre*. **Phytochemistry**, 25, 741-743.

Fahn, A. **1979**. Secretory Tissues in Plants. **Academic Press**, New York.

Fisher, J. R.; Sánchez Cuevas, M.C.; Nameth, S. T.; Woods, V.L. & Ellett, C. W. **1997**. First report of cucumber mosaic virus in *Eryngium amethystinum*, *Canna* ssp., and *Aquilegia* hybrids in Ohio. **Plant Disease**, 81, 1331.

Flamini G.; Caroti Ghelli G.; Pistelli L. & Morelli Y. **1994**. Phenolic compounds from *Santolina pinnata*. **Planta Médica**, 60, 97-97.

Font Quer, P. **1979**. Plantas Medicinales. El Dioscórides Renovado. **Editorial Labor S. A.** Madrid, 478-481.

García Jiménez, N. **1999**. Variación fenológica y poblacional del aceite esencial de *Foeniculum vulgare* Miller. **Tesis de Licenciatura (Inéd.)**. **Facultad de Biología. Universidad Complutense de Madrid**.

García Vallejo, M. I; García Vallejo, M. C.; Sanz J.; Bernabé, M. & Velasco-Negueruela, A. **1994**. Necrodane (1,2,2,3,4-pentamethylcyclopentane) derivatives in *Lavandula luisieri*. New compounds in the plant kingdom. **Phytochemistry**, 36, 43-45.

García, M. D.; Saenz, M. T.; Gómez, M. A. & Fernández, M. A. **1999**. Topical antiinflammatory activity of phytosterols isolated from *Eryngium foetidum* on chronic and acute inflammation models. **Phytotherapy Research**, 13, 78-80.

Gasco Sánchez, L. **1969**. Teoría y práctica de la cromatografía en fase gaseosa. **Ediciones J.E.N.**, Madrid.

Gaudeul, M.; Naciri-Graven, Y.; Gauthier, P. & Pompanon, F. **2002**. Isolation and characterization of microsatellites in a perennial Apiaceae, *Eryngium alpinum* L. **Molecular Ecology Notes**, 11, 1272-1276.

Gaudeul, M.; Taberlet, P. & Till-Bottraud, I. **2000**. Genetic diversity in an endangered alpine plant, *Eryngium alpinum* L. (Apiaceae), inferred from amplified fragment length polymorphism markers. **Molecular Ecology**, 9, 1625-1637.

Gershenzon, J.; Maffei, M. & Croteau, R. **1989**. Biochemical and histochemical localization of monoterpene biosynthesis in the glandular trichomes of spearmint (*Mentha spicata*). **Plant Physiology**, 89, 1351-1357.

Gershenzon, J.; Maffei, M. & Croteau, R. **1989**. Biochemical localization of monoterpene synthesis in *Mentha spicata* L. (Spearmint). **American Journal of Botany**, 75, 129.

Gil Pinilla, M. **1995**. Estudio etnobotánico de la flora aromática y medicinal del término municipal de Cantalojas (Guadalajara). Tesis Doctoral (inéd.). **Facultad de Biología. Universidad Complutense de Madrid**.

Grayson, D. H. **2000**. Monoterpenoids. **Natural Products Reports**, 17, 385-419.

Guenther, E. **1972**. The essential oils, Vol. I. **Robert E. Krieger Publishing Company**, New York.

Guenther, E. **1982**. The essential oils, Vol. IV. Individual essential oils of the plant families Gramineae, Lauraceae, Burseraceae, Myrtaceae, Umbelliferae and Geraniaceae. **Robert E. Krieger Publishing Company**, New York.

Harborne, J. B. **1991**. Introduction to Ecological Biochemistry. 4th Edition. **Academic Press**, London.

Harden, G. J. **1992**. Flora of New South Wales. **Gauba Herbarium NSWU Press**, Sydney, Australia.

Heywood, V. H. 1971. The Biology and Chemistry of the Umbelliferae. **Academic Press**, London.

Heywood, V. H. 1979. Flowering plants of the world. **Oxford University Press**. London.

Hiller, K. 1969. Oligosaccharides in *Eryngium* species. **Zeitschrift für Naturforschung B**, 24, 36-38.

Hiller, K. & Friedrich, E. 1974. Antimycotic effect of *Astrantia*, *Eryngium* and *Sanicula* saponins. **Pharmazie**, 29, 787-788.

Hiller, K.; Keipert, M. & Pfeifer, S. 1969. New estersapogenins from *Eryngium planum* L. **Pharmazie**, 24, 119.

Hiller, K.; Keipert, M. & Pfeifer, S. 1972. Isolation of barringtogenol C-esters from *Eryngium planum* L. **Pharmazie**, 27, 341-342.

Hiller, K.; Keipert, M.; Pfeifer, S. & Kraft, R. 1974. The leaf sapogenin spectrum in *Eryngium planum* L. 20. Contribution on the content of several Saniculoideae. **Pharmazie**, 29, 54-57.

Hiller, K.; Nguyen, K. Q. & Franke, P. 1978. Isolation of 3-*o*-D-glucopyranosyl oleanolic acid 28-*o*-D-xylo-pyranoside from *Eryngium bromeliifolium* Delar. 29. Constituents of some Saniculoideae. **Pharmazie**, 33, 78-80.

Hiller, K.; Nguyen, K. Q.; Dohnert, H. & Franke, P. 1977. The saponine-saponinogen spectrum in *Eryngium amethystinum* L. 27. Contribution to chemicals contained in various Saniculoideae. **Pharmazie**, 32, 184-185.

Hiller, K.; Nguyen, K. Q.; Franke, P. & Hintsche, R. 1976. Isolation of betulinic acid 3-*o*- β -D glucoside, a saponin of *Eryngium bromeliifolium* Delar. 26. The contents of Saniculoideae. **Pharmazie**, 31, 891-893.

Hiller, K.; Thi N. V.; Dohnert, H. & Franke P. 1975. Isolation of new ester sapogenins from *Eryngium giganteum* M. B. 22. Knowledge of various Saniculoideae components. **Pharmazie**, 30, 105-109.

Hiller, K.; Thi, N. V.; Lehmann, G. & Grundermann, E. 1974. Betulinic acid, a sapogenin in *Eryngium bromeliifolium* Delar. 21. The contents of a Saniculoideae. **Pharmazie**, 29, 148-149.

Hiller, K.; Von Mach, B. & Franke, P. 1976. Saponins of *Eryngium maritimum* L. 25. Contents of various Saniculoideae. **Pharmazie**, 31, 53.

Hiller, K.; Thi, N. V. & Franke, P. 1973. On saponin of *Eryngium bromeliifolium* Delar. 19. Information on the components of various Saniculoideae. **Pharmazie**, 28, 546.

Hohmann, J.; Páll, Z.; Günther, G. & Máthe I. **1997**. Flavonolacyl glycosides of the aerial parts of *Eryngium campestre*. **Planta Medica**, 63, 96.

Holmgren, P. K.; Holmgren, N. H. & Barnett, L. C. **1990**. Index Herbariorum. Part I: The herbaria of the world. 8th Edition. **New York Botanical Garden**.

Iguchi, K.; Sawai, H.; Nishimura, H.; Fujita M. & Yamori, T. **2002**. New dolabellane-type diterpenoids from the Okinawan soft coral of the genus *Clavularia*. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 75, 131–136.

Jacker, H. J. & Hiller, K. **1976**. The antiexudative effects of saponin-5 from *Eryngium planum* L. and *Sanicula europaea* L. **Pharmazie**, 31, 747-748.

Janjua, K. M.; Afzal Sheikh, M.; Ganai, Y.; Hassan, S. S.; Muzaffar, N. A. & Rabbani, M. E. **1993**. Aphrodisiac herbs containing zinc and copper. **Pakistan Journal of Pharmacology**, 6, 11-14.

Jenning, W. & Shibamoto, T. **1980**. Qualitative analysis of flavour and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. **Academic Press**, New York.

Joulain, D. & König W. A. **1998**. The atlas of spectral data of sesquiterpene hydrocarbons. **E. B.-Verlag Hamburg**, Germany.

Kartnig, Th. & Wolf, J. **1993**. Flavonoide aus den oberirdischen Teilen von *Eryngium campestre*. **Planta Medica**, 59, 285.

Kobaisy, M.; Tellez, M. R.; Webber, C. L.; Dayan, F. E.; M Schrader, K. K. & Wedge, D. E. **2001**. Phytotoxic and fungitoxic activities of the essential oil of Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) leaves and its composition. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 49, 3768-3771.

Kováts, E. **1958**. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentions indices aliphatischer halogenide, alkohole, aldehyde und ketone. **Helvetica Chimica Acta**, 41, 1915-1932.

Kubeczka, K. H.; Ayoulo, N.; Grande, M. & Torres, P. **1998**. Composition of the essential oils from different parts of *Eryngium maritimum* L. (Apiaceae). **Poster at the 29th International Symposium on Essential Oils**. Frankfurt, Germany.

Leclercq, P. A.; Duñg, N. X.; Lô, V. N. & Toanh, N. V. **1992**. Composition of the essential oil of *Eryngium foetidum* L. from Vietnam. **Journal of Essential Oil Research**, 4, 423-424.

Lisciani, R.; Fattorusso, E.; Surano, V.; Cozzolino, S.; Giannattasio, M. & Sorrentino, L. **1984**. Anti-inflammatory activity of *Eryngium maritimum* L. rhizome extracts in intact rats. **Journal of Ethnopharmacology**, 12, 263-270.

Lluisa, J. & Puñuelas, J. **2000**. Seasonal patterns of terpene content and emission from seven Mediterranean woody species in field conditions. **American Journal of Botany**, 87, 133-140.

Loewenfeld, C. & Back, P. **1980**. Guía de las hierbas y especias. **Ediciones Omega**. Barcelona.

Maffei, M.; Chialva, F. & Sacco, T. **1989**. Glandular trichomes and essential oils in developing peppermint leaves: I. Variation of peltate trichome number and terpene distribution within leaves. **New Phytologist**, 111, 707-716.

Mauseth, J. D. **1988**. Plant Anatomy. **Benjamin-Cummings**. Menlo Park, California.

McCaskill, D. G.; Gershenzon, J. & Croteau, R. **1992**. Morphology and monoterpene biosynthetic capabilities of secretory cell clusters isolated from glandular trichomes of peppermint (*Mentha piperita* L.). **Planta**, 187, 445-454.

Menges, E. S. & Kimmich, J. **1996**. Microhabitat and time-since-fire: effects on demography of *Eryngium cuneifolium* (Apiaceae), a Florida scrub endemic plant. **American Journal of Botany**, 83, 185-191.

Mesue, J. **1426**. Grabadin. (Referenciado en Guenther, E. **1972**).

Metcalf, C. R. & Chalk, L. **1979**. Anatomy of the dicotyledons. 2nd edition. Vol. I. Systematic anatomy of the leaf and stem, with a brief history of the subject. **Clarendon Press**, Oxford.

Moldenke, H. N. & Moldenke, A. L. **1952**. Plants of the Bible. **The Ronald Press Company**, New York.

Morgan, J. W. **1998a**. Comparative germination responses of 28 temperate grassland species. **Australian Journal of Botany**, 46, 209-219.

Morgan, J. W. **1998b**. Importance of canopy gaps for recruitment of some forbs in *Themeda triandra* dominated grasslands in south-eastern Australia. **Australian Journal of Botany**, 46, 609-627.

Nacar Fuster, E. & Colunga Cueto A. **1981**. Sagrada Biblia, versión directa de las lenguas originales. Biblioteca de Autores Cristianos. Editorial Católica S. A.

Navarrete, A.; Niño, D.; Reyes, B.; Sixtos, C.; Aguirre, E. & Estrada, E. **1990**. On the hypocholesteremic effect of *Eryngium heterophyllum*. **Fitoterapia**, 61, 182-184.

Ohana, O. & Weiss, D. **1998**. Environmental and physiological factors regulate *Eryngium planum* flowering. **Israel Journal of Plant Sciences**, 46, 47-51.

Palá-Paúl, J. **1997**. Variación fenológica del aceite esencial de *Santolina rosmarinifolia* L. ssp. *rosmarinifolia*. **Tesis de Licenciatura (Inéd.)**. Facultad de Biología. **Universidad Complutense de Madrid**.

Palá-Paúl, J.; Pérez-Alonso, M. J.; Velasco-Negueruela, A.; Palá-Paúl, R.; Sanz, J. & Conejero, F. **2001**. Seasonal variation in the chemical constituents of *Santolina rosmarinifolia* L. ssp. *rosmarinifolia*. **Biochemical Systematic and Ecology**, 29, 663-672.

Pérez-Alonso, M. J.; Velasco-Negueruela, A.; Palá-Paúl, J.; Ramos-Vázquez, P., Pérez de Paz, P.L. & García Vallejo, M. C. **1999**. Volatile constituents from the fruits of *Astydamia latifolia* (L. fil.) Baillon grown in the Canary Islands. **Journal of Essential Oil Research**, 11, 403-405.

Pignatelli, S. **1982**. Flora D'Italia. Vol. II. **Edagricole**, Bologna.

Pinar, M. & Galan, M. P. **1985**. Coumarins from *Eryngium ilicifolium*. **Journal of Natural Products**, 48, 853-854.

Pino, J. A.; Rosado, A. & Fuentes, V. **1997a**. Chemical composition of the seed oil of *Eryngium foetidum* L. from Cuba. **Journal of Essential Oil Research**, 9, 123-124.

Pino, J. A.; Rosado, A. & Fuentes, V. **1997b**. Composition of the leaf oil of *Eryngium foetidum* L. from Cuba. **Journal of Essential Oil Research**, 9, 467-468.

Plunkett, G. M.; Soltis, D. E. & Soltis, P. S. **1996**. Higher level relationships of Apiales (Apiaceae and Araliaceae) based on phylogenetic analysis of rbcL sequences. **American Journal of Botany**, 83, 499-515.

Porter, J. W. & Spurgeon, S. L. **1981**. Biosynthesis of Isoprenoid Compounds. **Wiley-Interscience Publication**. Vol. I, New York.

Real Farmacopea Española. 1ª Edición, Apartado II 2.8.12. **1997**. **Boletín Oficial del Estado (B.O.E.) Ministerio de la Presidencia. Ministerio de Sanidad y Consumo de Madrid**.

Reiff, W. **1556**. Nouveau grand Traité de Distillation. (Referenciado en Guenther, E., **1972**).

Rice, E. L. **1974**. Allelopathy. **Academic Press**, New York. U.S.A.

Rosa Putra, S; Nalin, R.; Domenach, A. M. & Rohmer, M. **2001**. Novel hopanoids from *Frankia* ssp. and related soil bacteria. Squalene cyclation and significance of geological biomarkers revisited. **European Journal of Biochemistry**, 268, 4300-4306.

Rouzet, M. **1984**. The new concept of the chromatographic profile and the quality level of essential oils. **Anales de la Real Academia de Farmacia**, 50, 465-477.

Ryhage, R. & Von Sidow, E. **1963**. Mass spectrometry of terpenes I. Monoterpene hydrocarbons. **Acta Chemica Scandinavica**, 17, 2025-2035.

Saenz, M. T.; Fernández, M. A. & García, M. D. **1997**. Antiinflammatory and analgesic properties from leaves of *Eryngium foetidum* L. (Apiaceae). **Phytotherapy Research**, 11, 380-383.

Schiest, F. P.; Ayasse, M.; Paulus, H. F.; Löfstedt, C.; B. S. Hasson; Ibarra, F. & Francke, W. **2000**. Sex pheromone mimicry in the early spider orchid (*Ophrys sphegodes*): Patterns of hydrocarbons as the key mechanism for pollination by sexual deception. **Journal of Comparative Physiology A**, 186, 567-574.

Simon, O. R. & Singh, N. **1986**. Demonstration of anticonvulsant properties of an aqueous extract of spirit weed (*Eryngium foetidum* L.). **West Indian Medical Journal**, 35, 121-125.

Sirisoma, N. S.; Hold, K. M. & Casida, J. E. **2001**. α - and β -thujones (herbal medicines and food additives): synthesis and analysis of hydroxy and dehydro metabolites. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 49, 1915-1921.

Spencer, G. F. **1986**. The effects of a terpene aldehyde-ester from *Eryngium paniculatum* and analogs on velvetleaf germination. **Journal of Natural Products**, 49, 924-926.

Swigar, A. & Silverstein, R. M. **1981**. Monoterpenes. Infra-red, mass $^1\text{H-N.M.R.}$ and $^{13}\text{C-N.M.R.}$ spectra and Kováts indices. **Aldric Chemical Company**, Inc. Milwaukee.

Telles Palhinha, R. **1974**. Flora de Portugal, 2ª Edicao. **Verlag Von J. Cramer**, New York.

Tetenyi, P. **1986**. Chemotaxonomic aspects of essential oils, herbs, spice and medicinal plants. In: L. E. Craker & J. E. Simon (eds.). **Recent Advances in Botany, Horticulture and Pharmacology**, 1: 11. Oryx Press, Phoenix.

Torres Lamas, M. E. **1995**. Contribución al estudio de los aceites esenciales del género *Salvia* L., sección *Aethiopsis* Benth.: *Salvia aethiopsis* L., y *Salvia sclarea* L. **Tesis de Licenciatura (Inéd.)**. Facultad de Biología, Universidad Complutense de Madrid.

Torres Lamas, M. E.; Velasco-Negueruela, A.; Pérez-Alonso, M. J. & Gil Pinilla, M. **1997**. Volatile Constituents of two *Salvia* species grown wild in Spain. **Journal of Essential Oil Research**, 9, 27-33.

Tuntin, G. T.; Heywood, V. H.; Burges, N. A.; Moore, D. M.; Valartine, D. H.; Walters, S. M. & Webb, D. A. **1976**. Flora Europaea. Vol II. Rosaceae to Umbelliferae. **Cambridge University Press**. London.

Turner, G. W.; Gershenzon, J. & Croteau, R. B. **2000**. Distribution of peltate glandular trichomes on developing leaves of peppermint. **Plant Physiology**, 124: 655-664.

Valdés, B.; Talavera, S. & Galiano, E. F. **1987**. Flora Vascular de Andalucía Occidental. Vol II. **Ketres Editora S.A.**, Barcelona.

Vanaclotxa Vanaclotxa, B. **1994**. Fitoterapia, vademecum de prescripción. Plantas medicinales. **CITA, Publicaciones y documentación**.

Vargas, P.; Baldwin, B. G. & Constance, L. **1998**. Nuclear ribosomal DNA evidence for a Western North American origin of hawaiian and South American species of *Sanicula* (*Apiaceae*). **Proceedings of the National Academy of Science, U.S.A.**, 95, 235-240.

Velasco-Negueruela, A.; Pérez-Alonso, M^a J.; Palá-Paúl, J.; Camacho, A.; Fernández Ocaña, A. M.; Fernández López, C. & Altarejos, J. **1998**. Chemical composition of the essential oils from the aerial parts of *Bupleurum gibraltarium* Lam. **Journal of Essential Oil Research**, 10, 9-19.

Villar, L.; Sesé, J. A. & Fernández J. V. **1997**. Atlas de la flora del Pirineo Aragonés. **Edt. Consejo de la protección de la Naturaleza de Aragón. Instituto de Estudios Altoaragoneses, Vol I**, Huesca.

Voigt, G.; Thiel, P.; Hiller, K.; Franke, P. & Habisch, D. **1985**. Structure of the main saponin in roots of *Eryngium planum* L. 40. Components of some Saniculoideae. **Pharmazie**, 40, 656.

Von Sidow, E. **1963**. Mass spectrometry of terpenes II. Monoterpene alcohols. **Acta Chemica Scandinavica**, 17, 2504-2512.

Von Sidow, E. **1964**. Mass spectrometry of terpenes III. Monoterpene aldehydes and ketones. **Acta Chemica Scandinavica**, 18, 1099-1104.

Von Sidow, E. **1965**. Mass spectrometry IV. Esters of monoterpene alcohol. **Acta Chemica Scandinavica**, 19, 2083-2088.

Wallach, O. **1887**. Zur kenntnis der terpepe und ätherischen öle. **Liebigs Annalen der Chemie**, 239, 1-54.

Walmsley, C. A. & Davy, A. J. **1997a**. Germination characteristics of shingle beach species, effects of seed ageing and their implications for vegetation restoration. **Journal of Applied Ecology**, 34, 131-142.

Walmsley, C. A. & Davy, A. J. **1997b**. The restoration of coastal shingle vegetation: effects of substrate composition on the establishment of seedlings. **Journal of Applied Ecology**, 34, 143-153.

Walmsley, C. A. & Davy, A. J. **1997c**. The restoration of coastal shingle vegetation: effects of substrate composition on the establishment of container grown plants. **Journal of Applied Ecology**, 34, 154-165.

Weiss, E. A. **1997**. Essential oil corps. **CAB International**, Oxford.

Wolfe, E. A.; Sherwood, G. A.; Mitchell, K. A. & Browne, M. P. **2000**. Anti-inflammatory and analgesic properties from the stems of *Eryngium foetidum* (Shadow Benny). **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, 220th Ched-127.

Wong, K. C.; Feng, M. C.; Sam, T. W. & Tan G. L. **1994**. Composition of the leaf and root oils of *Eryngium foetidum* L. **Journal of Essential Oil Research**, 6, 369-374.

Yaniv, Z.; Dafni, A.; Friedman, J. & Palevitch, D. **1987**. Plants used for the treatment of diabetes in Israel. **Journal of Ethnopharmacology**, 19, 145-151.

Yano, K. & Takana, N. **1995**. Antifeedant activity toward larvae of *Pieris rapae curivora* of aromatic carbonyl compounds related to Capillin isolated from *Artemisia capillaris*. **Bioscience Biotechnology and Biochemistry**, 59, 1130-1132.

VIII. ANEXOS

ANEXO I: Clave de determinación***ERYNGIUM*: CLAVE DE IDENTIFICACIÓN**

- 1.- Hojas basales de 150 a 250 cm, ensiformes y simples. Brácteas de unos 2 mm.
..... *Eryngium pandanifolium*
- 1.- Hojas basales menores de 150 cm Brácteas mayores de 3 mm..... 2.
- 2.- Bractéolas con 4 cúspides..... *Eryngium tenue*
- 2.- Bractéolas enteras o con tres cúspides..... 3.
- 3.- Brácteas menores de 6 cm..... 4.
- 3.- La mayoría de las brácteas mayores de 6 cm..... *Eryngium spinalba*
- 4.- Brácteas escasas, menos de 25..... 5.
- 4.- Brácteas numerosas, más de 25..... *Eryngium alpinum*
- 5.- Capítulos de 4 a 10 cm..... *Eryngium duriaei*
- 5.- Capítulos menores de 4 cm..... 6.
- 6.- Hojas basales de 3 a 7 veces septadas, persistentes, con segmentos lineares de 10 a 30 cm por 0.2 a 4 cm..... 7.
- 6.- Hojas basales no como las superiores o decíduas tempranamente..... 8.
- 7.- Hojas basales de 5 a 7 veces septadas, inflorescencia con más de 6 capítulos.....
..... *Eryngium serbicum*
- 7.- Hojas basales 3 veces septadas, inflorescencia con 3 a 6 capítulos.....
..... *Eryngium ternatum*
- 8.- Bractéolas externas más pequeñas que las brácteas..... 12.
- 8.- Bractéolas externas tan largas como las brácteas..... 9.
- 9.- Tallos de 50 a 100 cm, hojas basales divididas..... *Eryngium amorginum*
- 9.- Tallos menores de 40 cm, hojas basales no divididas..... 10.
- 10.- Menos de 12 brácteas y bractéolas. Raíces menores de 2 mm de grosor. Hojas basales normalmente menores de 1 cm de ancho..... 11.
- 10.- Normalmente más de 12 brácteas y bractéolas. Raíces de 2 mm de grosor. Hojas basales de 1 cm de ancho o más..... *Eryngium barrelieri*
- 11.- Brácteas blandas, con apéndice setiforme. Sépalos de 1 a 1.5 mm.....
..... *Eryngium viviparum*
- 11.- Brácteas rígidas, puntiagudas. Sépalos de 2 mm..... *Eryngium galioides*
- 12.- Brácteas con 1 ó más pares de espinas o dientes..... 17.

12.- Brácteas enteras.....	13.
13.- Más de 8 brácteas.....	<i>Eryngium bourgatii</i>
13.- Menos de 8 brácteas.....	14.
14.- Inflorescencias con más de 10 capítulos. Bractéolas enteras.....	15.
14.- Inflorescencias con menos de 10 capítulos. Bractéolas con 3 cúspides.....	<i>Eryngium tricuspidatum</i>
15.- Hojas basales divididas, pecíolo no hinchado en su segmento. Eje del capítulo no proyectado.....	16.
15.- Hojas basales no divididas, con el segmento del pecíolo hinchado. Eje del capítulo proyectado en una bráctea como apéndice.....	<i>Eryngium corniculatum</i>
16.- 3 ó 4 brácteas engrosadas y dobladas en la base.....	<i>Eryngium triquetrum</i>
16.- 5 ó 7 brácteas más o menos aladas en la base.....	<i>Eryngium campestre</i>
17.- Brácteas de lanceoladas a lineares. Sépalos menores de 4 mm.....	18.
17.- Brácteas de ovaladas a oval-lanceoladas, sépalos de 4 a 5 mm.....	<i>Eryngium maritimum</i>
18.- Capítulos pendunculados. Tallos erectos, normalmente no ramificados desde la base.....	19.
18.- Capítulos sésiles. Tallos procumbentes (tumbados) ramificados desde la base.....	<i>Eryngium ilicifolium</i>
19.- Brácteas con más de 6 pares de dientes o espinas.....	20.
19.- Brácteas con menos de 6 pares de dientes o espinas.....	21.
20.- Limbo de la hoja decurrente sobre el pecíolo.....	<i>Eryngium aquifolium</i>
20.- Limbo de la hoja no decurrente sobre el pecíolo.....	<i>Eryngium tricuspidatum</i>
21.- Hojas basales divididas.....	25.
21.- Hojas basales no divididas, aunque con frecuencia profundamente dentadas.....	22.
22.- Inflorescencia estricta, con 8 ó menos capítulos.....	<i>Eryngium tricuspidatum</i>
22.- Inflorescencia prolongada, con más de 10 capítulos.....	23.
23.- Sépalos aristados.....	24.
23.- Sépalos mucronados.....	<i>Eryngium creticum</i>
24.- Capítulos superando la mitad de las brácteas.....	<i>Eryngium planum</i>
24.- Capítulos no superando la mitad de las brácteas.....	<i>Eryngium dichotomum</i>
25.- Limbo de las hojas basales con pecíolo alado.....	26.

25.- Limbo de las hojas basales no decurrente sobre el pecíolo.....	28.
26.- Hojas basales con segmentos, 2 ó 3 veces pinnatisectas.....	
.....	<i>Eryngium amethystinum</i>
26.- Hojas basales con segmentos de dentados a pinnatisectos.....	27.
27.- Hojas y brácteas ligeramente coriáceas, escasamente puntiagudas. Brácteas de 1 a 3 cm, de 3 a 6 pares de espinas.....	<i>Eryngium dilatatum</i>
27.- Hojas y brácteas muy coriáceas, fuertemente puntiagudas. Brácteas de 3 a 5 cm, 1, 2 ó 3 pares de espinas.....	<i>Eryngium glaciale</i>
28.- Menos de 10 brácteas.....	29.
28.- Numerosas brácteas, de 10 a 15.....	<i>Eryngium bourgatii</i>
29.- Bractéolas con 3 cúspides.....	31.
29.- Bractéolas enteras.....	30.
30.- Hojas basales dentadas con segmentos de 3 divisiones.....	
.....	<i>Eryngium dichotomum</i>
30.- Hojas basales pinnatisectas con 2 segmentos.....	<i>Eryngium campestre</i>
31.- Inflorescencia estricta, con menos de 10 capítulos.....	32.
31.- Inflorescencia prolongada, normalmente con 30-100 capítulos.....	
.....	<i>Eryngium creticum</i>
32.- Brácteas estrechamente linear-lanceoladas de 1 a 2 mm de ancho en la mitad de su longitud. Hojas basales con 3 divisiones.....	<i>Eryngium tricuspidatum</i>
32.- Brácteas linear-lanceoladas, de 2.5 a 4 mm de ancho en la mitad de su longitud. Hojas basales palmatisectas.....	<i>Eryngium palmatum</i>

ANEXO II: Especies descritas del género *Eryngium*

Especies del género *Eryngium* descritas y aceptadas actualmente en todo el mundo. Este listado ha sido obtenido de la base de datos de “International Plant Name Index” a través de internet (www.ipni.org).

- 1.- *Eryngium affine* H.Wolff
- 2.- *Eryngium agavifolium* Griseb.
- 3.- *Eryngium albovillosum* Forsk.
- 4.- *Eryngium alismaefolium* Greene
- 5.- *Eryngium aloifolium* Mart.ex Urban
- 6.- *Eryngium alpinum* Linn.
- 7.- *Eryngium altamiranoi* Hemsl. & Rose
- 8.- *Eryngium alternatum* Coult. & N.E.Rose
- 9.- *Eryngium amathymbicum* K.-Pol.
- 10.- *Eryngium americanum* Walt.
- 11.- *Eryngium amethystinodes* Kuntze
- 12.- *Eryngium amethystinum* Lam.
- 13.- *Eryngium amorginum* K.H.Rechinger
- 14.- *Eryngium andersonii* Lag.ex Loud.
- 15.- *Eryngium andicola* H.Wolff
- 16.- *Eryngium andicolum* H.Wolff
- 17.- *Eryngium angustifolium* DC.
- 18.- *Eryngium anomalum* Hook. & Arn.
- 19.- *Eryngium antiatlanticum* S.L.Jury
- 20.- *Eryngium antihystericum* Rottl.
- 21.- *Eryngium aquaticum* Linn.
 - 21.1. *Eryngium aquaticum* var. *floridanum* (J.M.Coult. & Rose) Mathias & Constance
 - 21.2. *Eryngium aquaticum* var. *normale* H.Wolff
 - 21.3. *Eryngium aquaticum* var. *ravenelii* (A.Gray) Mathias & Constance
 - 21.4. *Eryngium aquaticum* var. *subinerme* H.Wolff
- 22.- *Eryngium aquifolium* Cav.
- 23.- *Eryngium argutum* Hemsl.ex H.Wolff
- 24.- *Eryngium argyreum* Maire
- 25.- *Eryngium aristulatum* Jepson
 - 25.1. *Eryngium aristulatum* subsp. *parishii* (Coulter & Rose) R.M.Beauchamp
 - 25.2. *Eryngium aristulatum* var. *hooveri* M.Y.Sheikh
- 26.- *Eryngium armatum* Coult. & N.E.Rose
- 27.- *Eryngium aromaticum* Baldw.

- 28.- *Eryngium articulatum* Hook.
28.1. *Eryngium articulatum* var. *bakeri* Jeps.
28.2. *Eryngium articulatum* var. *microcephalum* J.M.Coult. & Rose
- 29.- *Eryngium arvense* Phil.
30.- *Eryngium asperifolium* Delar.
31.- *Eryngium atlanticum* Battandier & Pitard
32.- *Eryngium australe* Wulf. & West ex Schult.
33.- *Eryngium axilliflorum* Turcz.
34.- *Eryngium* × *embergeri* Sennen
35.- *Eryngium* × *hybridum* Hort.ex Bergmans
36.- *Eryngium* × *mohamedanii* Font Quer & Pau
37.- *Eryngium* × *rocheri* P.Fourn.
38.- *Eryngium* × *zabelii* Hort.ex Bergmans
39.- *Eryngium balansae* H.Wolff
40.- *Eryngium balchanicum* Bobrov
41.- *Eryngium baldwini* Spreng.
42.- *Eryngium barrelieri* Boiss.
43.- *Eryngium beecheyanum* Hook. & Arn.
44.- *Eryngium bellidifolium* Decne.
45.- *Eryngium biehersteinianum* Nevski
46.- *Eryngium billardieri* Delar.
47.- *Eryngium bithynicum* Boiss.
48.- *Eryngium bocconi* Lam.
49.- *Eryngium boissieuanum* H.Wolff
50.- *Eryngium bonplandi* Delar.
51.- *Eryngium bonplandianum* H.B. & K.
52.- *Eryngium bornmuelleri* Nabelek
53.- *Eryngium bossieuanum* H.Wolff
54.- *Eryngium bourgati* Gouan
54.1. *Eryngium bourgatii* subsp. *heldreichii* (Boiss.) P.H Davis
54.2. *Eryngium bourgatii* subsp. *hispanicum* (Willk. & Lange) S.Rivas-Martínez, F.Fernández González & D.Sánchez-Mata
- 55.- *Eryngium bovei* Boiss.
56.- *Eryngium bracteosum* Griseb.
57.- *Eryngium brasiliense* L.Constance
58.- *Eryngium bromeliaefolium* Delar.
59.- *Eryngium buchtienii* H.Wolff
60.- *Eryngium bungei* Boiss.
61.- *Eryngium bupleuroides* Hook. & Arn.
62.- *Eryngium cabrerae* Pontiroli

-
- 63.- *Eryngium caeruleescens* Jacquem.ex C.B.Clarke
64.- *Eryngium caespitiferum* Font Quer & Pau
65.- *Eryngium caffirum* K.Pol.
66.- *Eryngium calaster* Standley
67.- *Eryngium californicum* Jepson
68.- *Eryngium campestre* Linn.
69.- *Eryngium camporum* Glaziou
70.- *Eryngium canaliculatum* Cham. & Schlecht.
71.- *Eryngium cardesii* Clos
72.- *Eryngium caricinum* Standley
73.- *Eryngium carlinae* Delar.
 73.1. *Eryngium carlinae* var. *decumbens* DC.
 73.2. *Eryngium carlinae* var. *erectum* DC.
74.- *Eryngium carlinoides* Boiss.
75.- *Eryngium carthamoides* Sm.
76.- *Eryngium castrense* Jepson
 76.1. *Eryngium castrense* var. *vallicola* Jeps.
77.- *Eryngium caucasicum* Fisch.ex Steud.
78.- *Eryngium cervantesii* Chapm.
79.- *Eryngium cervantesii* Delar.
80.- *Eryngium chamissonis* Urban
81.- *Eryngium chevalieri* Sennen
82.- *Eryngium chubutense* Neger ex P.Dusen
83.- *Eryngium ciliatum* Cham. & Schlecht.
84.- *Eryngium columnare* Hemsl.
85.- *Eryngium commutatum* H.Wolff
86.- *Eryngium comosum* Delar.
87.- *Eryngium compactum* Small
88.- *Eryngium confusum* Hemsl. & Rose
89.- *Eryngium constancei* M.Y.Sheikh
90.- *Eryngium coquiensanum* Phil.
91.- *Eryngium corallinum* Mathias & Constance
92.- *Eryngium corniculatum* Lam.
93.- *Eryngium cornutum* Donn
94.- *Eryngium coronatum* Hook. & Arn.
95.- *Eryngium coronopifolium* Decne.
96.- *Eryngium costaricense* H.Wolff
97.- *Eryngium crantzioides* Griseb.
98.- *Eryngium crassisquamosum* Hemsl.
99.- *Eryngium creticum* Lam.

- 100.- *Eryngium crinitum* Lange
- 101.- *Eryngium cryptanthum* Hemsl.
- 102.- *Eryngium cuneifolium* Small
- 103.- *Eryngium cyaneum* Sibth. & Sm.
- 104.- *Eryngium cylindraceum* Willd.ex Spreng.
- 105.- *Eryngium cylindricum* Larranaga
- 106.- *Eryngium cymosum* Delar.
- 107.- *Eryngium dalla-torrei* M.Hiroe
- 108.- *Eryngium dalmaticum* Teyber
- 109.- *Eryngium davisii* Kit Tan & B.Yildiz
- 110.- *Eryngium decaisneanum* Urban
- 111.- *Eryngium delarocheanum* H.Wolff
- 112.- *Eryngium deppeanum* Cham. & Schlecht.
- 113.- *Eryngium depressum* Hook. & Arn.
 - 113.1. *Eryngium depressum* var. *bridgesii* H.Wolff
 - 113.2. *Eryngium depressum* var. *eudepressum* H.Wolff
 - 113.3. *Eryngium depressum* var. *flaccidum* Hook. & Arn.
 - 113.4. *Eryngium depressum* var. *rigidum* Hook. & Arn.
- 114.- *Eryngium desertorum* Zohary
- 115.- *Eryngium dichotomum* Desf.
- 116.- *Eryngium diffusum* Torr.
- 117.- *Eryngium digitifolium* Stapf & Wettst.ex Stapf
- 118.- *Eryngium dilatatum* Lam.
- 119.- *Eryngium discolor* S.Wats.
- 120.- *Eryngium divaricatum* Hook. & Arn.
- 121.- *Eryngium diversifolium* Phil.
- 122.- *Eryngium doraе* C.Norman
- 123.- *Eryngium dubium* Tratt.
- 124.- *Eryngium duriaeanum* J.Gay
- 125.- *Eryngium duriaei* J.Gay
- 126.- *Eryngium duriberum* Sennen & Pau
- 127.- *Eryngium dusenii* H.Wolff
- 128.- *Eryngium ebracteatum* Lam.
 - 128.1. *Eryngium ebracteatum* var. *plicatum* Beauverd
 - 128.2. *Eryngium ebracteatum* var. *poterioides* (Griseb.) Urb.
 - 128.3. *Eryngium ebracteatum* var. *typicum* H.Wolff
- 129.- *Eryngium eburneum* Decne.
- 130.- *Eryngium echinatum* Urban
- 131.- *Eryngium ekmanii* H.Wolff
- 132.- *Eryngium elegans* Cham. & Schlecht.

-
- 132.1. *Eryngium elegans* var. *boliviense* Urb.
132.2. *Eryngium elegans* var. *genuinum* Urb.
132.3. *Eryngium elegans* var. *longispinosum* H.Wolff
132.4. *Eryngium elegans* var. *macrocephalum* Urb.
132.5. *Eryngium elegans* var. *microcephalum* Urb.
132.6. *Eryngium elegans* var. *uncinatum* (Cham.) Urb.
133.- *Eryngium elongatum* Coult. & Rose
134.- *Eryngium endlichii* H.Wolff
135.- *Eryngium eriophorum* Cham. & Schlecht.
135.1. *Eryngium eriophorum* var. *setosum* H.Wolff
135.2. *Eryngium eriophorum* var. *typicum* H.Wolff
135.3. *Eryngium eriophorum* var. *vegetius* (Cham.) Urb. in Mart.
136.- *Eryngium erosum* Urb.
137.- *Eryngium eurycephalum* Malme
138.- *Eryngium expansum* F.Muell.
139.- *Eryngium falcatum* Delar.
140.- *Eryngium falcifolium* Irgang
141.- *Eryngium farinosum* Glaziou
142.- *Eryngium fernandezianum* Skottsberg
143.- *Eryngium ferrisiae* L.Constance
144.- *Eryngium filiforme* Shuttl.ex A.Gray
145.- *Eryngium fistulosum* Phil.
146.- *Eryngium flaccidum* Hook. & Arn.
147.- *Eryngium floribundum* Cham. & Schlecht.
147.1. *Eryngium floribundum* var. *angustifolium* Urb.
147.2. *Eryngium floribundum* var. *pycnocephalum* Urb.
147.3. *Eryngium floribundum* var. *serroides* Urb.
148.- *Eryngium floridanum* Coult. & N.E.Rose
149.- *Eryngium fluitans* M.E.Jones
150.- *Eryngium fluminense* Urban
151.- *Eryngium foetidum* Linn.
152.- *Eryngium foliosum* Scheele
153.- *Eryngium fontanum* A.E.Holland & E.J.Thompson
154.- *Eryngium frutescens* Moris
155.- *Eryngium galeottii* Hemsl.
156.- *Eryngium galioides* Lam.
157.- *Eryngium gentryi* L.Constance & R.A.Bye
158.- *Eryngium ghiesbreghtii* Decne.
159.- *Eryngium giganteum* Bieb.
160.- *Eryngium glaciale* Boiss.

- 161.- *Eryngium glaucum* Hoffm.
 162.- *Eryngium glaziovianum* Urban
 163.- *Eryngium globosum* Jepson
 163.1. *Eryngium globosum* var. *medium* Jeps.
 164.- *Eryngium glomeratum* Lam.
 165.- *Eryngium glossophyllum* H.Wolff
 166.- *Eryngium goldmani* Hemsl.
 167.- *Eryngium goulartii* Glax. & Urb.ex Urb.
 168.- *Eryngium goyazense* Urb.
 169.- *Eryngium gracile* Delar.
 170.- *Eryngium gramineum* Delar.
 171.- *Eryngium grande* Hemsl. & Rose
 172.- *Eryngium gruinum* Hornem.
 173.- *Eryngium guatemalense* Hemsl.
 174.- *Eryngium gymnocephalum* Steud.
 175.- *Eryngium haenkei* Presl.ex DC.
 176.- *Eryngium hainesii* C.C.Townsend
 177.- *Eryngium harknessii* Curran ex Greene
 178.- *Eryngium harmsianum* H.Wolff
 179.- *Eryngium hassleri* H.Wolff
 180.- *Eryngium hedgeanum* Kit Tan & B.Yildiz
 181.- *Eryngium heldreichii* Boiss.
 182.- *Eryngium hemisphaericum* Urban
 182.1. *Eryngium hemisphaericum* var. *abbreviatum* Urb.
 182.2. *Eryngium hemisphaericum* var. *elongatum* Urb. in Mart.
 183.- *Eryngium hemsleyanum* H.Wolff
 184.- *Eryngium heteracanthum* Teyber
 185.- *Eryngium heterophyllum* Engelm.
 186.- *Eryngium hookeri* Walp.
 187.- *Eryngium horminoides* DC.
 188.- *Eryngium horridum* Malme
 189.- *Eryngium humboldtianum* H.B. & K.
 190.- *Eryngium humboldtii* Delar.
 191.- *Eryngium humifusum* Clos
 191.1. *Eryngium humifusum* var. *pratense* Reiche
 191.2. *Eryngium humifusum* var. *typicum* H.Wolff
 192.- *Eryngium humile* Cav.
 192.1. *Eryngium humile* subvar. *acaule* Wedd.
 192.2. *Eryngium humile* var. *gigantophyllum* H.Wolff
 192.3. *Eryngium humile* var. *latipes* Jameson

-
- 192.4. *Eryngium humile* var. *multiradiatum* Hieron. ex H.Wolff
192.5. *Eryngium humile* var. *radiciflorum* Hieron.
192.6. *Eryngium humile* var. *stellatum* Hieron.
192.7. *Eryngium humile* var. *typicum* H.Wolff
193.- *Eryngium huteri* Porta & Rigo ex Porta
194.- *Eryngium illex* P.H.Davis
195.- *Eryngium ilicifolium* Lam.
196.- *Eryngium inaccessum* Skottsbo.
197.- *Eryngium incognitum* Pavlov
198.- *Eryngium integrifolium* Walt.
198.1. *Eryngium integrifolium* var. *lanceolatum* H.Wolff
198.2. *Eryngium integrifolium* var. *ludovicianum* J.M.Coult. & Rose
198.3. *Eryngium integrifolium* var. *typicum* H.Wolff
199.- *Eryngium intermedium* Weinm.
200.- *Eryngium involucratum* Coult. & N.E.Rose
201.- *Eryngium irwinii* L.Constance
202.- *Eryngium isauricum* J.Contandriopoulos & P.Quezel
203.- *Eryngium jaliscense* Mathias & Constance
204.- *Eryngium jepsoni* Coult. & Rose
204.1. *Eryngium jepsonii* var. *parishii* (J.M.Coult. & Rose) Jeps.
205.- *Eryngium junceum* Cham. & Schlecht.
205.1. *Eryngium junceum* subsp. *erosum* (Urb.) H.Wolff
205.2. *Eryngium junceum* subsp. *juncifolium* Urb. in Mart.
205.3. *Eryngium junceum* subsp. *setigeum* Urb.
206.- *Eryngium juncifolium* (Urban) Mathias & Constance
207.- *Eryngium juresianum* (Lainz) Lainz
208.- *Eryngium karatavicum* Iljin
209.- *Eryngium kermanense* Bornm.
210.- *Eryngium kermanense* Bornmuller ex H.Wolff
211.- *Eryngium koehneanum* Urban
212.- *Eryngium kotschyi* Boiss.
213.- *Eryngium kurtzi* Hicken
214.- *Eryngium lacustre* Pohl ex Urban
215.- *Eryngium laeve* Brouss.ex Schult.
216.- *Eryngium langlassei* H.Wolff
217.- *Eryngium larranagai* M.Hiroe
218.- *Eryngium lassauxii* Decne.
219.- *Eryngium lateriflorum* Lam.
220.- *Eryngium latifolium* Gilib.
221.- *Eryngium laxibracteum* Mathias

- 222.- *Eryngium lazae* Pau
223.- *Eryngium leavenworthii* Torr. & Gray
224.- *Eryngium lemmoni* Coult. & N.E.Rose
225.- *Eryngium leptophyllum* H.Wolff
226.- *Eryngium leptopodum* Hemsl.
227.- *Eryngium leucacanthum* St.Lag.
228.- *Eryngium lineare* Vell.
229.- *Eryngium lingua-tucani* Mart.
230.- *Eryngium loesenerianum* H.Wolff
231.- *Eryngium longibractum* M.Hiroe
232.- *Eryngium longifolium* Cav.
233.- *Eryngium longipetiolatum* Hemsl.
234.- *Eryngium longirameum* Turcz.
235.- *Eryngium longispinum* Coult. & Rose ex Hemsl.
236.- *Eryngium longistylum* Coult. & Rose
237.- *Eryngium lorentzii* H.Wolff
238.- *Eryngium ludovicianum* Morong
239.- *Eryngium luzulaefolium* Cham. & Schlecht.
240.- *Eryngium lycium* Stapf & Wettst.ex Stapf
241.- *Eryngium macracanthum* Phil.
242.- *Eryngium macrocalyx* Schrenk
243.- *Eryngium madreense* S.Wats.
244.- *Eryngium malmeanum* H.Wolff
245.- *Eryngium marginatum* Pohl ex Urban
246.- *Eryngium marinum* Garsault
247.- *Eryngium maritimum* Linn.
248.- *Eryngium marocanum* Pitard
249.- *Eryngium mathiasiae* M.Y.Sheikh
250.- *Eryngium mauritanicum* Pomel
251.- *Eryngium medium* Hemsl.
252.- *Eryngium megapotamicum* Malme
253.- *Eryngium mesopotamicum* T.M.Pedersen
254.- *Eryngium mettauerei* Wood
255.- *Eryngium mexiae* L.Constance
256.- *Eryngium mexicanum* S.Wats.
257.- *Eryngium microcephalum* Willd.ex Spreng.
258.- *Eryngium minimum* Coult. & Rose
259.- *Eryngium mirandum* Bobrov
260.- *Eryngium molleri* Gandoger
261.- *Eryngium moluccanum* Buwalda

- 262.- *Eryngium monocephalum* Cav.
 263.- *Eryngium montanum* Coult. & N.E.Rose
 264.- *Eryngium moritzii* H.Wolff
 265.- *Eryngium multicapitatum* Morong
 266.- *Eryngium multifidum* Sibth. & Sm.
 267.- *Eryngium nasturtiifolium* Juss.ex Delar.
 268.- *Eryngium nelsoni* Coult. & N.E.Rose
 269.- *Eryngium nigromontanum* Boiss. & Buhse
 270.- *Eryngium noeanum* Boiss.
 271.- *Eryngium nudicaule* Lam.
 271.1. *Eryngium nudicaule* var. *bellidifolium* (Decne.) Urb.
 271.2. *Eryngium nudicaule* var. *ctenodes* Griseb.
 271.3. *Eryngium nudicaule* var. *napuliferum* J.Gay
 271.4. *Eryngium nudicaule* var. *peruvianum* Urb.
 271.5. *Eryngium nudicaule* var. *pinnatifidum* Urb.
 271.6. *Eryngium nudicaule* var. *typicum* Beauverd
 272.- *Eryngium nudiflorum* Willd.ex Spreng.
 273.- *Eryngium nudum* Gill. & Hook.
 274.- *Eryngium oblanceolatum* Coult. & Rose
 275.- *Eryngium octophyllum* Korovin
 276.- *Eryngium odoratum* Lam.
 277.- *Eryngium officinale* Garsault
 278.- *Eryngium oligodon* Griseb.
 279.- *Eryngium oliverianum* Delar.
 280.- *Eryngium ombrophilum* Dusen & H.Wolff
 281.- *Eryngium orientale* Mill.
 282.- *Eryngium ovalifolium* Michx.
 283.- *Eryngium ovinum* A.Cunn.
 284.- *Eryngium painteri* Hemsl. & Rose
 284.1. *Eryngium painteri* var. *gigantophyllum* H.Wolff
 284.2. *Eryngium painteri* var. *typicum* H.Wolff
 285.- *Eryngium pallescens* Mill.
 286.- *Eryngium palmatum* Panc. & Vis.
 287.- *Eryngium palmeri* Hemsl.
 288.- *Eryngium palmito* Boiss. & Heldr.
 289.- *Eryngium paludosum* (C.Moore & Betche) P.W.Michael
 290.- *Eryngium palustre* Hort.Madr.ex DC.
 291.- *Eryngium pamiralaicum* Korovin
 292.- *Eryngium pandanifolium* Cham. & Schlecht.
 292.1. *Eryngium pandanifolium* var. *atrocephalum* Kuntze

- 292.2. *Eryngium pandanifolium* var. *chamissonis* (Urban) Mathias & Constance
 292.3. *Eryngium pandanifolium* var. *lasseauxii* (Dcne.) Mathias & Constance
 293.- *Eryngium paniculatum* Cav. & Dombey ex Delar.
 293.1. *Eryngium paniculatum* var. *bracteosum* DC.
 293.2. *Eryngium paniculatum* var. *chilense* DC.
 293.3. *Eryngium paniculatum* var. *litorale* G.Kunkel
 293.4. *Eryngium paniculatum* var. *oligodon* DC.
 294.- *Eryngium paraguariense* Urb.
 295.- *Eryngium parishii* Coult. & Rose
 296.- *Eryngium parviflorum* Sibth. & Sm.
 297.- *Eryngium parvulum* Phil.
 298.- *Eryngium pauciflorum* Hoffingg. & Link
 299.- *Eryngium paucisquamosum* Hemsl.
 300.- *Eryngium pectinatum* Presl ex DC.
 301.- *Eryngium pedunculare* K.-Pol.
 302.- *Eryngium pendletonense* K.L.Marsden & M.G.Simpson
 303.- *Eryngium pentanthum* Link ex Steud.
 304.- *Eryngium pentechinum* Sieber ex DC.
 305.- *Eryngium petiolatum* Hook.
 305.1. *Eryngium petiolatum* var. *armatum* S.Watson
 305.2. *Eryngium petiolatum* var. *juncifolium* A.Gray
 305.3. *Eryngium petiolatum* var. *minimum* J.M.Coult. & Rose
 306.- *Eryngium phyteumae* Delar.
 307.- *Eryngium phyteumatos* Benth.
 308.- *Eryngium pilularioides* Hemsl. & Rose
 309.- *Eryngium pinnatifidum* Bunge
 310.- *Eryngium pinnatisectum* Jepson
 311.- *Eryngium planifolium* Pall.
 312.- *Eryngium plantagineum* F.Muell.
 313.- *Eryngium plantaginifolium* H.Wolff
 314.- *Eryngium planum* Linn.
 315.- *Eryngium platyphyllum* Decne.
 316.- *Eryngium plukenetii* Ell.
 317.- *Eryngium pohlianum* Urban
 318.- *Eryngium polycephalum* Hausskn.ex H.Wolff
 319.- *Eryngium polyrhizum* Clos
 320.- *Eryngium poteriodes* Griseb.
 321.- *Eryngium poterium* Chod.
 322.- *Eryngium praealtum* A.Gray
 323.- *Eryngium pratense* Phil.

- 323.1. *Eryngium pratense* var. *depressa* Phil.
324.- *Eryngium pringlei* Hemsl. & Rose
325.- *Eryngium pristis* Cham. & Schlecht.
325.1. *Eryngium pristis* var. *abbreviatum* H.Wolff
325.2. *Eryngium pristis* var. *eupristis* H.Wolff
325.3. *Eryngium pristis* var. *mitigatum* Malme
326.- *Eryngium proliferum* Brade
327.- *Eryngium prostratum* Wood
327.1. *Eryngium prostratum* var. *disjunctum* Fernald
327.2. *Eryngium prostratum* var. *foliosum* Alph.Wood
328.- *Eryngium proteaeflorum* Delar.
329.- *Eryngium pseudojunceum* Clos
329.1. *Eryngium pseudojunceum* var. *bracteosum* H.Wolff
329.2. *Eryngium pseudojunceum* var. *crantzioides* Reiche
329.3. *Eryngium pseudojunceum* var. *fistulosum* Reiche
330.- *Eryngium pseudothoriifolium* J.Contandriopoulos & P.Quezel
331.- *Eryngium pskemense* Pavlov
332.- *Eryngium puberulentum* Hemsl. & Rose
333.- *Eryngium pulchellum* Phil.
334.- *Eryngium pumilum* Gilib.
335.- *Eryngium purpuratum* Sm.
336.- *Eryngium purpusii* Hemsl. & Rose
337.- *Eryngium pusillum* Delar.
338.- *Eryngium pyramidale* Boiss. & Haussk.ex Boiss.
339.- *Eryngium racemosum* Jepson
340.- *Eryngium radiatum* Willd.ex Spreng.
341.- *Eryngium radiciflorum* Tratt.
342.- *Eryngium ramboanum* Mathias & Constance
343.- *Eryngium ranunculoides* Benth.
344.- *Eryngium rauhianum* Mathias & Constance
345.- *Eryngium raulinii* Mathias & Constance
346.- *Eryngium ravenellii* A.Gray
347.- *Eryngium rechingeri* S.G.Tamamschian & M.G.Pimenov
348.- *Eryngium regnellii* Malme
349.- *Eryngium reitzii* Mathias & Constance
350.- *Eryngium reptans* Hemsl.
351.- *Eryngium rigidum* Lam.
352.- *Eryngium riparium* Larranaga
353.- *Eryngium rochei* L.Constance
354.- *Eryngium rojasii* H.Wolff

- 355.- *Eryngium rosei* Hemsl.
 356.- *Eryngium rostratum* Cav.
 356.1. *Eryngium rostratum* var. *diversifolium* Phil.
 356.2. *Eryngium rostratum* var. *paludosum* C.Moore & Betche
 356.3. *Eryngium rostratum* var. *rostratum* Cav.
 356.4. *Eryngium rostratum* var. *subdecumbens* Benth.
 356.5. *Eryngium rostratum* var. *typicum* H.Wolff
 356.6. *Eryngium rostratum* var. *typicum* H.Wolff
 357.- *Eryngium sanguisorba* Cham. & Schlecht.
 357.1. *Eryngium sanguisorba* var. *rosulatum* Urb.
 358.- *Eryngium sarcophyllum* Hook. & Arn.
 359.- *Eryngium scaposum* Turcz.
 360.- *Eryngium scariosum* Delar.
 361.- *Eryngium schaffneri* Hemsl.
 362.- *Eryngium schiedeanum* Cham. & Schlecht.
 363.- *Eryngium schwackeanum* Urb.ex H.Wolff
 364.- *Eryngium scirpinum* Cham.
 365.- *Eryngium seatonii* Coult. & N.E.Rose
 366.- *Eryngium seleri* H.Wolff
 367.- *Eryngium sellowii* H.Wolff
 368.- *Eryngium serbicum* Panc.
 369.- *Eryngium serra* Cham. & Schlecht.
 370.- *Eryngium serratum* Cav.
 371.- *Eryngium siculum* Lojac.
 372.- *Eryngium smithii* Mathias & Constance
 373.- *Eryngium sparganoides* Clos
 374.- *Eryngium sparganophyllum* Hemsl.
 375.- *Eryngium spiculosum* Hemsl.
 376.- *Eryngium spina-alba* Auct.
 377.- *Eryngium spinalba* Vill.
 378.- *Eryngium spinisepalum* Mathias
 378.1. *Eryngium spinosepalum* var. *medium* (Jeps.) Mathias
 379.- *Eryngium spinosissimum* Stapf & Wettst.ex Stapf.
 380.- *Eryngium spinospealum* Mathias
 381.- *Eryngium stellatum* Mutis ex Delar.
 382.- *Eryngium stenolobum* Hemsl.
 383.- *Eryngium stenophyllum* Urban
 383.1. *Eryngium stenophyllum* var. *corymbosum* Urb.
 383.2. *Eryngium stenophyllum* var. *hassleri* Urb.
 383.3. *Eryngium stenophyllum* var. *subracemosum* Urb.

-
- 384.- *Eryngium strotheri* L.Constance & J.M.Affolter
385.- *Eryngium suaveolens* Brouss.ex Desf.
386.- *Eryngium subacaule* Cav.
387.- *Eryngium subinerme* (Wolff) Mathias & Constance
388.- *Eryngium subulatum* Vell.
389.- *Eryngium supinum* (F.Muell.) J.M.Black
390.- *Eryngium synchaetum* Coult. & Rose
391.- *Eryngium syriacum* Lam.
392.- *Eryngium tenue* Lam.
393.- *Eryngium tenuissimum* Hemsl.
394.- *Eryngium ternatum* Poir.
395.- *Eryngium tetracephalum* Bunge
396.- *Eryngium thessalonicum* Nadji &
397.- *Eryngium thoraefolium* Boiss.
398.- *Eryngium thyrsoideum* Boiss.
399.- *Eryngium tournefortianum* Sternb.
400.- *Eryngium tournefortii* Bub.
401.- *Eryngium tricuspdatum* Linn.
 401.1. *Eryngium tricuspdatum* subsp. *bocconeii* (Lam.) A.Wörz
402.- *Eryngium trifidum* Linn.Diss.Demons.
403.- *Eryngium tripartitum* Desf.
404.- *Eryngium triquetrum* Vahl
405.- *Eryngium tuberosum* Rafin.
406.- *Eryngium tucano* Vell.
407.- *Eryngium tzeltal* L.Constance
408.- *Eryngium uncinatum* Cham. & Schlecht.
409.- *Eryngium unifultum* Clos
410.- *Eryngium urbanianum* H.Wolff
411.- *Eryngium uruguayense* M.Hiroe
412.- *Eryngium variifolium* Coss.
413.- *Eryngium vaseyi* Coult. & N.E.Rose
 413.1. *Eryngium vaseyi* var. *castrense* (Jeps.) Hoover ex Mathias & Constance
 413.2. *Eryngium vaseyi* var. *globosum* (Jeps.) Hoover ex Mathias & Constance
 413.3. *Eryngium vaseyi* var. *oblanceolatum* Jeps.
 413.4. *Eryngium vaseyi* var. *vallicola* (Jeps.) Munz
414.- *Eryngium venustum* Bartlett ex L.Constance
415.- *Eryngium vesiculosum* Labill.
 415.1. *Eryngium vesiculosum* var. *elatior* H.Wolff
 415.2. *Eryngium vesiculosum* var. *minor* H.Wolff
 415.3. *Eryngium vesiculosum* var. *vesiculosum* Labill.

- 416.- *Eryngium virens* Link
417.- *Eryngium virgatum* Lam.
 417.1. *Eryngium virgatum* var. *ludovicianum* Morong in J.M.Coult. & Rose
418.- *Eryngium virginianum* Ell.
419.- *Eryngium virginianum* Lam.
420.- *Eryngium visianii* Teyber
421.- *Eryngium viviparum* J.Gay
422.- *Eryngium vulgare* Lam.
423.- *Eryngium wanaturi* Woronow
424.- *Eryngium watsoni* Coult. & Rose
425.- *Eryngium weberbaueri* H.Wolff
426.- *Eryngium wiegandii* Adam.
427.- *Eryngium wolffii* Mathias
428.- *Eryngium woronowi* Bordz.
429.- *Eryngium wrightii* A.Gray
430.- *Eryngium yuccaefolium* Michx.
 430.1. *Eryngium yuccaefolium* var. *synchaetum* A.Gray in J.M.Coult. & Rose
 430.2. *Eryngium yuccaefolium* var. *synchoetum* A.Gray
431.- *Eryngium zabelii* Hort.ex Hegi
432.- *Eryngium zanonii* Lam.
433.- *Eryngium zosterifolium* H.Wolff

ANEXO III: Localidades de *Eryngium* en la Península Ibérica

1.- *Eryngium aquifolium* Cav.

- BCF-46727: Málaga: Base de la Sierra de Carratraca, Alora. 30SUF47.
 BCF-46728: Cádiz: Baetica, pr. Benaocaz, supra Ubrique. 30STF86.
 BCF-46729: Cádiz, excursión de la IPE.
 BCF-46730: Cádiz: Baetica pr. Benaocaz, supra Ubrique. 30SUF47.
 FCO-02678: Málaga: Sierra de Carratraca. 30SUF47.
 FCO-02679: Málaga: Sierra de Carratraca. 30SUF47.
 MA-084829: Málaga: Sierra de las Nieves. 30SUF26.
 MA-084830: Málaga: Sierra de Ronda. 30SUF06.
 MA-084832: Málaga: Puerto de las Pedrizas. 30SUF79.
 MA-084834: Cádiz: Baetica, Benaocaz, supra Ubrique. 30SUF47.
 MA-084838: Cádiz: Cerca de Algeciras. 30STF70.
 MA-177189: Cádiz: Algeciras. 30STF70.
 MA-201878: Málaga: Serranía de Ronda. 30SUF06.
 MA-325140: Málaga: Sierra de Carratraca, Alora. 30SUF47.
 MA-341911: Cádiz: Sierra de la Plata. 30STF50.
 MA-461510: Cádiz: Benaocaz, río Tavizna. 30STF7867.
 MA-461620: Cádiz: El Bosque, Km. 17-18 a Prado de Rey. 30STF7672.
 MA-461664: Cádiz: Benaocaz, Km 5-6 Ubrique-El Bosque. 30SUF47.
 MA-461716: Cádiz: Algodonales, S^a de Líjar. 30STF88.
 MACB-39918: Jaén: Beas de Segura. 30SWH1330.
MACB-73211: Cádiz: Ctra. de Grazalema a Zahara, Km-1. 30STF7871

2.- *Eryngium bourgatti* Gouan

- BCF-46731: Burgos: Obarenes. 30TVN82.
 BCF-46732: Álava: Campos de Corro. 30TVN84.
 BCF-46733: Burgos: Cubilla, Monte Umión. 30TVN83.
 BCF-46734: Lérida: Valle de Aran. 31TCH33.
 BCF-46735: Lérida: Vers le Pla de Beret. 31TCH34.
 BCF-46736: Lérida: Valle de Arán, entre Viella y Vilach. 31TCH13.
 BCF-46737: Gerona: La Molina. 31TDG18.
 BCF-46738: Andorra: Canillo. 31TCH81.
 BCF-46739: Huesca: Aragüés del Puerto, encima de Labati. 30TXN9735.
 BCF-46740: León: Montes de León, de Puebla de Lillo a Isoba. 30TUN16.
 BCF-46741: Palencia: Cervera de Pisuerga. 30TUN74.
 BCF-43753: León: Puebla de Lillo, Cofiñal. 30TUN1567.

BIO-00242: Santander: Portillo de la Sía. 30TVN5179.
BIO-03232: San Sebastián: Subiendo al Ermio. 30TWN6881.
BIO-04204: Navarra: Limitaciones de Amezcoas. 30TWN6838.
BIO-05722: Burgos: Sierra de Cubilla. 30TVN8530.
BIO-05971: Santander: De Asón a Bustalveinte. 30TVN4983.
BIO-08282: Bilbao: Ceánuri, Monte Gorbea, Campas de Arraba. 30TWN1666.
BIO-08283: Bilbao: Ceánuri, Monte Gorbea, Campas de Arraba. 30TWN1666.
BIO-08284: Bilbao: Ceánuri, Monte Gorbea, Campas de Arraba. 30TWN1666.
BIO-28245: León: Puebla de Lillo, Cofiñal. 30TUN1567.
BIO-29979: Granada: Al pie de la Sierra de la Yedra, cerca del puerto de la Mora. 30SVG52.
FCO-02680: Santander: 30TUN68.
FCO-02681: Asturias: Puerto de Ventana. 29TPH97.
FCO-02682: León: Torrestío. 29TQH47.
FCO-02683: Asturias: Vertiente Norte del Puerto de Ventana. 29TPH97.
FCO-02684: Huesca: Valle de Ordesa. 30TYN32.
FCO-15259: Asturias: Puerto de Ventana. 29TPH97.
FCO-15777: Huesca: Aragües del Puerto. 30TXN9735.
FCO-20305: Cantabria: Macizo central, Picos de Europa, Aliva. 30TUN58.
FCO-22565: Asturias: Tarna. 30TUN17.
FCO-23915: León: Puebla de Lillo, Cofiñal. 30TUN1567.
FCO-24456: Asturias: Santa María de Grado (Grado). 30TTP5808.
JACA-0025062: Cádiz: Algeciras, 30STE79.
JACA-0052885: León: Corona, 30TUN4581.
JACA-0052896: Huesca: Bielsa, 31TBH7528.
JACA-0052985: León: Corona, Caín. 30TUN4584.
JACA-0095580A: Huesca: Jánovas, túnel de Balupor, 31TBH5506.
JACA-0101663: Cádiz: Algeciras. 30STE7394.
JACA-0187386: Granada: Sierra Nevada, Solynieve. 30SVG60.
JACA-0217594: Huesca: Broto. 30TYN3621.
JACA-0250585: Huesca: Hoz de Jaca. 30TYN2130.
JACA-0253778: Huesca: Piedrafita de Jaca. 30TYN1827.
JACA-0276993: Huesca: Bielsa, Pineta, La Estiva. 31TBH6329.
JACA-0307268: Huesca: Ordesa. 30TYN4335.
JACA-0355690: Huesca: Casranesa. 31TCH03.
JACA-0389871: Huesca: Sallent de Gállego. 30TYN1844.
JACA-0390085: Ávila: Puerto del Pico. 30TUK26.
JACA-0397168: Huesca: Aso de Sobremonte. 30TYN1426.
JACA-0416579A: Huesca: Pineta. 31TBH6029.
JACA-0444797: León: Puebla de Lillo. 30TUN1567.
JACA-0454874: Huesca: Hecho, castillo de Acher. 30TXN9043.

JACA-0459773: Álava: Sierra de Cantabria. 30TWN3416.
JACA-0480074: Huesca: Laspuña, Peña Montañesa. 31TBH7108.
JACA-0506991: Ávila: Puerto del Pico. 30TUK26.
JACA-0534191: Granada: Sierra Nevada. 30SVF69.
JACA-0676371: Huesca: Pineta. 31TBH63.
JACA-0683669: Huesca: Aragües del Puerto, Lavati. 30TXN9437.
JACA-0685669: Huesca: Aragües del Puerto, Lavati. 30TXN9437.
JACA-0721581: Huesca: La Fueva, Peña Montañesa. 31TBH7805.
JACA-0771282: Huesca: Peña Montalesa 31TBH7205.
JACA-0816071: Huesca: Torla, Ordesa. 30TYN4126.
JACA-0871980: Huesca: Barbaruéns, Armeña. 31TBH8409.
JACA-0899683: Huesca: Laspuña-Peña Montañesa. 31TBH7008.
JACA-1305383: Huesca: Plan. 31TBH8315.
MA-084983: Cádiz: Puerto de Santa María. 29SQA45.
MA-084984: León: Villadangos del Páramo. 30TTN71
MA-084985: Ávila: Mombeltrán. 30TUL40.
MA-084986: Santander: Valle de Pas. 30TUN78.
MA-084987: Santander: Valle de Liebana, Peña-Rubia. 30TUN77.
MA-084988: Ávila: Sierra de gredos, Puerto del Pico. 30TUK26.
MA-084990: Logroño: Nieva de Cameros. 30TWM27.
MA-084991: Huesca: Panticosa. 30TYN23.
MA-084992: Huesca: Valle de Ordesa. 30TYN32.
MA-084994 :Gerona: Setcases. 31TDG49.
MA-084995: Barcelona: Berga prèrs Corbera. 31TDG06.
MA-084996: Lérida: Valle de Arán. 31TCH33.
MA-084999: Lugo: Sierra del Caurel. 29TPH41.
MA-085000: Asturias: Valle, supra Pajares. 30TTN76.
MA-085002: Álava: Montagnes de Barrio. 30TVN93.
MA-085003: Jaén: Sierra de Castril. 30SWG18.
MA-085005: Ávila: Orillas de la laguna de Gredos. 30TUK04.
MA-085006: Granada: Sierra Nevada. 30SVG70.
MA-144610: Santander: Monegro (Reinosa). 30TVN16.
MA-163620: Lérida: Valle de Arán. 31TCH33.
MA-165043: Vitoria: Macizo de Gorbea. 30TWN16.
MA-173625: Navarra: Monte Irati. 30TXN45.
MA-197313: Asturias: Puerto de San Isidro. 30TUN07.
MA-201874: Salamanca: Sierra de Béjar, El Trampal. 30TTK66.
MA-208029: Palencia: Desfiladero de Piedrasluengas. 30TUN86.
MA-292395: Burgos: Castro Valnera. 30TVN4579.
MA-309677: León: Montes de León, de Puebla de Lillo a Isoba. 30TUN10.

- MA-310081: Santander: de Barago a Dobres. 30TUN66.
MA-310744: Huesca: Valle de Ordesa. 30TYN32.
MA-325138: Palencia: Puerto de Piedrasluengas. 30TUN86.
MA-391844: Huesca: Aragüés del Puerto. 30TXN9735.
MA-393814: Asturias: Puerto de San Isidro. 30TUN07.
MA-407723: Ávila: Circo de Gredos. 30TUK0585.
MA-408102: Santander: Picos de Europa, Fuente Dé, de Vueltona a Collado de la Canalona. 30TUN5282.
MA-415530: Gerona: Collada de Tosas. 31TDG18.
MA-415574: Granada: Sierra Nevada, San Jerónimo. 30SVG60.
MA-420571: Granada: Sierra Nevada, Trevélez. 30SVF79.
MA-439462: Granada: Güéjar-Sierra, Sierra Nevada, hoya de la laguna Larga. 30SVG7001.
MA-439463: Granada: Güéjar-Sierra; Sierra Nevada, hoya de la laguna Larga. 30SVG7001.
MA-451482: Santander: Entre Piñeres y La Fuente. 30TUN78.
MA-471858: Lérida: Valle de Arán. 31TCH33.
MA-480236: Jaén: Quesada: Vertiente occidental del pico de Cabañaas. 30SWG0385.
MA-480237: Jaén: Quesada: Quesada, loma de Gualay. 30SWG0386.
MA-480239: Jaén: Santiago de la Espada, Sierra de Banderillas, ladera occidental. 30SWH1907.
MA-483227: Huesca: Barranco Aguas Limpias, Sallent de Gallego. 30TYN1844.
MA-486255: Palencia: Brañosera, Sierra de Hajar, Valdecebollas. 30TUN8958.
MA-486558: Santander: Portillo de la Sía. 30TVN5179.
MA-488473: Ávila: Puerto del Pico, cervunal de *Nardus stricta*. 30TUK26.
MA-504946: León: Portilla de la Reina. 30TUN4972.
MA-507168: Navarra: Isaba, entre Peña del Rey y el collado de Artaparreta. 30TXN7853.
MA-532301: Navarra: Limitaciones de Amezcua. 30TWN6838.
MA-544775: Navarra: Ochagavía, Bosque del Irati, junto al río Urchuria. 30TXN5859.
MA-555071: Burgos: Valmala, sierra de La Demanda, circo N del monte Trigaza. 30TVM8079.
MA-562710: Segovia: La Granja, La Bola del Mundo. 30TVL1616.
MA-577119: Segovia: Ceguilla. 30TVL3343.
MA-577763: Granada: Sierra de la Yedra, Puerto de la Mora. 30SVG52.
MA-578250: Cuenca: Tragacete, laderas collado de San Felipe, sobre el valle del Júcar. 30TWK9772.
MA-578257: Segovia: La Granja, Sierra de Guadarrama, ladera Norte del Cerro Ventoso. 30TVL1116.
MA-593844: León: Puebla de Lillo, Cofiñal. 30TUN1506.
MA-628020: Granada: Sierra de la Yedra, Puerto de la Mora. 30SVG52.
MACB-14724: Teruel:Guadalaviar. 30TXK07.
MACB-24711: Huesca: Sallent de Gállego. 30TYN14.
MACB-25730: Santander: Desfiladero de la Hermida. 30TUN69.
MACB-32843: León: Pico de Mampodre. 30TUN26.
MACB-38704: Ávila: valle río Corneja. 30TTK98.
MACB-40733: Ávila: Puerto del Pico. 30TUK26.
MACB-54786: Cuenca: Alto Tajo. 30TWK9581.

MACB-54930: Navarra: Limitaciones de Amezcoas. 30TWN6838.
MACB-55213: Asturias: Puerto de Somiedo. 29TQH27.
MACB-55306: León: San Emiliano. 29TQH46.
MACB-5878: Palencia: Desfiladero de Piedrasluengas. 30TUN86.
MACB-61280: Navarra: Isaba, Pico Lakora. 30TXN64.
MACB-64837: Segovia: Ladera norte Cerro Ventoso. 30TVL11.
MACB-65720: León: Puebla de Lillo. 30TUN16.
MACB-77654: Madrid: Puerto de Navacerrada. 30TVL1516.
SALA-00863: Salamanca: Sierra de Béjar, El Tampal. 30TTK67.
SALA-03135: Asturias: Garganta del río Cares, cerca de Panes. 30TUN79.
SALA-06453: León: Puerto de San Isidro. 30TUN07.
SALA-07763: Asturias: Covadonga. 30TUN39.
SALA-10179: Huesca: Borau, Pista de los Lecherines. 30TXN92.
SALA-10913: Palencia: Desfiladero de Piedrasluengas. 30TUN86.
SALA-20771: Ávila: Hoyos del Espino. 30TUK16.
SALA-22321: León: Cordiñanes de Valdeón. 30TUN48.
SALA-22586: Huesca: Panticosa. 30TYN23.
SALA-32532: Ávila: Barco de Ávila. 30TTK87.
SALA-43530: Huesca: Aragües del Puerto. 30TXN93.
SALA-44386: Cáceres: Tornavacas.
SALA-47827: Lérida: Espot. 31TCH41.
SALA-48458: Huesca: Valle de Benasque. 31TBH91.
SALA-50300: Ávila: Puerto del Pico. 30TUK26.
SALA-50772: Huesca: Canfranc. 30TYN01.
SANT-04519: Álava, Iasarra.
SANT-04520: Huesca, Arañones, subida al pico de la Maleta.
SANT-14720: Lugo: Caurel, Las Cruces. 29TPH41.
SANT-19010: León: Puebla de Lillo a Isoba. 30TUN1565.
SANT-28136: León: Cordiñales, Collado Hermoso. 30TUN46.
SANT-32114: Granada: Sierra Nevada, subida al Veleta. 30SVG70.
SANT-38871: León: Puebla de Lillo, Cofiñal. 30TUN1565.
VAB-871088: Huesca: Aragües del Puerto. 30TXN93.
VAB-912793: Huesca: Llanos de LaLarri. 31TBH62.
VAB-912908: Jaén: Cazorla, Nava de Paulo. 30SWG19.
VAB-953744: Cuenca: Sierra de San Felipe, Fuente la Cierva. 30TWK9774.
VAB-955185: Burgos: Valmala, Sierra de Demanda. 30TVN8079.
VAB-955186: Burgos: Valmala, Sierra de Demanda. 30TVN8079.
VAB-963013: Segovia: La Granja de San Ildefonso, Cerro Ventoso. 30TVL1116.
VAB-964377: Cuenca: Tragacete hacia collado San Felipe. 30TWK9772.
VAB-980089: León: Puebla de Lillo, Cofiñal. 30TUN1567.

VAB-990391: Cuenca: Serranía, umbría del monte San Felipe. 30TWK9673.

3.- *Eryngium campestre* L.

BCF-46743: Huesca: Guatizalema por Lapillera, Nocito. 30TYM28.

BCF-46744: Palma de Mallorca: Mallorca, Son Serra. 31SED19.

BCF-46745: Barcelona: Sant Genís, c. Barcelona. 31TDF28.

BCF-46746: Palencia: Cervera del Pisuerga. 30TUN74.

BCF-71293: Tarragona: Baix Ebre, Entre Xerta i Paüls dels Ports. 31TBF83.

BIO-03233: Bilbao: Monte Serrantes, Santurce. 30TVN9598.

BIO-03234: San Sebastián: Zumaia, alrededor de la rosa de Altxuri. 30TWN5994.

BIO-05723: Burgos: La Molina del Portillo de Busto. 30TVN8027.

BIO-06253: Santander: Ladero. 30TVP6308.

BIO-08281: Bilbao: Playa de Arena, Abanto y Ciérvana. 30TVP9000.

FCO-03927: Guadalajara: Campillo de Ranas. 30TVL74.

FCO-09453: León: Villasecino-huergas de Babia. 29TQH45.

JACA-052395: Huesca: Castejón de Monegros. 30TYM3312.

JACA-104773A: Salamanca: Doñinos. 30TTL6532.

JACA-156663: Salamanca: Guijuelo. 30TTK7292.

JACA-188385D: Huesca: Graus. 31TBG8167.

JACA-210786: Jaén: Jaén, Puente de Sierra. 30SVG3173.

JACA-270996: Almería : Castala. 30SWF08.

JACA-318683: Huesca: Olvena. 31TBG7365.

JACA-354688: Huesca: Guara. 30TYM2481.

JACA-362583: Huesca: El Run. 31TBH9208.

JACA-407981: Zaragoza: Used. 30TXL2052.

JACA-418378: Huesca: Santa Eulalia de la Peña. 30TYM1581.

JACA-497880A: Huesca: Sariñena, Laguna. 30TYM3430.

JACA-694671: Huesca: Ansó, Alanos. 30TXN8243.

JACA-727471: Navarra: Lumbier. 30TXN4022.

LISU-027039: Portugal: Ponte do Mouro, Carrascal. 29SNC19.

LISU-027040: Portugal: Celorico da Beira, Carregais. 29TPE49.

LISU-027041: Portugal: Malpica, Margem do Tejo. 29SPD39.

LISU-027042: Portugal: Beja, Herdade da Calçada. 29SNC01.

LISU-027043: Portugal: Coimbra, Coselhas. 29TNE45.

LISU-027044: Portugal: Arrededores de Cascais. 29SMC68.

LISU-027045: Portugal: Caparide.

LISU-027046: Portugal: Pesô. marg. do Rio Minho. 29TNG66.

LISU-027047: Portugal: Pesô. marg. do Rio Minho. 29TNG66.

LISU-027048: Portugal: Estoril. 29SMC68.

LISU-027049: Portugal: Coimbra, Coselhas. 29TNE45.
LISU-027050: Portugal: Tramagal, marg. do Rio Tejo. 29SND66.
LISU-027051: Portugal: Castelo Branco, Monte da Mafrana. 29TPE20.
LISU-027052: Portugal: Arrededores de Cascais. 29SMC68.
LISU-027053: Portugal: Valença. Marg. do Rio Minho. 29TNG35.
LISU-027054: Portugal: Arrededores de Évora. 29SNC97.
LISU-027055: Portugal: Lezíria d'Azambuja, Vala do Lezerao.
LISU-151592: Portugal: Pancas, Reserva Natural Estuario do Tejo. 29SNC10.
MA-084943: Madrid: Casa de Campo. 30TVK37.
MA-084945: Madrid: El Escorial. 30TVK09.
MA-084946: Madrid: Sierra de Guadarrama, Cercedilla. 30TVL10.
MA-084947: Madrid: Casa de Campo. 30TVK37.
MA-084948: Ciudad Real: Cerro los Mirones. 30SVH37.
MA-084950: Logroño: Camino viejo de Navarrete. 30TWM39.
MA-084951: Zaragoza: Calatayud. 30TYN30.
MA-084952: Zaragoza: Calatayud. 30TYN30.
MA-084953: León: Valderrey. 29TQG49.
MA-084954 :Murcia: Los Dolores. 30SXG88.
MA-084955: Murcia: Lorca. 30SXG17.
MA-084956: Huesca: Fiscal. 30TYN30.
MA-084958: Cuenca: Hoz de Beteta. 30TWK79.
MA-084960: Málaga: Cerro de San Antón. 30SUF76.
MA-084961: Orense: Castrelo de Miño. 29TPG49.
MA-144608: Palma de Mallorca: Son Vida. 31SDD68.
MA-147537: Lugo: Monforte de Lemos: 29TPH20.
MA-156860: Valencia: Titaguas. 30SXX61.
MA-172178: Palma de Mallorca: Márgenes, caminos y campos. 31SDD87.
MA-179141: Valladolid: Finca de Casas Nuevas Quintanilla de Trigueros. 30TUM63.
MA-179143: Madrid: El Pardo. 30TVK38.
MA-292396: Cáceres: Santa María de Las Lomas. 30TTK83.
MA-307743: Valladolid: Encinas de Esgueva. 30THM02.
MA-307768: Valladolid: Encinas de Esgueva. 30THM02.
MA-313879: Lérida: Cerca de Balaguer. 31TCG1333.
MA-325983: Portugal: Castelo Branco, Malpica. porto de Malpica. 29TPE20.
MA-325984: Portugal: Campo Maior; próx. ao Caia. 29SPD62.
MA-325985: Portugal: Alandroal, duromenha. 29SPC38.
MA-325986: Portugal: Campo Maior, Torre do Caia. 29SPD62.
MA-325987: Portugal: Entre Brinches e Moura. 29SPC21.
MA-326572: Albacete: Peñascosa. 30SWH5081.
MA-330038: Valencia: Rio Cañoles. 30SYJ0512.

- MA-331013: Córdoba: Capital. 30SUG47.
- MA-341905: Soria: Almajano, al pie del Cerro Montero. 30TWM5632.
- MA-347697: Granada: Guejar-Sierra, barranco de San Juan. 30SVG6509.
- MA-372099: Segovia: Sepúlveda, Hoz del río Duratón. 30TVL3771.
- MA-377412: Jaén: Puente la Sierra, Mingo. 30SVG3173.
- MA-410183: Portugal: Évora, Graca do Divos Hde, de Vale de Sobrados. 29SNC87.
- MA-413104: Burgos: Contreras: al pie de San Carlos. 30TVM6849.
- MA-418249: Valencia: El Palmar. 30SYJ35.
- MA-418406: Huesca: Barbastro. 31TBG6254.
- MA-418407: Huesca: Fonz. 31TBG7053.
- MA-420826: Portugal: Serra d'Ossa, Evora-Monte, Berma, Aldeia Velha. 29SND82.
- MA-423552: Madrid: San Fernando de Henares. 30TVK5575.
- MA-423594: Portugal: Monte de S. Miguel, a caminho de S. Bras de Alportel. 29SNB91.
- MA-426201: Segovia: Sepúlveda, Hoz del río Duratón. 30TVL1671.
- MA-427541: Avila: Hoyocasero. 30TUK3373.
- MA-448526: Madrid: Redueña. 30TVL5017.
- MA-448618: Madrid: El Molar. 30TVL4907.
- MA-448619: Madrid: El Molar. 30TVL4907.
- MA-448625: Madrid: El Molar, cerro de la Ermita de la Corneja. 30TVL5109.
- MA-461629: Cádiz: Grazalema, Sierra del Endrinal, Peñón Grande. 30STF87.
- MA-461820: Cádiz: Algodonales, S^a de Lijar. 30STF88.
- MA-476928: Pontevedra: La Guardia, Playa de Armona. 29TNG1238.
- MA-480231: Jaén: Santiago de la Espada, cerca de la casa del Pinar Negro. 30SWH1805.
- MA-480232: Jaén: Santiago de la Espada, Campos de Hernán Perea. 30SWH1900.
- MA-480233: Jaén: Loma de la Sarga. 30SWG0796.
- MA-480234: Jaén : Pontones, aledaños de la Venta de la Muela. 30SWH2221.
- MA-480235: Jaén: Santiago de la Espada, Campos de Hernán. 30SWH2000.
- MA-504945: Granada: Albergue Universitario. 30SVG6605.
- MA-518143: Madrid: Paracuellos del Jarama, en la subida. 30TVK5484.
- MA-518158: Madrid: Ribatejada a 2 km. antes del cruce. 30TVL6703.
- MA-518188: Madrid: Chapinería, entrada urbanización Los Molinillos. 30TUK0270.
- MA-518258: Madrid: El Escorial. 30TUK9691.
- MA-518882: Madrid: Rivas Vaciamadrid km 9,5, a 500 m. de la ermita, junto al bar Rosa. 30TVK5470.
- MA-528946: Gerona: La Jonquera. 31TDG9294.
- MA-561915: Alicante: Gata de Gorgos, ptda. Planises. 31SBC4695.
- MA-580449: Almería: Castala. 30SWF08.
- MA-596217: Ciudad Real: Fuencaliente, valle del arroyo del Ojuelo. 30SUH8263.
- MA-618987: Mallorca: Fornalutx, borde de la carretera, olivares y pinares. 31SDE7604.
- MA-625128: Almería: Agua Amarga. 30SWF98.
- MACB-11669: Soria: Almajano. 30TWM53.

MACB-12379: Murcia: Caravaca. 30SWH01.
MACB-16452: Guadalajara: Algora. 30TWL23.
MACB-16453: Guadalajara: Barnatona. 30TWL34.
MACB-24992: Murcia: Peñas de San Pedro de Pinatar. 30SXG98.
MACB-25501: Guadalajara: Cantalojas. 30TVL76.
MACB-28534: Almería: Sierra del Cabo de Gata. 30SWF87.
MACB-31506: Valladolid: Aguasal. 30TUL67.
MACB-34082: Madrid: Ciudad Universitaria. 30TVK47.
MACB-35456: Valladolid: La Pedraja de Portillo. 30TUL69.
MACB-38703: Ávila: Valle del río Corneja. 30TTK98.
MACB-39917: Jaén: Segura de la Sierra. 30SWH33.
MACB-46171: Burgos: Ctra. a Puras de Villafranca. 30TVM79.
MACB-50172: Palencia: Cordovilla la Real. 30TUM9559.
MACB-50560: Zamora: Villafáfila. 30TTM8736.
MACB-54119: Guadalajara: Cantalojas. 30TVL7965.
MACB-65429: Albacete: Bienservida. 30SWH36.
MACB-65448: Ciudad Real: Luciana. 30SUJ81.
MACB-71441: Madrid: Ctra. de Aranjuez a Ontígola. 30TVK5128.
MACB-71442: Toledo: Ctra. de Huertas de Valdecarábanos a Villasequilla de Yepes. 30TVK4812.
MACB-71613: Madrid: Ctra. de Barcelona (N-II), desvío hacia Torrejón de Ardoz Este. 30TVK5879.
MACB-71614: Madrid: Ctra. M-226 desde N-II, desvío a Santos de la Humosa. 30TVK7786.
SANT-04521: Barcelona: Ciudad de Barcelona. 31TDF38.
SANT-05223: Zaragoza: Monasterio de Caspe. 30TYL46.
SANT-14072: Lugo: Desembocadura del río Bibeí. 29TPG66.
SANT-23745: Orense: Oimbra, San Roque. 29TPG23.
SANT-25613: Lugo: Monforte de Lemos. 29TPH2212.
SANT-35196: Lugo: Quiroga, San Clodio. 29TPH40.
SANT-39701: Pontevedra: Arbo, estación de Seba. 29TNG29.
VAB-885637: Castellón: Vistabella del Maestrazgo. 30SYK36.
VAB-892487: Castellón: Oropesa, barranco Ranipoda. 31SBE54.
VAB-911135: Alicante: Denia, Montgó. 31SBD40.
VAB-930021: Valencia: Serra. 30SYJ29.
VAB-955187: Logroño: Nieva de Cameros. 30TWM2677.
VAB-970112: Valencia: Sinarcas, hacia El Picarcho. 30SXX50.
VAB-982481: Alicante: Jávea, Planet. 31SBC5196.

4.- *Eryngium corniculatum* Lam.

BCF-46748: Salamanca: Aldehuela de Yeltes, charca Cervera, 29TQF3104.
BCF-46749: Córdoba: "El Bramadero", Fuente Palmera. 30SUG17.

BCF-46750: Cádiz: Cádiz, excursión de la IPE. 29SQA53.
BCF-46751: Cádiz: Laguna de la Paja, Chiclana de la Frontera. 29SQA53.
BCF-46752: Cádiz: Laguna de la Paja, Chiclana de la Frontera. 29SQA53.
BIO-23684: Salamanca: Aldehuela de Yeltes, Charca Cervera. 29TQF3104.
BIO-29981: Guadalajara: Viñuales, Navajo del Campillo. 30TVL6915.
FCO-02685: Zamora: de Villafáfila a Tapioles. 30TTM83.
FCO-02686: Zamora: Las Chanas. 29TQG18.
FCO-07118: Salamanca: Aldehuela de Yeltes, charca Cervera. 29TQF3104.
FCO-17393: Coruña: Porto do Son, laguna de Xuno. 29TMH93.
JACA-102663: Sevilla: Sevilla. 29SQB51.
JACA-133296: Soria: Cubo de la Solana. 30TWM4505.
LISU-027007: Portugal: Monteomor-o-Velho. 29SNE14.
LISU-027008: Portugal: Alrededores de Porto, Senhor da Pedra. 29TNF36.
LISU-027009: Portugal: Paul de Fôja.
LISU-027010: Portugal: Monteomor-o-Velho. 29SNE14.
LISU-027011: Portugal: Entre Carregueiro e castro Verde. 29SNB78.
LISU-027012: Portugal: Alrededores de Porto, Senhor da Pedra. 29TNF36.
LISU-027013: Portugal: Vila Nova da Rainha.
LISU-027014: Portugal: Entre Vila Nova e Ota e Alenquer. 29SMD92.
LISU-027015: Portugal: Tavira. 29SPB20.
LISU-027016: Portugal: Entroncamento, Meia Via. 29SND46.
LISU-027017: Portugal: Entre Ourique e Garvao.
LISU-027018: Portugal: Entre Beja e Albernoa. 29SNB99.
LISU-027019: Portugal: Entre Tavira e V. Real Santo Antonio. 29TPB30.
LISU-027020: Portugal: Entre Faro e S. Lourenço. 29SNA99.
LISU-068609: Portugal: Castro Verde, Lagoa da Mó. 29SNB87.
MA-085019: Cádiz: Laguna de la Paja, Chiclana de la Frontera. 29SQA53.
MA-085020: Cádiz: San Lúcar de Barrameda. 29SQA37.
MA-085021: Portugal: Gaia
MA-173626: Córdoba: "El Bramadero", Fuente Palmera.
MA-191735: Zamora: Campamento Militar de "Las Chanas". 29TQG18.
MA-199011: Sevilla: Isla Mayor. 29SQA49.
MA-201875: Huelva: Almonte, Reserva biológica de Doñana. 29SQB22.
MA-205541: Salamanca: Aldehuela de Yeltes. 29TQF30.
MA-212347: Salamanca: Tamames de la Sierra. 29TQF40.
MA-309704: Salamanca: Aldehuela de Yeltes. 29TQF30.
MA-309705: Salamanca: Peralejos de Arriba. 29TQF24.
MA-310059: Salamanca: Aldehuela de Yeltes, charca Cervera. 29TQF3104.
MA-310955: Cádiz: Chiclana de la Frontera-Medina Sidonia. Arroyo del Saltillo. 29SQA53.
MA-325979: Portugal: Borba, nas margens da Albufeira do Montes Branes. 29SPC39.

- MA-325980: Portugal: Castro Verde, margens da Ribeira de Maria Delgada. 29SNB87.
- MA-325981: Portugal: Castro Verde e Almodovar, Lagoa da Mó. 29SNB85.
- MA-325982: Portugal: Alcoutim, Pereiro, Lagoa de Marim, no leito seco. 29SPB34.
- MA-340804: Cáceres: Saucedilla. 30STK71.
- MA-341906: Huelva: Almonte, Doñana, Navazo del Toro. 29SQA29.
- MA-341908: Huelva: Almonte, Doñana. 29SQA29.
- MA-341909: Huelva: Almonte, Doñana, Navazo del Toro. 29SQA29.
- MA-341910: Zamora: Saladares de Villafáfila. 30TTM83.
- MA-389454: Zamora: Las Chanas. 29TQG18.
- MA-453739: Badajoz: Zapatón. 29SPD82.
- MA-454667: Coruña: Puerto del Son. 29TMH93.
- MA-460476: Portugal: Castro Verde, junto à ribeira. 29SNB87.
- MA-472522: Ciudad Real: Aldea del Rey. 30SVH29.
- MA-478047: Coruña.: Porto del Son, Laguna de Xuno. 29TMH93.
- MA-487034: Ciudad Real: Abenojar. Lagunas "Los Nichos". 30SUJ80.
- MA-538430: Guadalajara: Puebla de Beleña. Laguna Chica. 30TVL7926.
- MA-552054: Guadalajara: Puebla de Beleña, Laguna Chica. 30STL7926.
- MA-558672: Guadalajara: Puebla de Beleña, lagunilla, desvío a Robledillo de Mohermando. 30TVL7925.
- MA-598120: Guadalajara: El Casar de Talamanca, Mesones, laguna de Mesones. 30TVL6511.
- MA-598122: Guadalajara: El Cubillo de Uceda, laguna Valpedro. 30TVL6216.
- MA-598123: Guadalajara: El Casar de Talamanca, laguna de Valtorrejón. 30TVL6414.
- MA-598124: Guadalajara: Puebla de Beleña, navajo de Cabeza del Moro. 30TVL7915.
- MA-598125: Guadalajara: El Cubillo de Uceda, laguna Valdehaz. 30TVL6615.
- MA-598126: Guadalajara: El Cubillo de Uceda, laguna del Monte. 30TVL6817.
- MA-598127: Guadalajara: Casa de Uceda, laguna de Uceda. 30TVL6820.
- MA-598128: Guadalajara: El Cubillo de Uceda, laguna del Monte. 30TVL6817.
- MA-598129: Guadalajara: Casa de Uceda, navajo de la Guijosa. 30TVL7122.
- MA-598130: Guadalajara: Viñuelas, laguna de Viñuelas. 30TVL7016.
- MA-598143: Toledo: Calera y Chozas, laguna de Chiclana. 30SUK2822.
- MA-598196: Toledo: Calera y Chozas, navajo. 30SUK2621.
- MA-598197: Guadalajara: El Casar de Talamanca, navajo Vedado. 30TVL6409.
- MA-598198: Guadalajara: Valdenuño-Fernández, laguna del campo de fútbol. 30TVL6913.
- MA-598199: Guadalajara: El Cubillo de Uceda, laguna Valdeiglesia. 30TVL6317.
- MA-598200: Guadalajara: Viñuelas, navajo del km. 28,7. 30TVL6917.
- MA-628018: Guadalajara: Viñuelas, Navajo del Campillo. 30TVL6915.
- MACB-02755: Zamora: Las Chanas. 29TQG18.
- MACB-07480: Salamanca: Aldehuela de Yeltes, charca cervera. 29TQF3104.
- MACB-14306: Guadalajara: Lagunas de Puebla Beleña. 30TVL92.
- MACB-17293: Sevilla: Puebla del Río. 29SQB62.
- MACB-18103: Ciudad Real: Aldea del Rey, laguna cerca del acebuche. 30SVH29.

MACB-25347: Ciudad Real: Abenojar. 30SUJ80.
MACB-45168: Ciudad Real: Cabañeros, laguna de los cuatro cerros. 30SUJ86.
MACB-47385: Coruña: Porto do Son, laguna de Xuno. 29TMH93.
MACB-53843: Guadalajara: Puebla de Beleña, laguna Chica. 30TVL7926.
MACB-75555: Guadalajara: Lagunas de Puebla Beleña, alrededor de la Laguna Grande. 30TVL7827.
SALA-03235: Zamora: Las Chanas. 29TQG18.
SALA-10830: Salamanca: Aldehuela de Yeltes. 29TQF3104.
SALA-12926: Salamanca: Tamames de la Sierra. 29TQF40.
SALA-13838: Salamanca: Aldehuela de Yeltes. 29TQF3104.
SALA-16388: Salamanca: Lumbrales. 29TPF93.
SALA-16413: Salamanca: Peralejos de Arriba. 29TQF24.
SALA-16448: Salamanca: Villares de Yeltes. 29TQF12.
SALA-18295: Salamanca: Monleras. 29TQF36.
SALA-19398: Salamanca: Tamames de la Sierra. 29TQF40.
SALA-22260: Cádiz: Chiclana de la Frontera. 29SQA53.
SALA-25854: Salamanca: Aldehuela de Yeltes. 29TQF3104.
SALA-29564: Zamora: Mayalde. 30TTL67.
SALA-41162: Zamora: Villamor de Cadozos. 29TQF47.
SALA-43732: Cáceres: Malpartida de Cáceres. 29SQD16.
SALA-46876: Salamanca: Cabezuela de Salvatierra. 30TTK79.
SALA-49948: Ciudad Real: Abenojar. 30SUJ80.
SALA-54261: Zamora: Vezdemarbán. 30TUM01.
SALA-54262: Zamora: Villalube. 30TTM80.
SANT-09866: Córdoba: Fuente Palmera, “el bramadero”. 30SUG17.
SANT-18141: Coruña: Porto de Son, Laguna de Xuno. 29TMH93.
SANT-19451: Coruña: Porto de Son, Laguna de Xuno. 29TMH93.
SANT-39315: Salamanca: Aldehuela de Yeltes, charca Cervera. 29TQF3104.
VAB-913050: Guadalajara: Puebla de Beleña. 30TVL72.
VAB-941284: Coruña: Porto do Son, laguna de Xuno. 29TMH93.
VAB-954147: Guadalajara: Puebla Beleña hacia Robledillo de Mohernando. 30TVL7925.

5.- *Eryngium dilatatum* Lam.

BCF-46753: Portugal: Pegoes, Fonte do Lobo. 29SNC38.
FCO-02687: Ciudad Real: El Bonillo. 30SWJ41.
FCO-17379: Cuenca: Jábaga. 30TWK63.
JACA-566368A: Portugal: Praia da Zambujeira, 29SNB1953.
LISU-001649: Portugal: Coimbra, prox. de Sernache dos Alhos. 29SNE45.
LISU-027021: Portugal: Torres Vedras. 29SMD72.
LISU-027022: Portugal: Serra de Monsanto.

LISU-027023: Portugal: Proximidades a Cascais. 29SMC68.
LISU-027024: Portugal: entre Sagra e Cabo de S. Vicente. 29SNA09.
LISU-027025: Portugal: Estoril. 29SMC68.
LISU-027026: Portugal: Torres Vedras, Runa. 29SMD72.
LISU-027027: Portugal: Entroncamento, Pinhal do Vidigal. 29SND46.
LISU-027028: Portugal: Torres Navas, Pinhal de Santo Antonio. 29SND36.
LISU-027029: Portugal: Serra de Monsanto.
LISU-027030: Portugal: Lisboa, Loures. 29SMC89.
LISU-027031: Portugal: V. F. de Xira, Monte Gordo.
LISU-027031: Portugal: Peniche. 29SMD65.
LISU-027032: Portugal: Sintra. 29SMC69.
LISU-027033: Portugal: entre Mafra e Eruceira. 29SMD71.
LISU-027034: Portugal: Serra de Minde. 29SND27.
LISU-027035: Portugal: Beja, Herdade da Rata. 29SNC01.
LISU-027037: Portugal: Lisboa, Serra de Monsanto. 29SMC88.
LISU-027038: Portugal: prox. de Espiche e Vila do Bispo.
MA-084923: Cádiz: Puerto Santa María. 29SQA45.
MA-084930: Jaén: Sierra Mágina. 30SVG57.
MA-084931: Cádiz: Grazalema. 30STF87.
MA-084932: Granada: Sierra Nevada. 30SVG70.
MA-084933: Cádiz: Lapieda, Puerto Santa María. 29SQA45.
MA-084936: Albacete: El Vallejo.
MA-084937: Portugal: Collines argilo-calcaires de la Serra de Monsanto. 29TPE63.
MA-084938: Portugal: Extremadura, Mafra. 29SMD71.
MA-177190: Cádiz: Algeciras. 30STF80.
MA-179146: Cádiz: Pinar de la Dehesilla, Chiclana de la Frontera. 29SQA53.
MA-179147: Cádiz: Pinar de la Dehesilla, Chiclana de la Frontera. 29SQA53.
MA-186916: Cuenca: Cabrejas. 30TWK53.
MA-208723: Cuenca: Puerto de Cabrejas. 30TWK53.
MA-309702: Cádiz: San Roque. 30STF80.
MA-309703: Ciudad Real: Albaladejo, riberos del río Guadalmena. 30SWH17.
MA-310726: Albacete: Alcaraz. 30SWH48.
MA-310984: Portugal: Extremadura.
MA-311458: Jaén: Cazorla. 30SWG0095.
MA-325973: Portugal: Extremadura, Entre Ericeira e Barril. 29SMD61.
MA-325974: Portugal: Extremadura, Sesimbra. 29SMC95.
MA-325975: Portugal: entre Penela e Coimbra a Ca. 1 km do cruzamento para a Lousa. 29SNE64.
MA-325976: Portugal: Coimbra, Penela Sto. Amaro. 29SNE45.
MA-325977: Portugal: Odmira, Cabo Sardao. 29TPF77.
MA-326573: Albacete: Vianos. 30SWH4376.

MA-331014: Jaén: Sierra de Cazorla. 30SWG09.
MA-341912: Jaén: Cortijo de Vicente, Cazorla. 30SVG9694.
MA-341913: Cádiz: San Roque. 30STF80.
MA-341914: Portugal: Entre Penela e Coimbra, a ca. 1 km do cruzamento para a Lousa. 29SNE64.
MA-413186: Jaén: Sierra de Jabalcuz, Balneario. 30SVG27.
MA-420539: Albacete: Sierra de Alcaraz, Riópar. 30SWH48.
MA-421059: Portugal: Estremadura, Alenquer. 29SMD92.
MA-421627: Cádiz: Entre Alcalá de los Gazules y Los Barrios, "Casa del Castaño". 30STF62.
MA-426544: Jaén: Siles. 30SWH35
MA-453740: Cuenca: Altos de Cabrejas. 30TWK53.
MA-461345: Jaén: Sierra de Cazorla, pantano del Tranco. 30SWG09.
MA-461519: Cádiz: Benaocaz, Higuerón de Tavizna, Hacienda "Las Mesquitillas". 30STF7666.
MA-463758: Cuenca: Albadalejo del Cuende. 30TWK60.
MA-471533: Portugal: Serra de Loulé. 29SNB81.
MA-478024: Cuenca: Jábaga. 30TWK63.
MA-480212: Jaén: La Iruela, valle del Guadalquivir, junto a la pista del cortijo del Cantalar. 30SWH0701.
MA-480224: Jaén: La Iruela, junto a la pista Roblehondo. 30SWH1000.
MA-480225: Jaén: Cazorla, barranco del Valle. 30SWG0597.
MA-480227: Jaén: Pontones, Cerro del Espartal. 30SWH1916.
MA-480228: Jaén: Santiago de la Espada, Valle del Guadalquivir. 30SWH1006.
MA-480229: Jaén: Pontones, barranco del arroyo Montero. 30SWH2121.
MA-480230: Jaén: Cazorla, Los Arenales. 30SWG1495.
MA-480238: Jaén: Pontones: Barranco del arroyo Montero. 30SWH2121.
MA-512815: Jaén: Segura de la Sierra, Barranco del río Madera. 30SWH3233.
MA-528220: Granada: Pico de La Sagra, La Puebla de Don Fabrique. 30SWH3802.
MA-541695: Jaén: Peña de los Halcones, Sierra de Cazorla. 30SWG0196.
MA-593621: Cuenca: Poveda de la Obispalía, arroyo del Horcajo. 30SWK4923.
MA-593636: Cuenca: Las Valeras (Valeria), hacia Tórtola, Yeguas. 30SWK7413.
MA-596235: Ciudad Real: Almodóvar del Campo, San Juan, Plaza del Indio. 30SUH6671.
MACB-08015: Cuenca: Puerto de Cabrejas. 30TWK53.
MACB-39827: Jaén: Segura de la Sierra. 30SWK33.
MACB-39829: Jaén: Segura de la Sierra. 30SWK33.
MACB-47353: Cuenca: Jábaga. 30TWK63.
MACB-63275: Ciudad Real: Albadalejo.
MACB-65430: Albacete: Bienservida. 30SWH2865.
MACB-66550: Cuenca: Poveda de la Obispalía. 30SWK4919.
MACB-73213: Cádiz: Ctra. de Grazalema a Zahara, Km-1. 30STF7871.
SANT-04523: Portugal: Estremadura, Loures. 29SMC89.
SANT-04524: Portugal: Estremadura, Sintra. 29SMC69.
SANT-18054: Cuenca: Albadalejo de Cuende.

SANT-18139: Cuenca: Jábaga. 30TWK63.
 SANT-19435: Cuenca: Jábaga. 30TWK63.
 SANT-20332: Portugal: Sierra de Arrabida, Mata do solitario. 29SMC95.
 SANT-34894: Cuenca: Montes de Cabrejas. 30TWK53.
 VAB-910782: Portugal: Sierra de Arrabida. 29SMC95.
 VAB-934153: Granada: Puebla de Don Fadrique, pico de la Sagra. 30SWH32.
 VAB-941292: Cuenca: Jábaga. 30TWK63.
 VAB-944433: Albacete: Sierra Alcaraz, puerto Arenal. 30SWH4758.
 VAB-970230: Cuenca: Valeria, Cañada de las Vacas. 30TWK71.
 VAB-973469: Cuenca: Colliguilla. 30TWK6534.
 VAB-973470: Cuenca: Poveda de la Obispalía, Dehesa de Malpesa. 30TWK4919.
 VAB-973471: Cuenca: Poveda de la Obispalía, arroyo del Horcajo. 30TWK4923.
 VAB-973472: Cuenca: Abadía de la Obispalía, alto de Maritorrecilla. 30TWK5429.
 VAB-973510: Cuenca: Las Valeras, hacia Tótola, Yeguas. 30TWK7413.

6.- *Eryngium duriaei* Gay ex Boiss.

BCF-46754: Zamora: Ribadelago, en el barranco del Fornillo. 29TPG86.
 BCF-46755: Asturias: Cueto de Arvás, supra Leitariegos. 29TQH06.
 BCF-46756: Asturias: Cueto de Arvás, supra Leitariegos. 29TQH06.
 BIO-27648: Zaragoza: Porto, Ctra a Pías, Río Valdesirgas. 29TPG7369.
 FCO-08095: Asturias: Somiedo. 29TQH17.
 JACA-118494: Orense: Carballeda. 29TPG8380.
 JACA-397593: Zamora: Ribadelago. 29TPG8765.
 JACA-415993: Zamora: Ribadelago. 29TPG8765.
 JACA-514788: Asturias: Somiedo, 29TQH17.
 LISU-000981: Portugal: Serra do Gerês, Borrageira. 29TNG72.
 LISU-000982: Portugal: Serra do Gerês, Abelherinha. 29TNG72.
 LISU-027086: Portugal: Serra da Estrela, Cantaro Magro. 29TPE16.
 LISU-027087: Portugal: Serra do Gerês, Ponte Feia. 29TNG72.
 LISU-027088: Portugal: Serra do Gerês. 29TNG72.
 LISU-027089: Portugal: entre Covao das Vacas e rua dos Mercadores.
 LISU-027090: Portugal: Covao das Vacas.
 LISU-027091: Portugal: Serra do Gerês. 29TNG72.
 MA-084808: Zamora: Vega del Castillo. 29TQG17.
 MA-084809: León: Cabrera alta, río Cabrera. Cabo. 29TPG99.
 MA-084810: Asturias: Montis "Cueto de Arvás" dicti, supra Leitariegos. 29TQH06.
 MA-084812: Asturias: Pico de Arvás prés du laedu Puerto de Lietariego. 29TQH06.
 MA-173622: Lugo: Sierra de Los Ancares. 29TPH74.
 MA-201882: Lugo: Sierra de Los Ancares. 29TPH74.

MA-212331: León: Peñalba de Santiago. 29TQH00.
MA-309701: León: Valporquero de Ruedo. 30TUN13.
MA-317302: León: Truchas, Subida al Teleno desde Corporales. 29TQG19.
MA-317303: León: Truchas, Sierra del Teleno. 29TQG1391.
MA-325967: Portugal: Serra do Gerês. 29TNG72.
MA-325968: Portugal: Serra do Gerês. 29TNG72.
MA-325969: Portugal: Serra da Estrela. 29TPE16.
MA-325970: Portugal: Serra do Gerês, Pedra Bela. 29TNG72.
MA-325971: Portugal: Serra Amarela, Mata do Cabril, Carvalhal do Sono.
MA-325972: Portugal: Serra da Peneda, carvalhal da Corga da Matança.
MA-398503: Portugal: Arganil, Benfeita, Pardieiros, mata da Margaraça. 29SNE85.
MA-466090: León: Candín, Sierra de Ancares, bajo Pico Cuiña. 29TPH7645.
MA-466913: Zamora: Pías. 29TPG66.
MA-476689: León: Peñalba de Santiago. 29TQH00.
MA-502934: León: Truchas, subida al Teleno desde Corporales. 29TQG1392.
MA-505791: Zamora: Ribadelago. 29TPG86.
MA-510390: Zamora: Ribadelago. 29TPG86.
MA-559485: León: Arroyo de la Vega, Riologo de Babia. 29TQH3654.
MA-589783: Zamora: Porto, carretera a Pías, río Valdesirgas. 29TPG7369.
MA-593063: Portugal: Minho: Terras de Bouro, Serra de Peneda- Gerês. 29TNG7125.
MACB-31827: León: Candín. 29TPH7645.
MACB-36631: León: El Telemo. 29TQG19.
MACB-46693: Zamora: Ribadelago. 29TPG86.
MACB-75554: Guadalajara: Lagunas de Puebla Beleña, alrededor de la Laguna Grande. 30TVL7827.
SALA-43385: León: Truchas. 29TQG19.
SALA-46594: León: Pico Cuiña, Sierra de Ancares. 29TPH74.
SALA-46889: Zamora: Pías. 29TPG66.
SALA-46920: Zamora: Porto. 29TPG77.
SALA-47363: León: Peñalba de Santiago. 29TQH00.
SALA-54257: Zamora: Vega del Castillo. 29TQG17.
SALA-54258: Zamora: Vega del Castillo. 29TQG17.
SALA-56536: Zamora: Ribadelago. 29TPG86.
SALA-59804: Orense: Serra do Greses, Portela Dome. 29TNG86.
SANT-04525: Lugo: Peña Rubia de Cervantes. 29TPH73.
SANT-04526: Zamora: Sanabria, Sierra de Secundera. 29TPG76.
SANT-06828: Lugo: Montes de Ancares, Piornedo, Boca de las Charcas. 29TPH84.
SANT-06829: Lugo: Montes de Ancares, Cumbre del Mantaller. 29TPH84.
SANT-21194: León: Candín, Sierra de Ancares, bajo Pico Cuiña. 29TPH84.
SANT-24563: Zamora: Ribadelago, Cayo de Sanabria. 29TPG86.
SANT-27125: Zamora: Ribadelago, orillas del Lago de Sanabria. 29TPG86.

SANT-32222: Zamora: Embalse de San Sebastián. 29TPG76.
VAB-920380: León: Truchas. 29TQG18.
VAB-921432: Zamora: Ribadelago, orillas lago Sanabria. 29TPG86.
VAB-942970: León: Candín, puerto de Ancares a Peña Cuiña. 29TPH74.

7.- *Eryngium galioides* Lam.

BCF-46757: Cáceres: Navalmoral de la Mata. 30STK81.
BCF-46758: Cáceres: Zarza de Granadilla, inmediaciones del río Ambroz. 29TQE5354.
BIO-23960: Cáceres: Zarza de Granadilla, río Amborz. 29TQE5354.
FCO-02688: Zamora: Las Chanas. 29TQG18.
FCO-10420: Cáceres: Zarza de Granadilla. 29TQE5354.
JACA-047275: Salamanca: Berrocal de la Espinera, 30TQF5237.
JACA-064564: Badajoz: Campanario. 30STJ7002.
JACA-068064: Badajoz: La Guarda-La Coronada. 30STJ6203.
JACA-094367: Badajoz: Castuera. 30STH8092.
JACA-150963: Badajoz: Trujillanos. 29SQD4214.
JACA-297390: Huelva: Almonte, Doñana. 29SQA29.
LISU-027003: Portugal: Entre Almodovar y Ourique. 29SNB75.
LISU-027004: Portugal: V. V. de Rodao, Fonte das Virtudes. 29TPF32.
LISU-027005: Portugal: entre Faro e S. Joao da Venda. 29SNA79.
LISU-027006: Portugal: V. N. Milfontes, prox. do Almagrove. 29SNB16.
LISU-045564: Portugal: prox. de Vilar Formoso. 29TPE89.
MA-084752: Portugal: Mares desséchées entre Almodovar et Ourique. 29SNB75.
MA-164422: Cáceres: Aluviones, borde de un río entre Cáceres y Plasencia. 29TQE43.
MA-191736: Zamora: Campamento Militar de "Las Chanas". 29TQG18.
MA-309694: Salamanca: Sancti-Spiritus. 29TQF11.
MA-309696: Salamanca: Villar de Peralonso. 29TQF34.
MA-310053: Cáceres: Navalmoral de la Mata. 30STK81.
MA-310954: Cádiz: Chiclana de la Frontera. Laguna de la Paja. 29SQA53.
MA-325963: Portugal: Elvas, Sto. Ildefonso. 29SQD50.
MA-325966: Portugal: Elvas, Ajuda, Moimho do Benvindo, lezíria do Guadiana. 29SQD50.
MA-340801: Cáceres: Saucedilla. Charco Salado. 30STK71.
MA-341915: Cáceres: Zaraza de Granadilla, inmediaciones del río Ambroz. 29TQE5354.
MA-341916: Huelva: Doñana, Nava del Marqués en Cicendión. 29SQA29.
MA-341917: Huelva: Almonte, Doñana, Coto El Puntal, cerca del Peral. 29SQA29.
MA-389478: Zamora: Las Chanas. 29TQG18.
MA-459422: Portugal: Elvas, ermita de S. Ildefonso. 29SPC6198
MA-518930: Salamanca: Montemayor del Río. 30TTK55.
MA-550653: Toledo: Ctra. Herrerueta de Oropesa, Ventas de San Julián. 30SUK02.

MA-598121: Guadalajara: El Cubillo de Uceda, laguna de la Pascuala o de Castillejo. 30TVL6518.
MA-598132: Guadalajara: El Cubillo de Uceda, laguna La Suelta. 30TVL6716.
MA-598137: Guadalajara: El Casar de Tamanca, navajo Vedado. 30TVL6409.
MA-598138: Guadalajara: El Cubillo de Uceda, laguna de la Mazagría. 30TVL6817.
MA-598139: Guadalajara: Puebla de Beleña, navajo de Cabeza del Moro. 30TVL7915.
MA-598140: Guadalajara: El Cubillo de Uceda, laguna Valdehaz. 30TVL6615.
MA-598141: Guadalajara: Valdenuño-Fernández, navajo de Carraucedá. 30TVL6612.
MA-598142: Guadalajara: Valdenuño-Fernández, laguna del campo de fútbol. 30TVL6913.
MA-598144: Guadalajara: Casa de Uceda, laguna de Uceda. 30TVL6820.
MA-598201: Guadalajara: El Cubillo de Uceda, laguna de Valdeiglesia. 30TVL6317.
MA-598202: Guadalajara: El Casar de Tamanca, laguna de Valtorrejón. 30TVL6414.
MA-598203: Guadalajara: Matarrubia, navajo del Jaral. 30TVL7521.
MACB-02762: Zamora: Las Chanas. 29TQG18.
MACB-11598: Cáceres: Zarza de Granadilla. 29TQE55.
MACB-14307: Guadalajara: Laguanas de Puebla Beleña. 30TVL72.
MACB-23425: Guadalajara: Puebla Beleña. 30TVL72.
MACB-23442: Guadalajara: Laguanas de Puebla Beleña. 30TVL72.
MACB-29759: Toledo: Velada. 30SUK32.
MACB-44714: Guadalajara: Puebla Beleña. 30TVL72.
MACB-48950: Salamanca: Montemayor del Río. 30TTK55.
MACB-77655: Granada: Sierra Nevada, subida al Pico Veleta. 30SVG6605.
SALA-03234: Zamora: Las Chanas. 29TQG18.
SALA-13841: Salamanca: Alberguería de Aragañan. 29TPE87.
SALA-16388: Salamanca: Peralejos de Arriba. 29TQF24.
SALA-16389: Salamanca: El Milano. 29TQF05.
SALA-18331: Salamanca: Villar de Peralonso. 29TQF34.
SALA-22511: Cáceres: Navalmoral de la Mata. 30STK81.
SALA-27599: Cáceres: Zarza de Granadilla. 29TQE55.
SALA-29563: Zamora: Mayalde. 30TTL67.
SALA-36423: Salamanca: Montemayor del Río. 30TTK55.
SALA-41159: Zamora: Villamor de Cadozos. 29TQF47.
SALA-41163: Zamora: Roelos. 29TQF37.
SALA-42325: Salamanca: San Cristobal de la Cuesta.
SALA-45005: Salamanca: Cantalapedra. 30TUL15.
SALA-49769: Salamanca: Guijuelo. 30TTK79.
SALA-54252: Zamora: San Cebrián de Castro. 30TTM72.
SALA-54253: Zamora: Vezdemarbán. 30TUM01.
SALA-54254: Zamora: Villalube. 30TTM80.
SALA-54255: Zamora: Villalube. 30TTM80.
SALA-54256: Zamora: Cerecinos del Carrizal. 30TTM71.

SALA-56916: Salamanca: Montemayor del Río. 30TTK55.
SANT-04527: Cáceres: Aldeanueva del Camino. 30TTK56.
SANT-12391: Cáceres: Aldeanueva del Camino. 30TTK56.
VAB-913084: Guadalajara: Puebla Beleña. 30TVL72.
VAB-952327: Guadalajara: Puebla Beleña. 30TVL7926.

8.- *Eryngium glaciale* Boiss.

JACA-160686: Almería : Cerro del Almirez, Sierra Nevada. 30SWG10.
JACA-165886: Almería : Sierra Nevada, sobre Abrucema. 30SWG10.
JACA-175286: Granada: Sierra Nevada, Mulhacen. 30SVG70.
JACA-180686: Granada: Sierra Nevada. 30SVG60.
JACA-186896: Granada: Sierra Nevada. 30SVG60.
MA-004971: Granada: Sierra Nevada, Collado de la Cerradura, Lanjarón. 30SVF58.
MA-084967: Granada: Sierra Nevada. 30SVG60.
MA-084968: Granada: Sierra Nevada. 30SVG60.
MA-084970: Granada: Sierra Nevada, barranco de San Juan. 30SVG90.
MA-084972: Granada: Sierra Nevada, Cañar. 30SVG68.
MA-084973: Granada: Sierra Nevada. 30SVG60.
MA-084974: Granada: Sierra Nevada. 30SVG60.
MA-084975: Granada: Sierra Nevada. 30SVG60.
MA-084976: Granada: Lagunillas altas de Sierra Nevada. 30SVG70.
MA-084977: Granada: Sierra Nevada. 30SVG60.
MA-214593: Granada: Trevélez, Cañada de Siete Lagunas. 30SVG7300.
MA-310727: Granada: Sierra Nevada, Mulhacen. 30SVG70.
MA-389499: Granada: Cerca de la Laguna de las Yeguas, Sierra Nevada. 30SVG60.
MA-394247: Granada: Hoya de la Mora, Sierra Nevada. 30SVG60.
MA-394562: Granada: Güéjar-Sierra, Sierra Nevada, hoya de la laguna Larga. 30SVG7001.
MA-422224: Granada: Sierra Nevada, pico Mulhacén. 30SVG60.
MA-429177: Granada: Güéjar-Sierra, Sierra Nevada, hoya de la laguna Larga. 30SVG7001.
MA-466954: Granada: Güéjar-Sierra, Sierra Nevada, Cauchiles. 30SVG6604.
MA-493711: Granada: Capileira: Sierra Nevada, Vasares del Veleta. 30SVG6700.
MA-504944: Granada: Veleta, 30SVG60.
MA-552041: Granada: Sierra Nevada, ladera W del Veleta. 30SVG60.
MACB-77655: Granada: Sierra Nevada, subida al Pico Veleta. 30SVG6605.
SALA-25579: Granada: Sierra Nevada, Mulhacen. 30SVG70.
SALA-25583: Granada: Sierra Nevada, Capileira. 30SVG69.
SANT-07553: Granada: Sierra Nevada, Veleta. 30SVG60.
SANT-32061: Granada: Sierra Nevada, subida al Veleta. 30SVG60.
VAB-913059: Granada: Sierra Nevada, ladera Oeste del Veleta. 30SVG60.

VAB-963103: Almería : Sierra Nevada, Balsa Seca. 30SWG00.

VAB-973267: Almería : Sierra Nevada, Laguna Seca. 30SWG00.

9.- *Eryngium grosii* Font Quer

MA-210992: Málaga: Puerto del Collado, Cómpeta. 30SVF17.

MA-211005: Málaga: Sierra de Almijara, Pista de Cómpeta a Nerja por el puerto del Collado. 30SVF18.

MA-544033: Málaga: Sedella, Sierra de Almijara, bajada hacia Canilla. 30SVF0983.

MACB-52968: Málaga: Sedella, Sierra de Almijara. 30SVF07.

10.- *Eryngium ilicifolium* Lam.

BCF-46759: Murcia: De Puerto Lumbreras hacia Águilas, Las Pocicas, 30SXG05.

BCF-46760: Almería : Entre Rioja y Tabernas. 30SWF59.

BCF-46761: Murcia: Águilas, Sierra del Cantar, rambla del Garrobillo, 30SXG35.

BIO-05467: Murcia: Entre Mazarrón y Águilas. 30SXG45.

BIO-06875: Almería : El Alquián. 30SWF57.

JACA-020469: Almería : Roquetas, 30SWF3172.

MA-084813: Murcia: Lorca. 30SXG17.

MA-084814: Murcia: Sierra Tercia, Zapatero. 30SXG79.

MA-084816: Murcia: Cartagena. 30SXG76.

MA-338349: Murcia: De Puerto Lumbreras hacia Águilas, Las Pocicas. 30SXG05.

MA-412166: Almería : Cruce a Gérgal. 30SWG40.

MA-415556: Murcia: Alcantarilla. 30SXH50.

MA-415557: Almería : Gergal. 30SWG40.

MA-424186: Murcia: Salida de Águilas hacia terrenos en escombreras. 30SXG24.

MA-424187: Murcia: Salida de Águilas hacia terrenos en escombreras. 30SXG24.

MA-440783: Almería : Entre Almería y Cabo de Gata. 30SWF6477.

MA-459495: Almería : Base de la sierra de Filabres, cerca de Gergal. 30SWG4207.

MA-505616: Almería : Los Escullos, Níjar. 30SWF8373.

MA-579872: Almería : Berja: Castala. 30SWF07.

MA-591956: Murcia: Lorca, Rambla del Hortillo, cerro pr. río Hortillo. 30SXG17.

MACB-28501: Almería : Cabo de Gata. 30SWF76.

SALA-27924: Murcia: Puerto Lumbreras. 30SXG05.

SANT-04528: Almería : Almersa. 30SWF47.

SANT-21568: Murcia: Águilas hacia Terrenos. 30SXG34.

VAB-920551: Murcia: Águilas, hacia Terreros. 30SXG34.

VAB-921793: Almería : Níjar, Los Escudos, castillo de San Felipe. 30SWF87.

11.- *Eryngium maritimum* L.

- BIO-03231: Bibao: Gernika, Playa de Laga. 30TWP2706.
BIO-06254: Santander: Santoña, Berria. 30TVP6212.
BIO-09928: Bilbao: Playa de la Arena, Abanto y Ciérvana. 30TVP9000.
BIO-09929: Bilbao: Playa de la Arena, Abanto y Ciérvana. 30TVP9000.
FCO-02689: Santander: Playa de Somo-Loredo. 30TVP41.
FCO-10133: Asturias: Plara de Barayo, Luarca. 29TPJ92.
FCO-14736: Asturias: Playa de Fregulfa, puerto Vega. Navia. 29TPJ82.
FCO-14949: Asturias: playa de Vega, Puerto de Vega. 29TPJ82.
FCO-21415: Coruña: Ponteceso, Ctra. Corma-praia de Balarés. 29TNH08.
JACA-061051A: Menorca: Ciutadella. 31SEE9117.
JACA-097387: Tarragona: Comarruga, El Vendrell. 31TCF75.
JACA-699671: Menorca: Ciudadela, 31SEE72.
LISU-027080: Portugal: Cascais, Areias da praia. 29SMC68.
LISU-027081: Portugal: Alfeite, ponta do Mato.
LISU-027082: Portugal: Praia de Ancora.
LISU-027083. Portugal: Monte Dor, Praia.
LISU-027084: Portugal: Lisboa, Belén. 29SMC89.
LISU-027085: Portugal: V. N. de Portimao. 29SNB40.
LISU-068610: Portugal: Cascais, entre Oitavos e Guincho. 29SMC68.
MA-070020: Asturias: La Arena. 29TQJ32.
MA-084843: Asturias: Cabo Vidio. 29TQJ23.
MA-084845: Ibiza: Dunas. 31SCD60.
MA-084849: Barcelona: Prat del Llobregat, dunas. 31TDF27.
MA-084851: Barcelona: Dunas del Cabo Salou. 31TCF44.
MA-084853: Bilbao: Ondarroa, Las Arenas. 30TWN49.
MA-084854: Guipuzcoa: San Sebastián. 30TWN89.
MA-084857: Cádiz: Gibraltar. 30STF80.
MA-084858: Málaga: Playas de los Cármenes. 30SUF76.
MA-084859: Cádiz: Puerto de Santa María. 29SQA45.
MA-144603: Palama de Mallorca: Arenales marítimos, W. de la ciudad. 31SDD67.
MA-147536: Pontevedra: Arenal de Pasaje. 29TNG13.
MA-153257: Palma de Mallorca: Arenales marítimos. 31SDD77.
MA-153258: Palma de Mallorca: Arenales marítimos. 31SDD88.
MA-153259: Cádiz: Polígono de Tiro, San Fernando. 29SQA54.
MA-156859: Palma de Mallorca: Arenales marítimos. 31SDD13.
MA-179142: Cádiz: Arenales de la playa de Palmones, Algeciras. 30STF70.
MA-183404: Coruña: Playa de Baldayo. 29TNH29.
MA-197310: Cádiz: Entre Chipiona y Sanlucar, bordes del mar. 29SQA37.

MA-197312: Pontevedra: Playa de Melide, Cangas de Morrazo. 29TNG17.
MA-199647: Coruña: Playa de Baldayo. 29TNH29.
MA-201877: Coruña: Playa de Baldayo. 29TNH29.
MA-292397: Castellón: Playa de Almenara. 30SYK40
MA-309691: Santander: Playa de Somo-Loredo. 30TVP41.
MA-325958: Portugal: Estremadura.
MA-325959: Portugal: Estremadura.
MA-325960: Portugal: Estremadura.
MA-325961: Portugal: Península de Troia.
MA-325962: Portugal: Barrinha de Esmoriz. 29TNF33.
MA-372015: Alicante: Playa del Cabo de Santa Pola. 30SYH13.
MA-411018: Pontevedra: O Grove, Islote de Touris Novo. 29TNH10.
MA-423590: Portugal: Manta Rota. 29SPB31.
MA-455178: Portugal: Vilanova de Milfontes, dunas al N del canal. 29SNB1875.
MA-476929: Coruña: Carballo, Playa de Baldayo. 29TNH2594.
MA-478976: Pontevedra: Playa de La Lanzada. 29TNG09.
MA-479682: Portugal: Estremadura, Sesimbra, Lagoa de Albufeira. 29SMC95.
MA-511287: Ibiza: Sandy beach at Cala Nova.
MA-550928: Coruña: Ponteceso; ctra. hacia Corme, praia de Balarés. 29TNH08
MA-565948: Murcia: La Manga del Mar Menor. 30SYG06.
MA-585986: Pontevedra: Pasaje. 29TNG13.
MA-590377: Alicante: Denia, rio Alberca. 31SBD4305.
MA-611816: Alicante: Guardamar del Segura, Dunes de Guardamar. 30SYH0616.
MA-625247: Murcia: La Manga, costa blanca del Mar Mediterráneo, Punta de Pudridez. 30SXG98.
MACB-00579: Cádiz: Chipiona-San Lúcar. 29SQA37.
MACB-01351: Coruña: Playa de Baldayo, Carballo. 29TNH29.
MACB-03637: Asturias: Playa de Verdicio, Gozón. 30TTP73.
MACB-21710: Pontevedra: Playa de la Lanzada. 29TNG09.
MACB-25890: Murcia: San Pedro del Pinatar. 30SXG98.
MACB-26219: Coruña: Muxia. 29TMH87.
MACB-34767: Coruña: Playa de Lourido. 29TMH75.
MACB-71440. Murcia: San Pedro del Pinatar, Salinas de Cotorrillo. 30SXG8906.
SANT-05404: Mallorca: Bahía de Palma. 31SDD67.
SANT-09051: Santander: Playa de Somo. 30TVP41.
SANT-09336: Castellón: Burriana. 30SYK51.
SANT-17707: Santander: Santoria, Playa de Berria. 30TVP61.
SANT-18962: Santander: Santoria, Playa de Berria. 30TVP61.
SANT-29123: Coruña: Ponte Ceso, Ctra. hacia Corme. 29TNH08.
SANT-31866: Coruña: Mañón, Porto de Bares. 29TPJ04.
SANT-31965: Coruña: Mañón, Porto de Bares. 29TPJ04.

VAB-892287: Valencia: Sagunto, dunas. 30SYJ39.
VAB-892633: Valencia: Jeresa, marjal. 30SYJ42.
VAB-971237: Valencia: Canet de Berebguer. 30S YJ49.
VAB-982480: Alicante: Jábea, Montañar. 31SBC5794.

12.- *Eryngium pandanifolium* Cham. & Schlecht.

BIO-04171: Portugal: Beira Litoral, Monteomor-o-Velho, Ctra. de Coimbra. 29SNE14.
MA-172179: Portugal: Entre Alfarelos e Formoselha. 29SNE24.
MA-325957: Portugal: Entre a Figueira da Foz e Montemor-o-Velho. 29SNE24.
MA-497512: Portugal: Montemor-o-Velho, route de Coimbra. 29SNE45.
MA-519765: Portugal: Cercanías de Coimbra. 29SNE45.
MACB-55166: Portugal: Montemor o Velho. 29SNE24.

13.- *Eryngium tenue* Lam.

BIO-22953: Orense: Viana do Bolo, entre Quintela de Humoso y río Bibeí. 29TPG6267.
FCO-23298: Orense: Viana do Bolo, entre cantera de Quintela de Humoso y río Bibeí. 29TPG6267.
JACA-017670: Madrid: La Cabrera. 30TVL4925.
JACA-033977: Jaén: Despeñaperros. 30SVH5549.
JACA-037075A: Segovia: Siguero. 30TVL4860.
JACA-053363: Córdoba: Blanco. 30SUH5355.
JACA-074673: Portugal: Castelo Bom. 29TPE7597.
JACA-110173: Salamanca: Ribera de Cañedo. 30TTL7166.
JACA-123766: Madrid: Encinar de los Reyes. 30TVK4686.
JACA-163263: Toledo: Moracho. 30TUK0540.
JACA-166672: Portugal: Pinzio. 29TPE6496.
JACA-171263: Toledo: 30SVK0017.
JACA-191263: Salamanca: Florida de Liébana. 30TTL4745.
JACA-192763: Salamanca: Rodas Viejas. 29TQF4325.
JACA-271096: Toledo: Velada. 30SUK32.
JACA-320674: Salamanca: San Esteban de la Sierra. 30TTK5489.
JACA-583473: Salamanca: La Orbada. 30TTL9254.
LISU-002074: Portugal: Guarda. 29TPE59.
LISU-027056: Portugal: Serra de Estrela, Vodra, Seia. 29TPE16.
LISU-027057: Portugal: Serra de Estrela, Sanatorio de Manteigas. 29TPE16.
LISU-027058: Portugal: Guarda. 29TNE42.
LISU-027059: Portugal: Guarda. 29TNE42.
LISU-027060: Portugal: Serra de Ossa, prox. estremoiz.
LISU-027061: Portugal: Évora. 29SND06.

LISU-027062: Portugal: Malpica. 29SPD39.
LISU-027063: Portugal: Évora. 29SNC97.
LISU-027064: Portugal: Idanha-a-Nova, Tapada do Tanque. 29TPE42.
LISU-027065: Portugal: Chaves, Serra da Brunheira. 29TPG22.
LISU-027066A: Portugal: Serra de Estrela, Sanatorio de Manteigas. 29TPE16.
LISU-027066B: Portugal: Alfândega da Fé. 29TPF68.
LISU-027067: Portugal: Chaves, Serra da Brunheira. 29TPG22.
LISU-027068: Portugal: Idanha-a-Nova, Tapada do Tanque. 29TPE42.
LISU-027069: Portugal: Marvão, Quinta Nova. 29SPD46.
LISU-027070: Portugal: Portalegre, Outeiro da Forca. 29SPD34.
LISU-027071: Portugal: Castelo Branco, Lagar Branco. 29TPE20.
LISU-027072: Portugal: Alcácer do Sal. 29SNC44.
LISU-027073: Portugal: Entre S. Romão e Seia. 29TPE17.
LISU-027074: Portugal: Vilar Formoso, Prado. 29TPE89.
LISU-027075: Portugal: Alcaide, Barroca do Choro. 29TPE24.
LISU-027076: Portugal: Póvoa a Meadas, Malabrido.
LISU-027077: Portugal: Manteigas, prox. da Mata de Castanheiros. 29TPE27.
LISU-027078: Portugal: Civilha. 29TPE26.
LISU-027079: Portugal: Fundão. 29TPE24.
LISU-056455: Portugal: Castelo de Vida, Couto da Mao. 29SPD36.
MA-0183402: Zamora: km 48. Carretera de Bermillo de Sayago a Fermogelle. 29TQF48.
MA-084760: Ciudad Real: Sierra de Alhambra. 30SVJ90.
MA-084762: Segovia: Cerros de S. Bernardino y Segovia.
MA-084767: Salamanca: Bélar. El Castañar. 30TTK67.
MA-084768: Salamanca: Cantagallo. 30TTK67.
MA-084770: Córdoba: Baños de Montemayor. 30SUG56.
MA-084772: Almería : Peñas Negras. 30SWG80.
MA-084773: Zamora: Galende. 29TPG96.
MA-084774: León: Astorga. Cabrera Alta. 29TQH40.
MA-084777: Orense: Verín. 29TPG24.
MA-084779: Sevilla: Constantina. 30STG69.
MA-084780: Zamora: Ribadelago. 29TPG86.
MA-084786: Madrid: El Escorial.
MA-084787: Madrid: Ventas del Espíritu Santo.
MA-084790: Madrid: Villaviciosa de Odón. 30TVK26.
MA-084791: Madrid: Chamartín de la Rosa. 30TVK48
MA-084792: Madrid: Castillo: Sierra de Guadarrama. 30TVL00.
MA-084793: Madrid: El Escorial.
MA-084794: Madrid: El Escorial.
MA-084795: Madrid: El Escorial.

MA-084796: Madrid: Montes del Pardo.
MA-084797: Madrid: Campos de San Bernardino.
MA-084798: Madrid: Chamartín de la Rosa.
MA-084799: Madrid: Buitrago de Lozoya. 30TVI43.
MA-084800: Madrid: El Escorial.
MA-084801: Madrid: Casa de Campo.
MA-084802: Madrid: Camino de Chozas. 30TVK25.
MA-084882: Zamora: Valderrey. 29TQG49.
MA-085042: Madrid: Chamartín de la Rosa.
MA-144602: Madrid: Ciudad Lineal. 30TVK47.
MA-156858: Sevilla: Sierra Morena. 29SQB59.
MA-172174: Cáceres: Hervás, en los campos arenosos de La Sabanilla. 30TTK56.
MA-173623: Orense: Puebla de Trives. 29TPG48.
MA-174155: Lugo: Monforte de Lemos. 29TPH20.
MA-179138: Zamora: El Cubo de la Tierra del Vino. 30TTL77.
MA-179145: Ciudad Real: Santa Cruz de Mudela. 30SVH57.
MA-183403: Portugal: Tondela: Caldas de S. Gemil, num. muro. 29TNE78.
MA-197311: Salamanca: Santa Esteban de la Sierra. 30TTK58.
MA-199920: Portugal: Casa Branca entre Casa Branca e Catarina Vaz. 29SNB26.
MA-201880: Salamanca: San Esteban de la Sierra. 30TTK58.
MA-201883: Madrid: Paredes de Buitrago. 30TVL53.
MA-212332: Salamanca: San Esteban de la Sierra. 30TTK58.
MA-310766: Ávila: Pto. de Villatoro. 30TUK18.
MA-317792: Salamanca: Navacarros. 30TTK77.
MA-325135: Segovia: Labajos. 30TUL72.
MA-325136: Ávila: Mengamuñoz, Sierra de Gredos. 30TUK38.
MA-325955: Portugal: BA Serra da Estrela. 29TPE16.
MA-325956: Portugal: BA Serra da Estrela. 29TPE16.
MA-325964: Portugal: Alandroal, Rosário: Herde. do Milreu: margem de Guadina. 29SPC38.
MA-325965: Portugal: Monsaraz, margem do Guadiana, Moínho do Gato. 29SPC45.
MA-341907: Ciudad Real: Puertollano, Monte dle río Pedrillo. 30SVH08.
MA-344202: Madrid: Villaviciosa de Odón. 30TVK26.
MA-377782: León: Boñar, 10 km à l'est de Boñar. 30TUN14.
MA-382977: Cáceres: Hervás, en los campos arenosos de La Sabanilla. 30TTK56
MA-410287: Portugal: Moncorvo, Larinho ça Quinta do Río Pido. 29TPF66.
MA-413521: Portugal: Vila Flor. 29SPD08.
MA-426266: Lugo: Monte Frosado. 29TPG4592.
MA-439413: Zamora: Mayalde. 30TTL67.
MA-460477: Portugal: Vila Nova de Gaia, Areinho, areas do rio Douro. 29TNF37.
MA-465288: Guadalajara: Atienza. 30TWL16.

MA-490974: Portugal: Entre Vinhais e Grandais. 29TPG73.
MA-492646: Madrid: Robledo de Chavela. 30TUK98.
MA-508499: Coruña: Melide, Meire. 29TNH8451.
MA-510389: Zamora: Galende. 29TPG9166.
MA-518317: Madrid: Lozoya, ctra. a Lozoyuela. 30TVL3633.
MA-530030: Lugo: San Esteban a Canabal. 29TPH19.
MA-552042: Ávila: Puerto de Villatoro. 30TUK1789
MA-560232: Zamora: Carbajales de Alba. 30TTM51.
MA-565148: Orense: Viana do Bolo, entre cantera de Quintela de Humoso y río Bibeí. 29TPG6267.
MA-568675: Segovia: Castroserna de Arriba. 30TVL35.
MA-568676: Segovia: Los Cortos. 30TVL46.
MA-573729: Madrid: S. Bernardino
MA-578044: Cáceres: Sierra de Montánchez, 450m. borde de alcornocal. 29SQD44.
MA-580391: Toledo: Velada. 30SUK32.
MA-581154: Toledo: Velada. 30SUK32.
MA-591569: Toledo: Velada. 30SUK32.
MA-596234: Ciudad Real: Fuencaliente, Jerrumbrosa. 30SUH8551.
MA-615950: Badajoz: Finca "La China" de Guareña. 29SQD50.
MA-621160: Ciudad Real: Piedrabuena, Colonia de la Encina. 30SUJ9222.
MACB- 35455: Valladolid: Almenara de Adaja. 30TUL56.
MACB-01396: Zamora: Ctra. Bermillo de Sayago-Fermoselle. 29TQF48.
MACB-04983: Salamanca: San Sebastián de la Sierra.
MACB-14723: León: Peñalba de Santiago. 29TQH00.
MACB-16454: Guadalajara: Riofrio del Llano. 30TWL15.
MACB-26159: Ávila: Puerto de Villatoro. 30TUK18.
MACB-29757: León: Boñar. 30TUN14
MACB-31528: Valladolid: Almenara de Adaja. 30TUL56.
MACB-31529: Valladolid: Almenara de Adaja. 30TUL56.
MACB-35359: Madrid: La dehesa de Majadahonda. 30TVK28.
MACB-38294: Ciudad Real: Sierra de Alhambra. 30SVJ90.
MACB-38702: Ávila: Valle del río Corneja. 30TTK98.
MACB-59210: Ciudad Real: Puertollano. 30SVH08.
MACB-64805: Madrid: Cervera de Buitrago. 30TVL5529.
MACB-75993: Ávila: San Bartolomé de Pinares. 30TUK78.
SALA-03137: Ciudad Real: Encomienda Santa Cruz de Mudela.
SALA-03138: Orense: Las Ermitas. 29TPG58.
SALA-05259: Salamanca: San Miguel del Valero. 30TTK59.
SALA-05563: Salamanca: San Esteban de la Sierra. 30TTK58.
SALA-08285: Salamanca: San Esteban de la Sierra. 30TTK58.
SALA-08340: Salamanca: Cabrerizos.30TTL84.

SALA-10870: Salamanca: Puerto Seguro. 29TPF82.
SALA-16422: Salamanca: San Felices de los Gallegos. 29TPF92.
SALA-18290: Salamanca: Monleras. 29TQF36.
SALA-18296: Salamanca: Villarino de los Aires. 29TQF17.
SALA-29545: Zamora: Mayalde. 30TTL67.
SALA-31495: Zamora: El Cubo de de la Tierra del Vino. 30TTL77.
SALA-33919: Salamanca: Arapiles. 30TTK77.
SALA-35202: Salamanca: Navacarros. 30TTK77.
SALA-36446: Salamanca: Montemayor del Río. 30TTK55.
SALA-38815: Segovia: Torreadrada. 30TVL28.
SALA-38816: Segovia: Calabazas. 30TVL18.
SALA-38817: Segovia: Las Redes de Santo Tome del Puerto.
SALA-38818: Segovia: Valdesimonte. 30TVL26.
SALA-46875: Salamanca: Fuentes de Bélar. 30TTK78.
SALA-50397: Portugal: Lageosa. 29TPF86.
SALA-54248: Zamora: La Navita.
SALA-54249: Zamora: Almaraz de Duero. 30TTL59.
SALA-54250: Zamora: Cubo de Benavente. 29TQG36.
SALA-54251: Zamora: Morales de Valverde. 30TTM64.
SALA-59063: Salamanca: Pelabravo. 30TTL83.
SALA-87476: Ciudad Real: Villanueva de San Carlos, Sierra de puerto Llano, Puerto del Bucio. 30SVH1670.
SALA-88197: Cáceres: Hervás, borde de carretera. 30TTK56.
SALA-90560: Cáceres: Sierra de Montánchez. 29SQD44.
SANT-04529: Orense: San Esteban del Sil. 29TNG68.
SANT-04530: Zamora: Ribadelago, Sanabria. 29TPG86.
SANT-05050: Ávila: Lebajos. 30TUL72.
SANT-05577: Zamora: Corrales. 30TTL78.
SANT-06422: Zamora: Monte la Reina.
SANT-16544: Orense: Carballeda, encima de Casio. 29TNH80.
SANT-16527: Orense: Carballeda, Casio, Lardeira. 29TNH80.
SANT-16758: Orense: Carballeda, Casio. 29TNH80.
SANT-17501: Orense: Carballeda, entre Casaio y Landeira. 29TNH80.
SANT-23743: Orense: O Bolo, Santa Cruz, O Miradoiro. 29TPG58.
SANT-23744: Orense: Carballeda de Valdeorras, Viladequinta.
SANT-23746: Orense: Carballeda de Valdeorras, Viladequinta.
SANT-25501: Lugo: Sober, Amandi. 29TPG2294.
SANT-25614: Lugo: Pantón, San Esteban Causbal. 29TPH10.
SANT-32487: Orense: Viana do Bolo, Ctra. Humosa de Quintela y río Bibei. 29TPG66.
VAB-913095: Ávila: Puerto de Villatoro. 30TUK1789.

14.- *Eryngium tricuspdatum* L.

- MA-084883: Cádiz: Puerto de Santa María. 29SQA45.
MA-201881: Cádiz: Grazalema. 30STF87.
MA-531199: Málaga: Sierra Bermeja. 30STF93.
MA-310082: Málaga: Sierra Bermeja. 30STF93.
MA-504355: Cádiz: Alcalá de los Gazules, El Picacho. 30STF53.
MA-084906: Cádiz: Grazalema. 30STF87.
MA-461509: Cádiz: Ubrique. Casa de La Patilla. Garganta de Barrida. 30STF8258.
MA-461628: Cádiz: El Bosque km. 17-18 a Prado del Rey. 30STF7672
MA-186172: Cádiz: San Roque, Algeciras. 30STF70.
MA-412983: Cádiz: El Algar, "Casa de la Perdiz". 30STF56
MA-153260: Cádiz: Cartuja de Jerez. 29SQA56.
MA-310957: Cádiz: Prado del Rey. 30STF77.
MACB-73212. Cádiz: Ctra. de Grazalema a Zahara, Km-1. 30STF7871.

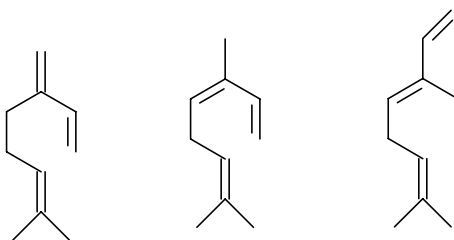
15.- *Eryngium viviparum* Gay

- BCF-41808: Orense: Villar de Santos, Sancia. 29TNG95.
BCF-46762: Salamanca: Tamames de la Sierra. 29TQF40.
BCF-46763: Salamanca: Tamames de la Sierra. 29TQF40.
BIO-23045: Orense: Vilar de Santos, Saínza. 29TPG9658.
FCO-02690: Zamora: San Cerbián de Castro. 30TTM72.
FCO-02691: Salamanca: Tamames de la Sierra. 29TQF40.
FCO-23332: Orense: Villar de Santos, Saínza. 29TNG9658.
LISU-027001: Portugal: Porto, Senhor da Pedra. 29TNF36.
LISU-027002: Portugal: Porto, Senhor da Pedra. 29TNF36.
MA-084754: Lugo: En Verín, Orense y en Foz Lugo. 29TNH93.
MA-179139: Lugo: Rábade. 29TPH17.
MA-179140: Lugo: Rábade. 29TPH17.
MA-183401: Lugo: Begonte. 29TPH07.
MA-185956: Salamanca: Cuneta, Paradinas de San Juan, Peñaranda de Baracamonte. 30TUL13.
MA-191706: Zamora: San Cebrian de Castro. 30TTM72.
MA-197309: Lugo: Rábade. 29TPH17.
MA-199646: Lugo: Begonte. 29TPH07.
MA-212346: Salamanca: Tamames de la Sierra. 29TQF40.
MA-325134: Zamora: San Cebrian de Castro. 30TTM72.
MA-389456: Zamora: San Cebrian de Castro. 30TTM72.
MA-406662: Lugo: Cospeito, laguna de Cospeito. 29TPH1685.
MA-421613: Lugo: Begonte. 29TPH07.

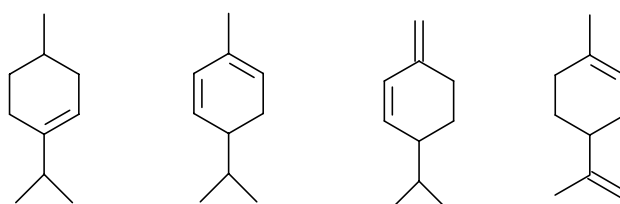
MA-510388: Zamora: Vigo de Sanabria. 29TPG8967.
MA-565175: Orense: Villar de Santos, Saínza. 29TNG9658.
MACB-48410: Orense: Villar de Santos. 29TNG95.
MACB-60671: Orense: Villar de Santos. 29TNG95.
MACB-01377: Lugo: Begonte. 29TPH07.
MACB-01888: Lugo: Begonte. 29TPH07.
MACB-02761: Zamora: San Cebrián de Castro. 30TTM72.
MACB-04151: Lugo: Begonte. 29TPH07.
MACB-26879: Lugo: Cospeito. 29TPH18.
SALA-03139: Lugo: Rábade. 29TPH17.
SALA-03140: Zamora: San Cebrián de Castro. 30TTM72.
SALA-03960: Lugo: Rábade. 29TPH17.
SALA-10842: Salamanca: Muñoz. 29TQF32.
SALA-10843: Salamanca: Boada. 29TQF22.
SALA-12918: Salamanca: Tamames de la Sierra. 29TQF40.
SALA-21615: Zamora: San Cebrián de Castro. 30TTM72.
SALA-39207: Lugo: Begonte. 29TPH07.
SALA-44608: Lugo: Cospeito. 29TPH18.
SALA-48563: Lugo: Begonte. 29TPH07.
SALA-55639: Orense: Villar de Santos. 29TNG95.
SANT-05361: Lugo: Belmonte, Carral. 29TPH07.
SANT-05909: Lugo: Belmonte, Carral. 29TPH07.
SANT-06228: Lugo: Rábade. 29TPH17.
SANT-17595: Lugo: Cospeito. 29TPH1685.
SANT-32524: Orense: Villar de Santos, Saínza. 29TNG95.
SANT-34962: Orense: Villar de Santos, Saínza. 29TNG95.
SANT-38490: Lugo: Cospeito. 29TPH18.

ANEXO IV: Estructura y tipos de compuestos identificados

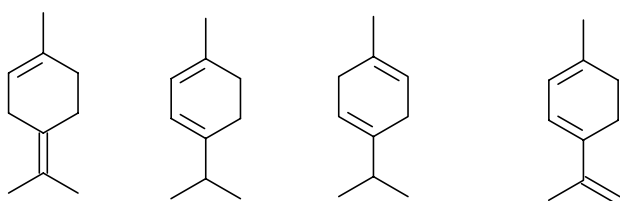
MONOTERPENOS HIDROCARBUROS:



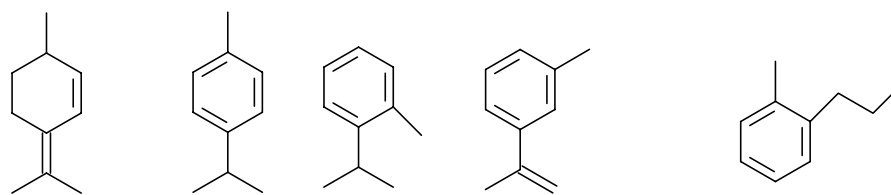
mirceno (Z)-β-ocimeno (E)-β-ocimeno



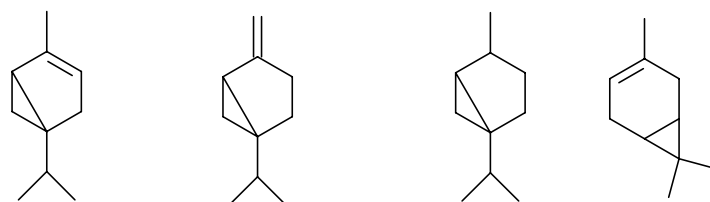
3-p-menteno α-felandreno β-felandreno limoneno



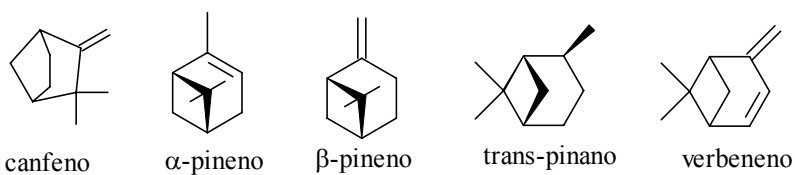
terpinoleno α-terpineno γ-terpineno 1,3,5-p-mentatrieno



p-menta-2,4(8)-dieno p-cimeno o-cimeno m-cimeno 1-metil-2-(2-propenil)benceno

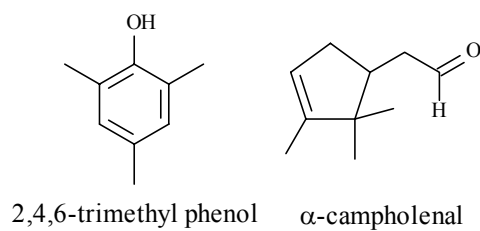
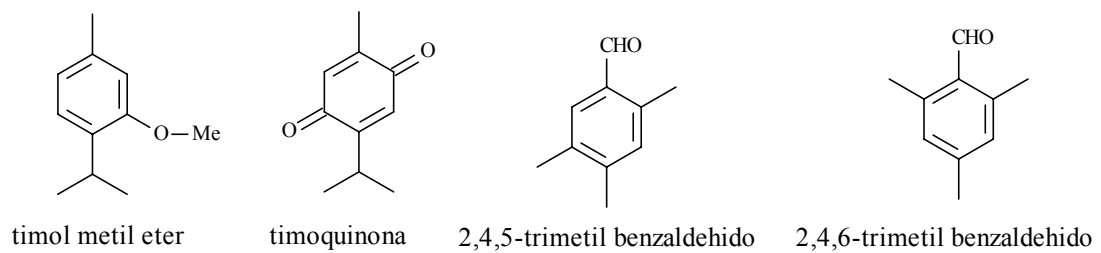
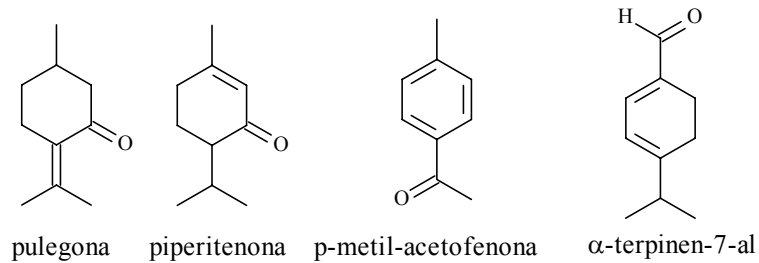
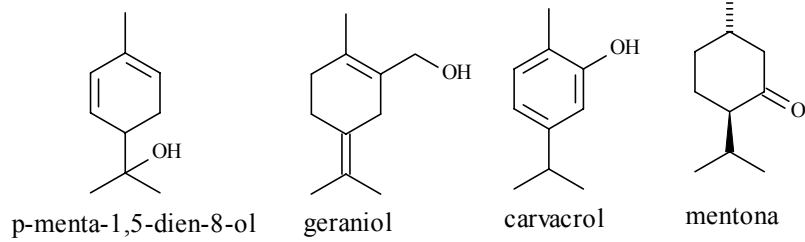
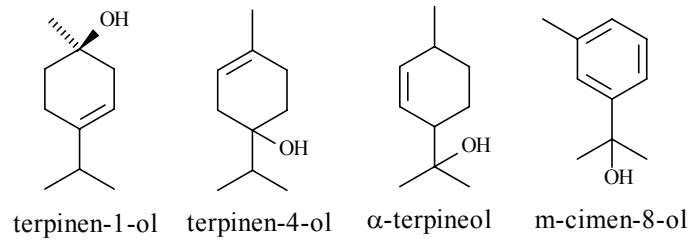
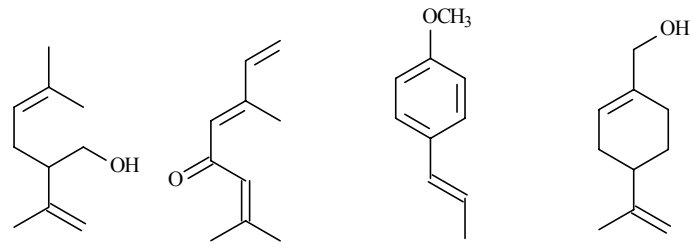


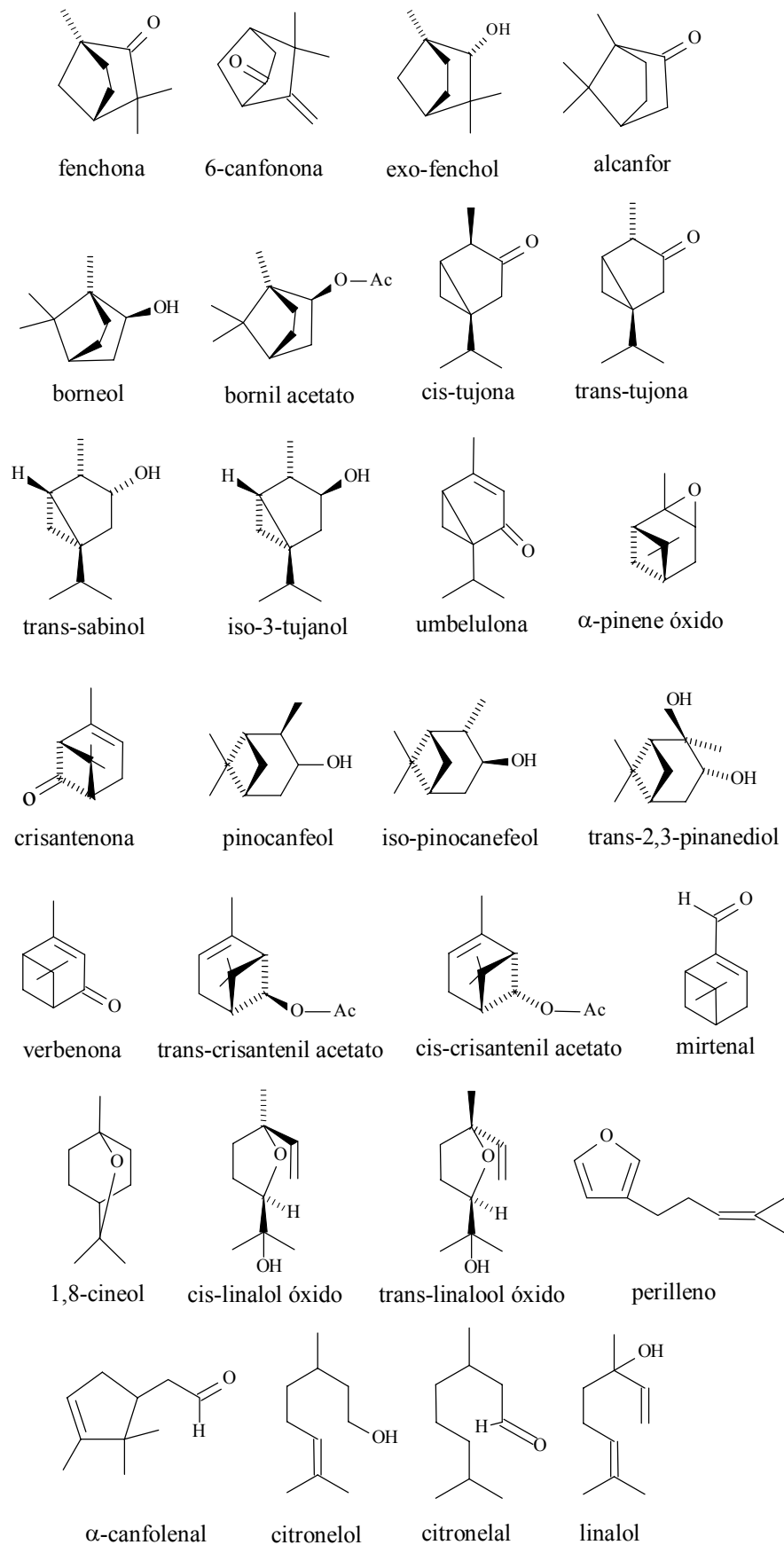
α-tujeno tuja-2,4(10)-dieno sabineno δ-3-careno



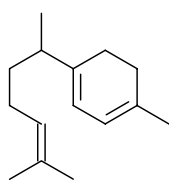
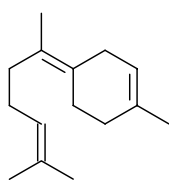
canfeno α-pineno β-pineno trans-pinano verbeneno

MONOTERPENOS OXIGENADOS:

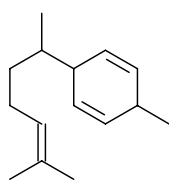
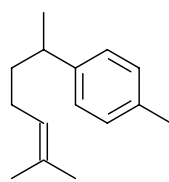
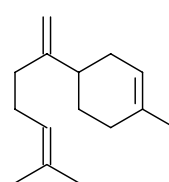
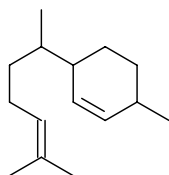




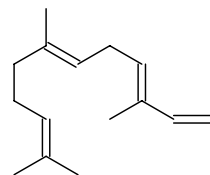
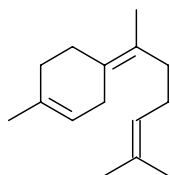
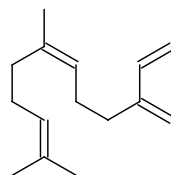
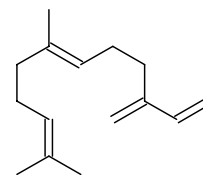
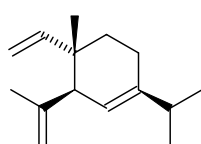
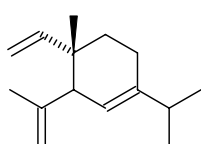
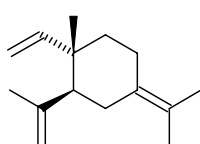
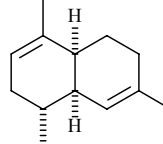
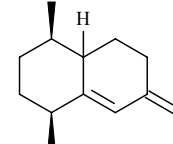
SESQUITERPENOS HIDROCARBUROS:

 γ -curcumeno

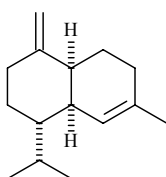
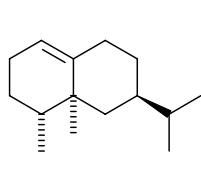
ar-curcumeno

 β -curcumeno β -bisaboleno(Z)- γ -bisaboleno

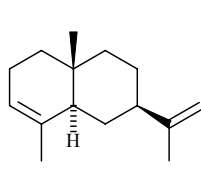
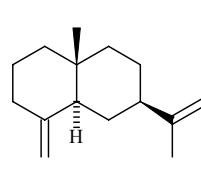
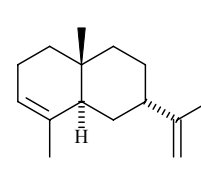
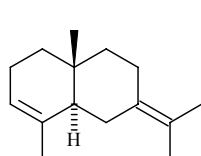
b-sesquifelandreno

(E,E)- α -farneseno(E)- γ -bisanoleno(Z)- β -farneseno(E)- β -farneseno β -elemeno δ -elemeno γ -elemeno α -muuroleno

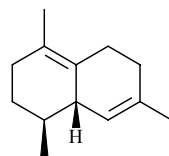
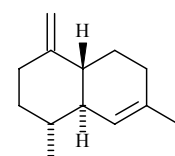
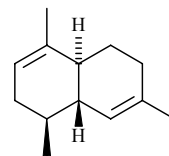
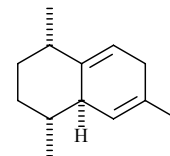
cis-muurolo-4(14),5-dieno

 γ -muuroleno

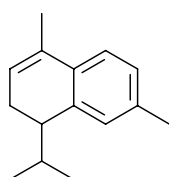
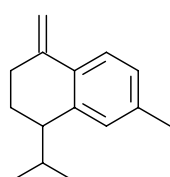
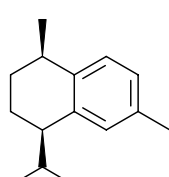
valenceno

 α -selineno β -selineno7-epi- α -selineno

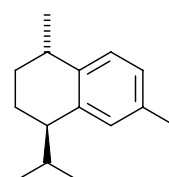
selina-3,7(11)-dieno

 δ -cadineno γ -cadineno α -cadineno

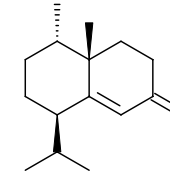
cadina-1,4-dieno

 α -calacoreno β -calacoreno

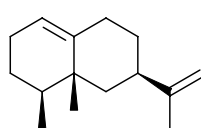
cis-calameneno



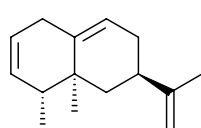
trans-calameneno



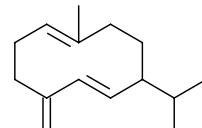
biciclesquifelandreno



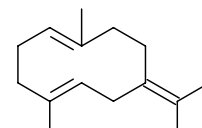
eremofileno



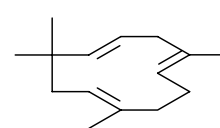
valenca-2,9,11-trieno

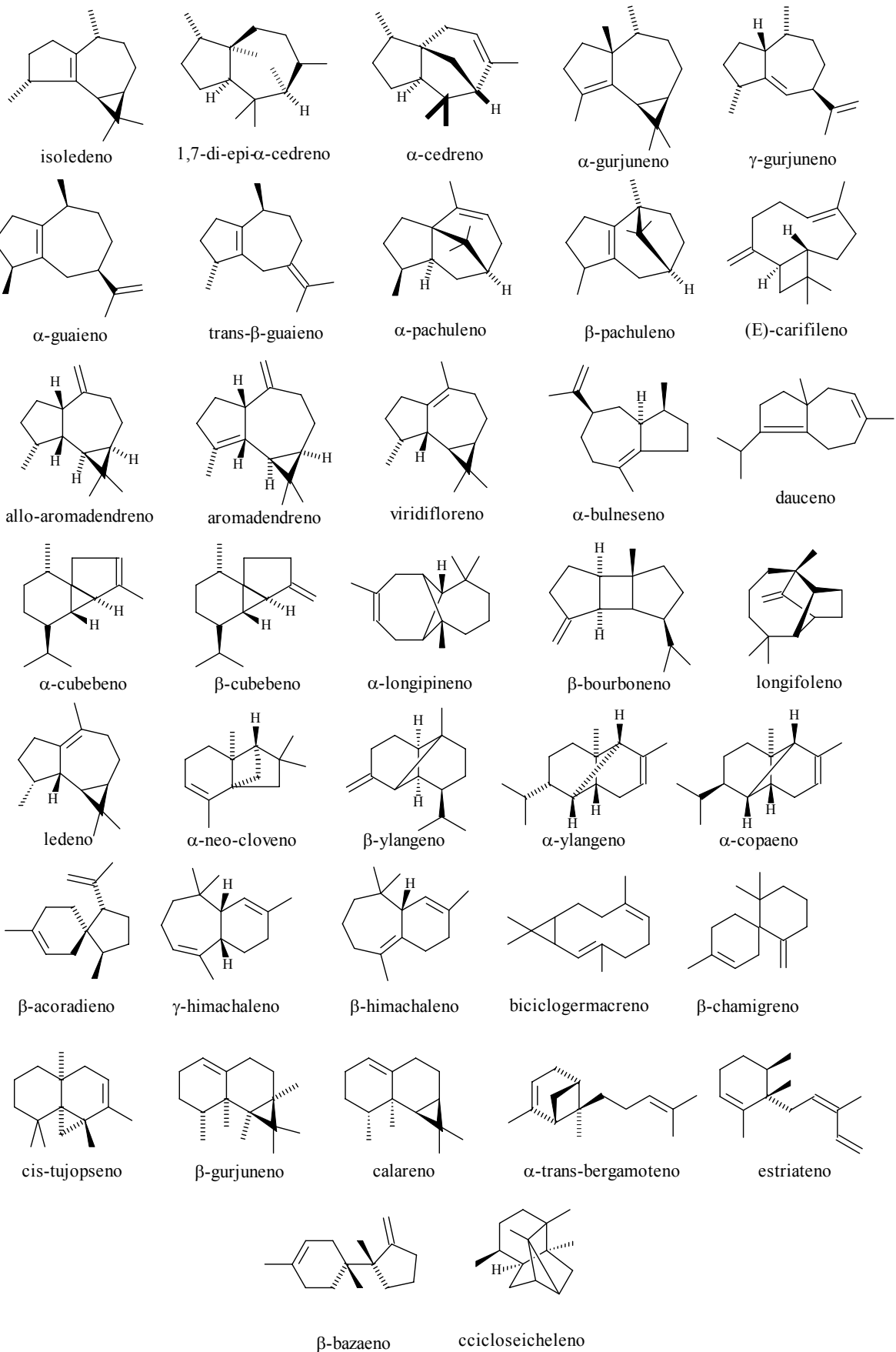


germacreno D

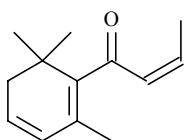


germacreno B

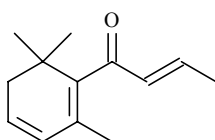
 α -humuleno



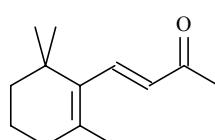
SESQUITERPENOS OXIGENADOS:



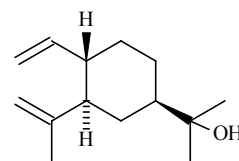
(Z)-β-damascenona



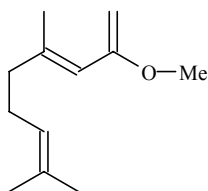
(E)-β-damascenona



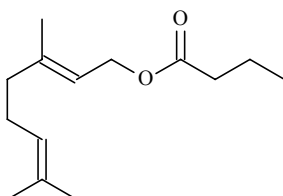
β-(E)-ionona



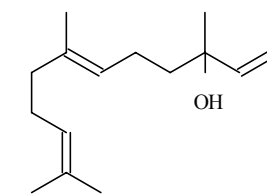
elemol



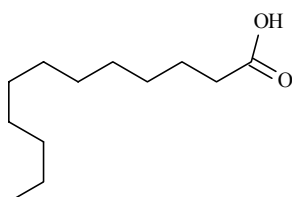
metil geranato



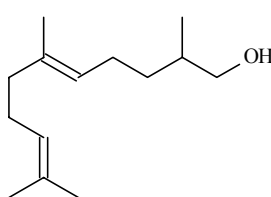
geranil n-butirato



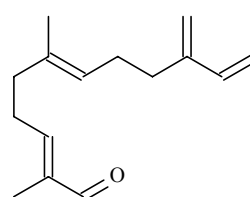
(E)-nerolidol



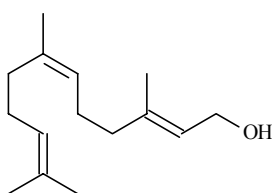
ácido dodecanóico



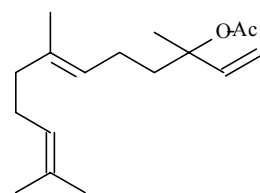
(E)-dehidro-apofarnesol



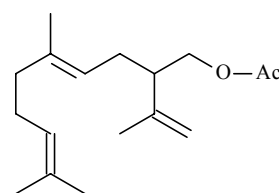
β-sinensal



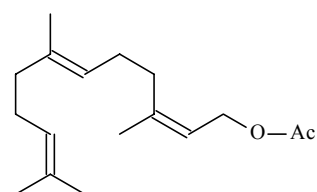
(2Z,6E)-farnesol



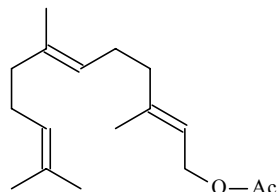
(E)-nerolidol acetato



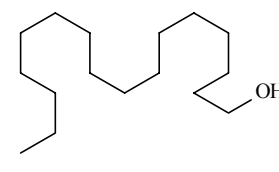
(E)-sesquilavandulil acetato



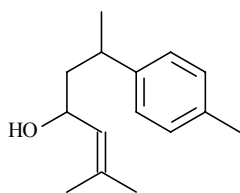
(Z,E)-farnesil acetato



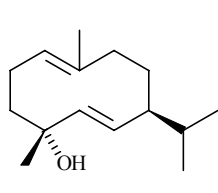
(E,E)-farnesil acetato



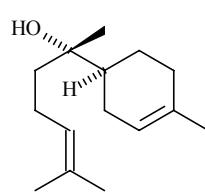
hexadecanol



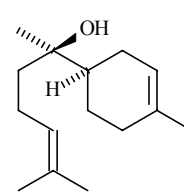
ar-turmerol



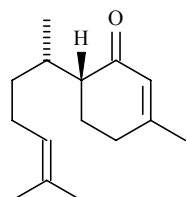
germacreno D-4-ol



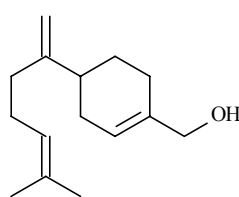
α-bisabolol



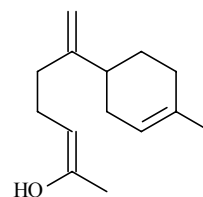
epi-α-bisabolol



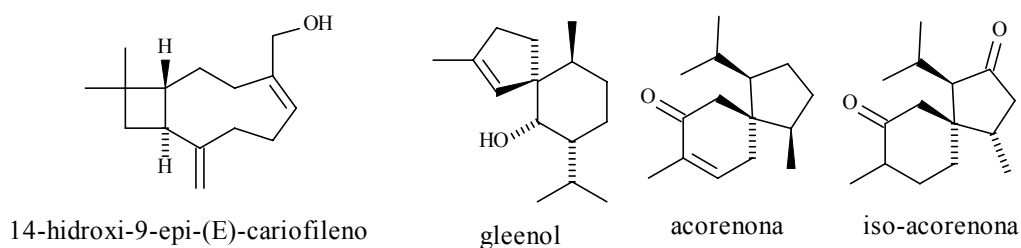
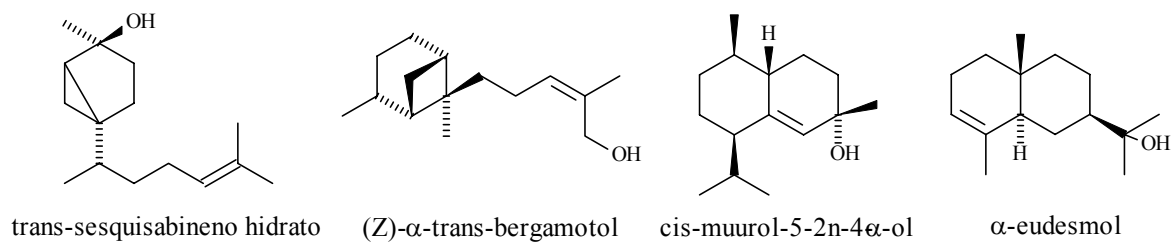
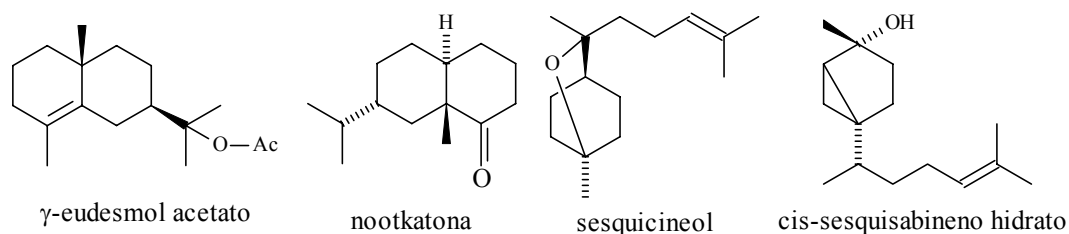
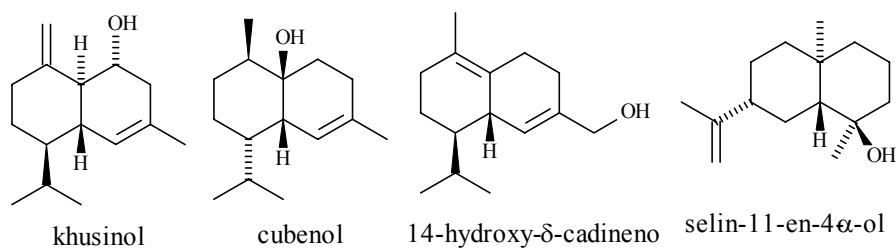
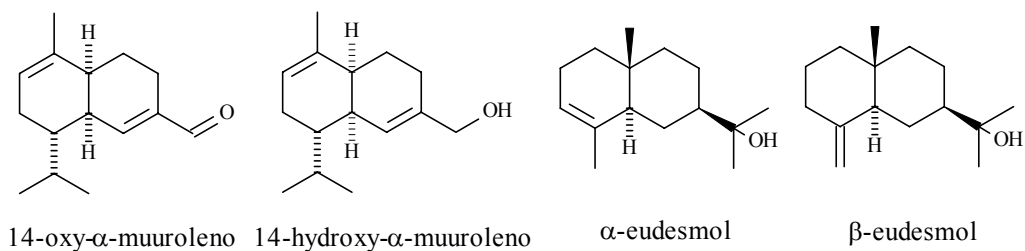
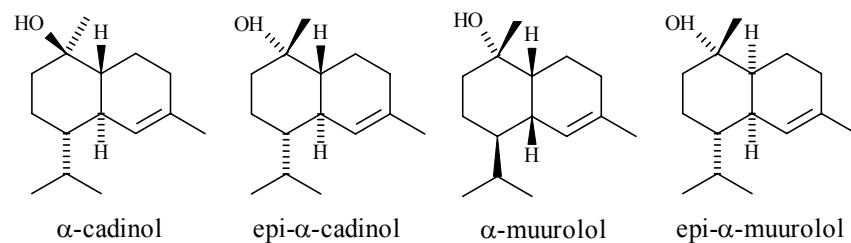
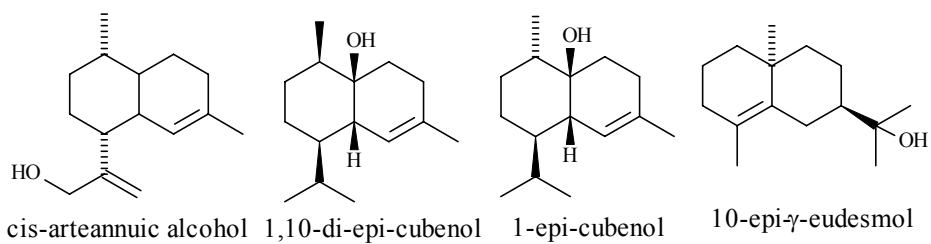
6S,7R-bisaboleno

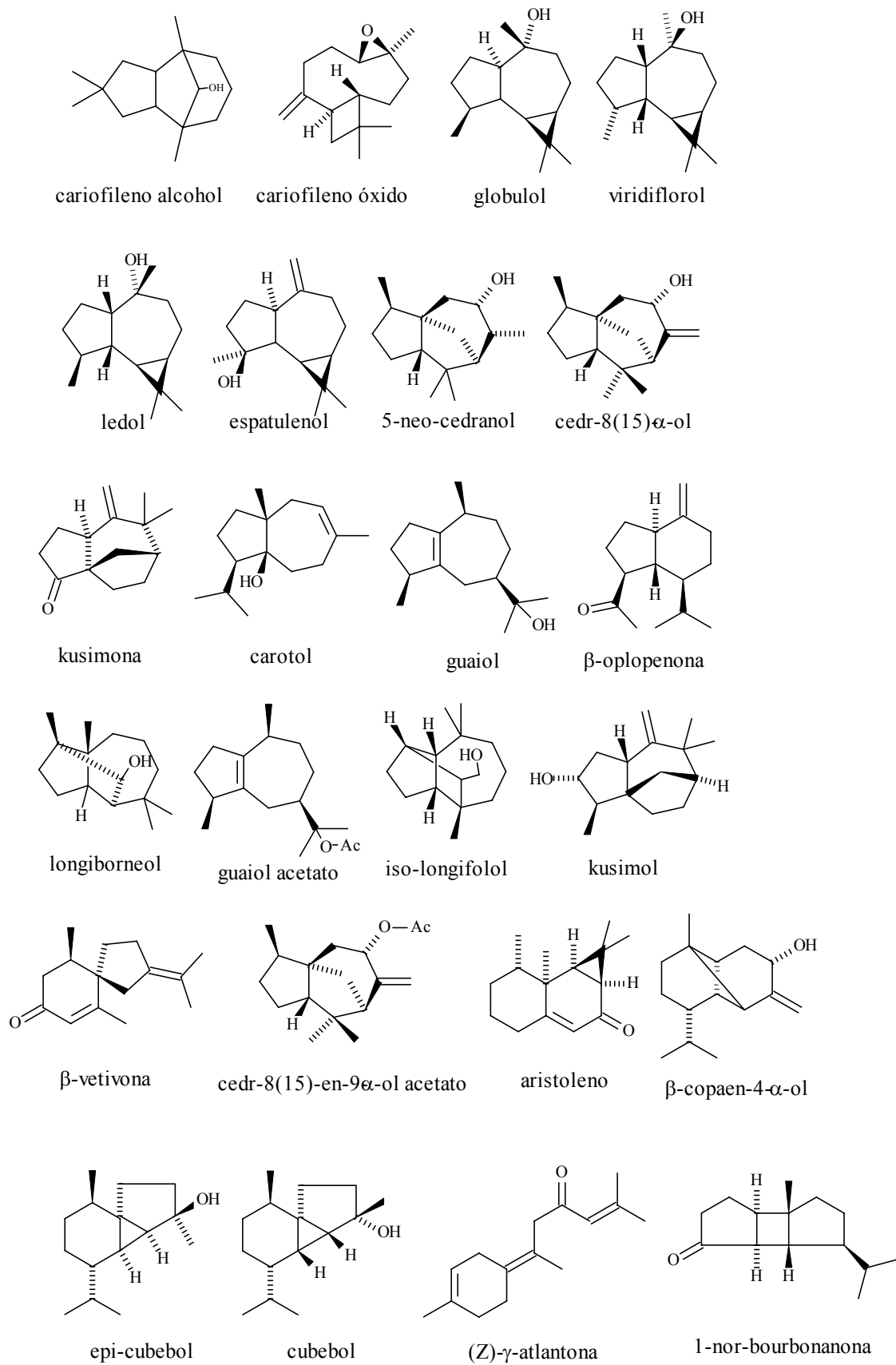


β-bisaboleno

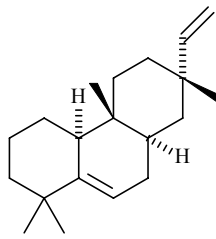


(Z)-lanceol

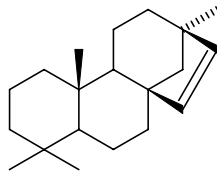




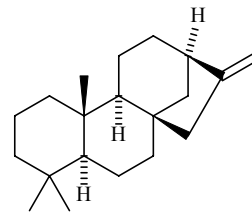
DITERPENOS HIDROCARBUROS



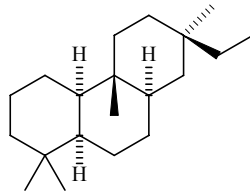
rimueno



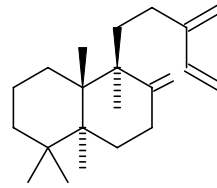
beireno



filocladeno

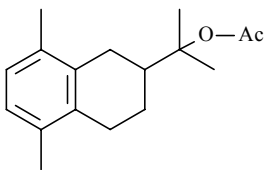


tetrahydro-rimueno

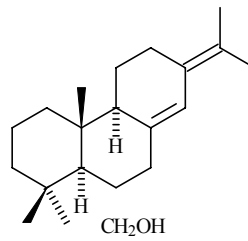


esclareno

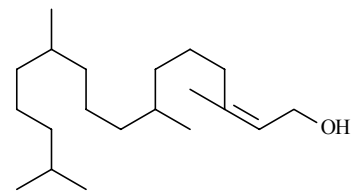
DITERPENOS OXIGENADOS:



occidol acetato

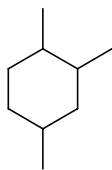


neo-abietol

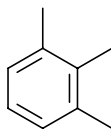


fitol

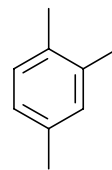
HIDROCARBUROS NO OXIGENADOS:



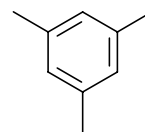
2,3,5-trimetil ciclohexano



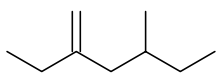
1,2,3-trimetil-benceno



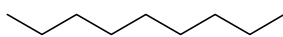
1,2,4-trimetil-benceno



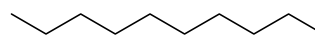
mesityleno



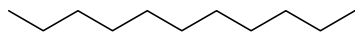
5-metil-3-heptano



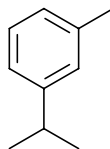
nonano



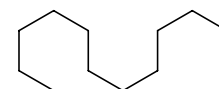
decano



undecano



1-metil-3-(1-metiletil)-benceno



dodecano

HIDROCARBUROS OXIGENADOS:

