

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA POLITÈCNICA SUPERIOR DE GANDIA

Grado en Ciencias Ambientales



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA POLITÈCNICA
SUPERIOR DE GANDIA

**“ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN DE LOS
ACEITES ESENCIALES DEL *JUNIPERUS
OXYCEDRUS* SUBSP. *OXYCEDRUS* EN
ÁREAS DIFERENCIADAS POR EL TIPO DE
SUELO”**

TRABAJO FINAL DE GRADO

Autor/a:

Marcos Sancho Vidal

Tutor/a:

Josep Vicent Llinares Palacios

Juan Antonio Llorens Molina

GANDIA, 2016

RESUMEN

Los aceites esenciales del *Juniperus oxycedrus* spp. *oxycedrus*, arbusto que crece en matorrales de bosques mediterráneos, son muy utilizados en cosmética, alimentación e industrias farmacéuticas.

De estos se ha estudiado, en el presente trabajo, la variación química de los aceites esenciales en tres zonas de la Comunidad Valenciana con climas similares, pero con diferentes tipos de suelo. De cada zona se recogieron cuatro muestras aleatorias de bayas de cada individuo y de suelo. Estas muestras se llevaron al laboratorio para realizar los análisis del material vegetal, por cromatografía de gases y espectroscopía de masas, y los análisis de los principales parámetros físico-químicos del suelo.

Los resultados de los aceites se caracterizan por el predominio de los hidrocarburos monoterpénicos, con el α -pineno y el mirceno como compuestos principales. Comparando los datos de las tres zonas se ha observado la existencia de diferencias significativas en la composición de los aceites esenciales correspondientes.

Para observar esas posibles correlaciones entre suelo-planta los datos se analizaron estadísticamente realizando una correlación bilateral de Pearson y se encontraron correlaciones significativas entre algunas de las propiedades del suelo con los compuestos. Por lo tanto, se ha demostrado que las propiedades del suelo afectan a la composición final de los aceites.

Palabras clave: *Juniperus oxycedrus*, aceites esenciales, propiedades del suelo, correlación de Pearson.

RESUM

Els olis essencials del *Juniperus oxycedrus* spp. *oxycedrus*, arbust que creix en matolls de boscos mediterranis, son molt utilitzats en cosmètica, alimentació i indústries farmacèutiques.

De aquests s'ha estudiat, en el present treball, la variació química dels olis essencials en tres zones de la Comunitat Valenciana amb climes similars, però amb diferents tipus de sòl. De cada zona es van recollir quatre mostres aleatòries de baies de cada individu i de sòl. Estes mostres es van portar al laboratori per a realitzar els anàlisis del material vegetal, per cromatografia de gasos y espectroscòpia de masses, y els anàlisis dels principals paràmetres fisicoquímics del sòl.

Els resultats dels olis es caracteritza per el predomini dels hidrocarburs monoterpènics, amb el α -pinè i el mircè com compostos principals. Comparant les dades de les tres zones s'ha observat la existència de diferències significatives en la composició dels olis essencials corresponents.

Per a observar eixes possibles correlacions entre sòl-planta les dades es van analitzar estadísticament realitzant una correlació bilateral de Pearson y es van trobar es van trobar correlacions significatives entre algunes de los propietats del sòl cam els compostos. Per tant, s'ha demostrat que les propietats del sòl si que afecten a la composició final del olis.

Paraules clau: *Juniperus oxycedrus*, olis essencials, propietats del sòl, correlació de Pearson.

ABSTRACT

The essential oils of *Juniperus oxycedrus* spp. *oxycedrus*, bush that grows in the thickets of Mediterranean forests, are widely used in cosmetics, food and pharmaceutical industries.

Of these it has been studied, in the present work, the chemical variation of the essential oils in three areas of the Comunidad Valenciana with similar climates, but with different types of soil. Four random samples of soil and berries were collected in each study area. These samples were taken to the laboratory for the analysis of the plant material, by gas spectroscopy and the main soil physic-chemical parameters analyses.

The results of oils composition are characterized by the predominance of monoterpenic hydrocarbons, with the α -pinene and the myrcene as main compounds. By comparing the data of the three areas it has been observed that there is a significant variation of the compounds among them.

In order to observe these possible soil-plant correlations, data were analysed statistically by performing a Pearson bilateral correlation. Significant correlations between some of soil properties and compounds amounts were found. Therefore, the influence of soli proprieties on essential oil composition can be stated.

Key words: *Juniperus oxycedrus*, essentials oils, soil proprieties, correction of Pearson.

1. ÍNDICE

1. ÍNDICE	5
2. INTRODUCCIÓN.....	6
2.1. Descripción y localización del <i>Juniperus oxycedrus</i> L. ssp. <i>Oxycedrus</i>	7
2.2. Zonas de estudio	10
2.2.1. Geología.....	10
2.2.2. Tipos de suelo.....	11
2.2.3. Usos del suelo.....	12
2.2.4. Clima.....	13
3. OBJETIVOS	16
4. MATERIAL Y METODOS.....	17
4.1. Obtención de las muestras	17
4.2. Análisis de los aceites esenciales.....	20
4.2.1. Obtención de los aceites esenciales por hidrodestilación.....	20
4.2.2. Técnicas cromatográficas en fase gaseosa.....	21
4.3. Análisis del suelo.....	23
4.3.1. <i>Análisis Físicos</i>	23
4.3.2. <i>Análisis químicos</i>	24
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
6. CONCLUSIONES.....	42
7. BIBLIOGRAFÍA.....	43

2. INTRODUCCIÓN

Los aceites esenciales de los diferentes órganos del *Juniperus oxycedrus* tiene una amplia gama de usos en alimentación, cosmética e industria farmacéutica. Por ejemplo, se utilizan estos aceites para elaborar medicamentos para las infecciones urinarias, piedras en las vesículas o cálculos en el riñón y para el tratamiento del reuma o la gota. Del mismo modo, también se han reportado muchos estudios sobre su actividad biológica (antioxidante, antimicrobiana, antifúngica, etc.).

Este tipo de aceite se caracteriza por el gran contenido en hidrocarburos monoterpénicos, con el α -pineno como compuesto más abundante. Sin embargo, como crece en muchos tipos de sustrato, se pueden encontrar algunas diferencias en su composición al tenerse en cuenta su origen geográfico, especialmente la posible influencia del tipo de suelo de la zona.

Por ejemplo, según un estudio similar a este (Llorens-Molina et al., 2016) sobre la composición de los aceites esenciales de las hojas y bayas del *Juniperus oxycedrus* ssp. *Oxycedrus* L. en dos sustratos diferentes de Valencia (silíceo y calcáreo), se obtuvieron los siguientes resultados:

En las bayas, los componentes predominantes de los aceites esenciales, tanto en el suelo silíceo como el calcáreo, fueron los hidrocarburos monoterpénicos (78,4-95,4%), de los cuales el α -pineno obtuvo entre 55,7 y 65% y el miceno entre un 16,6 y un 22,6%. Con respecto a la fracción sesquiterpénica (α -cubebene, α -amorphene, γ - y δ -cadinene como componentes principales) también fueron los más abundantes con un 3,9 a un 12,09% del total, en ambos suelos. Por otro lado, los oxigenados se detectaron en proporciones más pequeñas en el suelo calcáreo (1,6-3,6%) y apenas se detectaron en el silíceo (0,1-3%).

En cuanto a las hojas, vuelve a ser la fracción de hidrocarburos monoterpénicos la predominante en ambos suelos (71,4 a 72,5%), donde el α -pineno fue el componente principal con un 42 a 53,2%. Pero a diferencia de las bayas, el resto de componentes muestran valores más equilibrados: limoneno (3,1 a 4,6%), δ -3-careno (3,6 a 6%), ρ -cimeno (2,8 a 5,3%), β -pineno (2 a 2,2%), β -felandreno (3,1 a 3,3%) y terpinoleno (1,5 a 2,2%). La fracción de hidrocarburos sesquiterpénicos registró entre 16,8 y 16,9% en ambos suelos. Como componente principal se encontró el Germacreno-D (7-8,2%), seguido del γ -cadineno, δ -cadineno, α -humuleno y γ -muuroleno (1-3%). Los oxigenados se encontraron en un rango de 3,2 a 3,6%.

Al comparar los datos obtenidos en ambos suelos se observó que en la fracción monoterpénica los valores de los compuestos eran más altos en el suelo silíceo, pero el resto de grupos las cantidades eran significativamente más altas en los calcáreos. Ahora, con este trabajo, se pretende desarrollar un estudio similar, pero determinando los principales parámetros relativos a las propiedades físicas y químicas del suelo, mientras que en el citado estudio la distinción entre los suelos se llevó a cabo solamente a partir de la información procedente de mapas geológicos.

2.1. Descripción y localización del *Juniperus oxycedrus* L. ssp. *Oxycedrus*

El *Juniperus oxycedrus* L. es una especie polimorfa, ya que se han encontrado un buen número de subespecies, variedades y formas. En la actualidad se aceptan 4 subespecies en la península Ibérica, tres en España y una exclusiva de Portugal, que se diferencia solo por sus hojas y bayas.

Reino

Plantae

División

Pinophyta

Clase

Pinopsida

Orden

Cupressales

Familia

Cupressaceae

Género

Juniperus

Las 3 subespecies que encontramos en España son la *oxycedrus*, la *badia* y la *macrocarpa*, de las cuales, el *oxycedrus* es la más ampliamente distribuida a nivel peninsular y regional.

El *Juniperus oxycedrus* L. ssp. *oxycedrus*, sobre el que se centra este estudio, se le conoce por el nombre de Cada o Enebro (en catalán Càdec, Ginebre o Ginebró) y, por otro lado, el término *Oxycedrus* hace referencia a enebro de hojas punzantes.

Se caracteriza por ser un arbusto perennifolio, heliofílico y xerófilo que crece en laderas y llanuras soleadas, matorrales o claros de bosques mediterráneos, desde Marruecos y Portugal hasta el norte de Irán, y pueden encontrarse hasta los 1200 m de altitud. En lo que se refiere a la Península Ibérica, aparecen ampliamente distribuidos, menos en el noroeste. También puede encontrarse en las islas Baleares. En el mapa que se muestra a continuación se observa su distribución en la Comunidad Valenciana, en la cual se distribuye por casi todo el territorio.

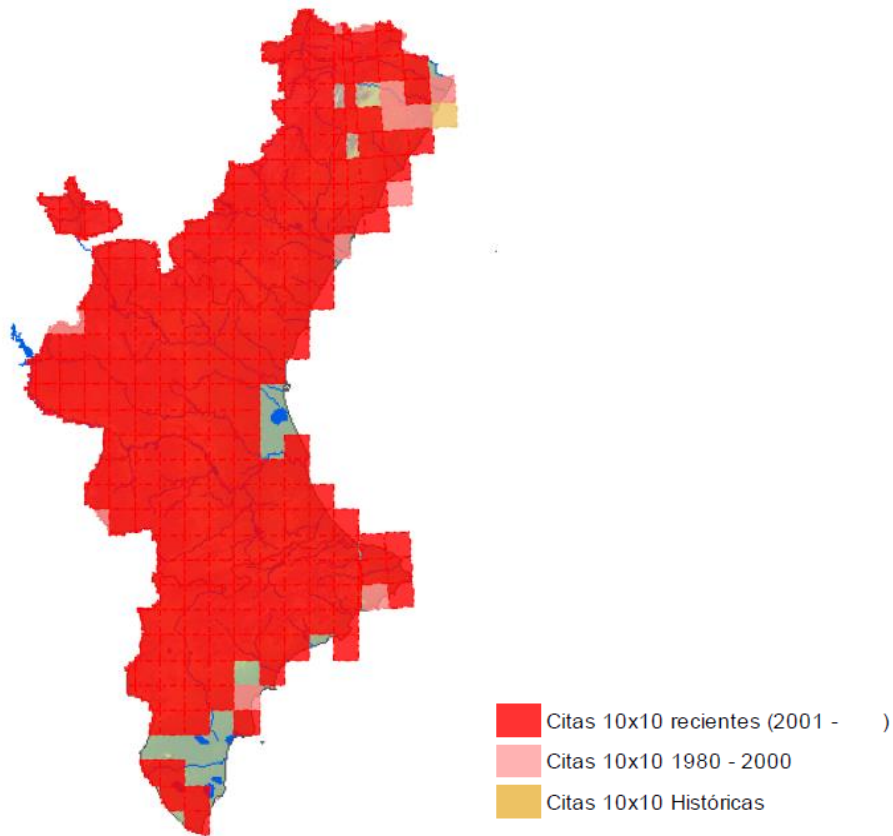


Ilustración 1. Distribución del *J. oxycedrus* subsp. *oxycedrus* en la CV

Fuente: Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme i Habitatge

Por la irregularidad que caracteriza al clima mediterráneo, el *Juniperus oxycedrus* es resistente a prolongados e intensos periodos de aridez, soporta bien el frío invernal y el calor estival, y tolera los suelos calcáreos y silíceos, así como los más arenosos.

Este tipo de *Juniperus* puede alcanzar hasta 4 m y tiene un porte de arbusto o árbol pequeño. La copa tiene forma cónica-ovoide, con ramas subfastigiadas y a veces péndulas. Sus hojas tienen forma de aguja, verticiladas en grupos de tres, miden hasta 20 mm de longitud y tienen dos líneas blancas en el haz.

Es una especie dioica, por lo tanto, son plantas con ambos sexos. Los conos floríferos aparecen entre febrero y mayo. Los masculinos se encuentran en las axilas de las hojas, son globulares y de color amarillo y los femeninos, son menos llamativos, están formados por 3 escamas verticiladas como las hojas, que tras dos años a lo largo del verano e invierno producirán los gábulos, de 8 a 10 mm, de un color verdoso cuando son jóvenes, pero que al madurar tomarán un color marrón rojizo.



Ilustración 3. *Juniperus oxycedrus* L. subsp. *Oxycedrus*

Ilustración 2. (Arriba derecha) Ramillas con hojas y gálbulos

Ilustración 4. (Bajo derecha) Gálbulos

2.2. Zonas de estudio

2.2.1. Geología

Las muestras de *Juniperus* con los que vamos a trabajar se encuentran en tres zonas de estudio con predominio de materiales silíceos (Segart y Borrell) y calcáreos (Liria). La geología que caracteriza a estas zonas es:

Zona **Borrell**:

Cretácico

Ámbito meridional

Dolomías y calizas:

Encima de las calizas anteriores se encuentra una potente serie de dolomías y calizas, a veces muy bien estratificadas y a veces masivas, con paquetes en los que abundan los granos de cuarzo, sobre todo en la parte inferior. En la columna de El Frontón se han medido algo más de 300 metros, aunque en el perfil realizado por ENPASA para investigaciones petrolíferas continúan hasta los 480 metros. La asociación faunística encontrada, muy pobre, no ayuda a situar esta serie en la columna estratigráfica, por lo que volvemos a recurrir a las dataciones de los tramos situados a muro y a techo.

Zona de **Liria**:

Jurásico

Kimmeridgiense inferior:

Esta unidad tiene un espesor de 34 m. en la columna de Hiervas y viene definida, como en el resto de la región, por una ritmita de calizas micríticas algo arenosas y margas. El espesor individualizado de las primeras está comprendido entre 10 y 25 cm., mientras que las segundas no superan los 5 cm. El color del conjunto es verdoso. El contenido fosilífero es muy escaso de modo que la datación no ha podido precisarse en este lugar y sólo se hizo por su posición estratigráfica. No obstante, en la columna de La Serretilla (esquena NO) sí pudo definirse. El carácter tableado es un rasgo muy peculiar e identificativo en cualquier lugar.

La escasa microfauna encontrada ha sido clasificada como perteneciente a restos de *Ammobaculites* cf. *Coprolithiformis*, *Epistominas*, *Cayeuxia* sp. Y secciones de alfas, tubos, moluscos y equinodermos. La macrofauna es muy escasa.

Zona de **Segart**:

Triásico

Buntsandstein:

Arcillas arenosas rojas con alternancias muy subordinadas de arenisca micácea, poco consistente. A techo de este nivel existe un tramo evaporítico, de 10 a 30 m. de potencia, integrado por margas y arcillas abigarradas de aspecto pizarreño, de facies Röt, que constituyen un nivel guía de separación entre el Buntsandstein y el Muschelkalk suprayacente. La potencia del tramo, excluida la facies Röt, es de 100-150 m.

Cuaternario (En la muestra 4 de Segart)

Depósitos continentales:

Coluviones. Aparecen encostrados sobre los relieves mesozoicos, y se diferencian de los coluviones en orla por su distribución más irregular, menor extensión y carecer de encostramiento superficial. Su génesis es semejante a la de aquéllos. El material constituyente es una arcilla roja, con cantos sueltos, angulosos, de deposición caótica.

2.2.2. Tipos de suelo

Para tener más información a la disposición de las propiedades del suelo de las tres zonas de estudio y de sus respectivas muestras, se ha obtenido la siguiente información de los tipos de suelo.

En las zonas de muestro de **Lliria** encontramos tres tipos de suelos asociados, el Regosol calcáreo, el Calcisol pétrico y el Leptosol eútrico.

Los Regosoles calcáreos son suelos con alto contenido en carbonatos, al menos entre 20 y 50 cm de la superficie. Este tipo de suelo suele tener un color pardo rojizo (5YR 5/4) en seco, con abundantes elementos gruesos de tamaño grava, angulares y planos. Ligeramente poroso. Se desarrolla sobre arenas y margas del Jurásico. Son suelos profundos o de profundidad media con texturas franca o más fina, con bajo contenido en materia orgánica, de moderada o baja capacidad de intercambio catiónico y con elevada actividad biológica (nidos de araña y hormigas). El pH suele estar entorno 8 y en KCl 7. Su utilización es de cultivo de secano, por su gran espesor efectivo, aunque este uso está limitado por sus bajos niveles de fertilidad y por las características erosivas del material, ya que en este tipo de zona la combinación de la litología y la topografía con un clima semiárido y una escasa cobertura vegetal, determinan un mayor desarrollo de los procesos de arrastre y por tanto una morfología erosiva.

En el caso de **Segart**, en los tres primeros puntos donde se muestreó se encuentran Regosoles eútricos asociados con Cambisoles crómicos, y en el último punto el tipo de suelo que predomina son loes Regosoles calcáreos asociados con Leptosoles líticos.

Los Regosoles eútricos son los Regosoles que tienen un contenido mayor del 50% en saturación de bases al menos entre 20 y 50 cm de la superficie, con escaso o nulo contenido en carbonatos. Se desarrollan, principalmente, sobre los materiales del Buntsandstein, principalmente en el tramo de arcillas arenosas rojas (argilitas) y debido a que estos suelos se forman en zonas con fuertes cambios, se encuentran asociados a Cambisoles crómicos (es el caso), Calcisoles háplicos y Luvisoles

háplicos, procedentes de las areniscas. Tiene un color rojizo oscuro (5YR 3/4) en húmedo y una textura franca y franco-arenosa en profundidad. La actividad biológica es moderada a poca profundidad y elevada entre los 10 y 40 cm. Se encuentran abundantes poros continuos y grandes. El pH está en torno 8 en agua y 7,5 en KCl.

Por otro lado, en la muestra 4, los Regosoles calcáreos son los que tienen calcio activo al menos entre 20-50 cm de la superficie. Se desarrollan sobre margas y arcillas triásicas y terciarias. Son suelos profundos o de profundidad media con textura franco arcillosa, con un color pardo rojizo (5YR 5/4) en seco. Los Regosoles calcáreos se encuentran asociados con los Leptosoles líticos sobre las calizas del Jurásico y partes altas de las calizas del Muschelkalk. Tiene un pH de 7.5 en agua y 7 en KCl. Entre 0 y 25 cm es ligeramente poroso, con escasos cantos heterométricos y una moderada actividad biológica, presencia de nidos de araña y hormigas. Entre 25 y 40 cm es un suelo duro, con pocos poros y escasos elementos gruesos con presencia de fragmentos de argilita. Es la zona donde se acumulan los carbonatos. Son utilizados para cultivos de secano.

Por último, en **Borrell** el tipo de suelo es un Luvisol crómico, el cual es un Luvisol que tienen un horizonte árgico, de color pardo fuerte a rojo, y carecen de un horizonte cálcico o de concentraciones de caliza pulverizada blanda en una profundidad de 125cm a partir de la superficie. La característica principal de estos suelos es el color rojo, que se debe al proceso de rubefacción que se produce cuando el clima es muy contrastado, con periodos de humectación seguidos de periodos de desecación, y consiste en una deshidratación parcial de los hidratos de hierro ligados a las arcillas. Este tipo suelo tiene un color pardo rojizo (5YR 4/4) en húmedo y rojo amarillento (5YR 4/6) en seco, con textura franca o franco arcillosa, no calcáreo, estructura poliédrica subangular mediana y moderada y con frecuente actividad biológica. Se observan frecuentes poros tubulares de todos los tamaños, discontinuos, caóticos, abiertos en los primeros centímetros (hasta 25 cm). Pocas gravas redondeadas y aplanadas, ligeramente alteradas. El material originario de este suelo son las arcillas de descalcificación. El pH esta alrededor de 8 y de 7 en KCl.

2.2.3. Usos del suelo

Por otro lado, en cada zona aparecen unos usos del suelo específicos. En el caso de Borrell la vegetación que predomina es el matorral. En Segart, dependiendo del punto de extracción de las muestras se encuentra una vegetación u otra. En el primer punto de muestro predominan los algarrobos, con aproximadamente el 80%, y en menor medida los almendros, con aproximadamente un 20%. En el resto, la estructura vegetativa predominante es el matorral y las coníferas. Por último, en Liria, como en Segart, la vegetación varía de un punto de muestro a otro. En este caso, el primer punto de muestro se caracteriza por la presencia de algarrobos, matorral y pino carrasco. En el segundo y tercer punto predominan los algarrobos combinados con matorral. En el último punto de muestreo, como en el primer punto, se pueden encontrar algarrobos con presencia de pino carrasco y matorral.

2.2.4. Clima

Para observar los climas de las tres zonas de estudio (Segart, Liria y Borrell) se han utilizado las fichas climáticas de las estaciones termopluviométricas de Gilet, Casinos y Gandía, respectivamente, dada su proximidad a los puntos de muestro.

Para **Segart** se va a usar los datos registrado entre el 1950 y el 1969. El bioclima que predomina en esta zona es el mediterráneo pluviestacional-oceánico poco seco, con una temperatura media anual de 16.5°C y precipitaciones anuales de 514 mm. Hay escaso exceso de agua en invierno y el 46% de la evapotranspiración tiene lugar en verano. Las temperaturas máximas son de 24°C en los meses de julio y agosto y las temperaturas mínimas en los meses de enero y febrero (10.1-10.4°C). En cuanto a la precipitación, se encuentran sus máximos en otoño, con octubre como más lluvioso. Los meses con menos precipitaciones coinciden con los más calurosos, esto puede provocar fuertes períodos de sequía en los meses de verano.

	En	Fe	Mr	Ab	My	Jn	Jl	Ag	Sp	Oc	Nv	Dc
Pp.	34	34	39	39	42	26	11	25	62	105	45	52
Tm.	10,1	10,4	12,8	14,5	17,9	20,9	24	24,1	22	17,4	13,6	11,3
Evt. P.	21	22	39	52	84	111	142	134	101	62	35	25
Humedad	13	12	0	-13	-42	-85	-131	-109	-39	43	10	27
Reserva	94	100	100	87	46	0	0	0	0	43	53	81
Evt. R.	21	22	39	52	84	72	11	25	62	62	35	25
Déficit	0	0	0	0	0	39	131	109	39	0	0	0
Exceso	0	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 1 Ficha termopluviométrica de Gilet 1950-1969

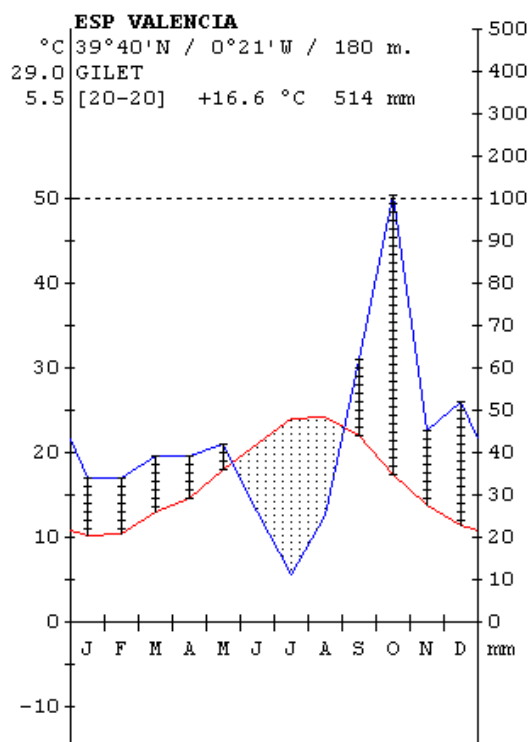


Figura 1 Diagrama Gaussien de Gilet 1950-1969

En **Lliria** se va a hacer uso de los datos registrados entre 1959 y 1967. En este caso, el bioclima que se encuentra en la zona es el mediterráneo xérico-oceánico semiárido, con unas temperaturas anuales de 16.3°C, con máximas en verano de 25-26°C en los meses de julio y agosto y mínimas en invierno de 9°C en los meses de enero y diciembre. Las precipitaciones medias anuales son de 377 mm, con precipitaciones máximas puntuales en los meses de mayo y octubre y meses muy secos en verano, sobre todo en el mes de julio, donde se encuentran las precipitaciones mínimas registradas y las temperaturas son máximas. Por lo tanto, el 49% de la evapotranspiración se produce en verano.

	En	Fe	Mr	Ab	My	Jn	Jl	Ag	Sp	Oc	Nv	Dc
Pp.	22	25	27	29	43	26	6	28	35	74	26	36
Tm.	9,1	10,4	12,8	14,8	18,3	20,6	24,8	25,8	21	16,7	12,2	9,2
Evt. P.	18.5	23	40.5	55.8	89.2	109.9	152.8	151.8	96	59.2	30.1	18.2
Humedad	3	2	-13	-21	0	0	0	0	0	15	-4	18
Reserva	32	34	21	0	0	0	0	0	0	15	11	29
Evt. R.	19	23	40	50	43	26	6	28	35	59	30	18
Déficit	0	0	0	6	46	84	147	124	61	0	0	0
Exceso	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 2 Tabla termopluviométrica de Casinos 1959-1967

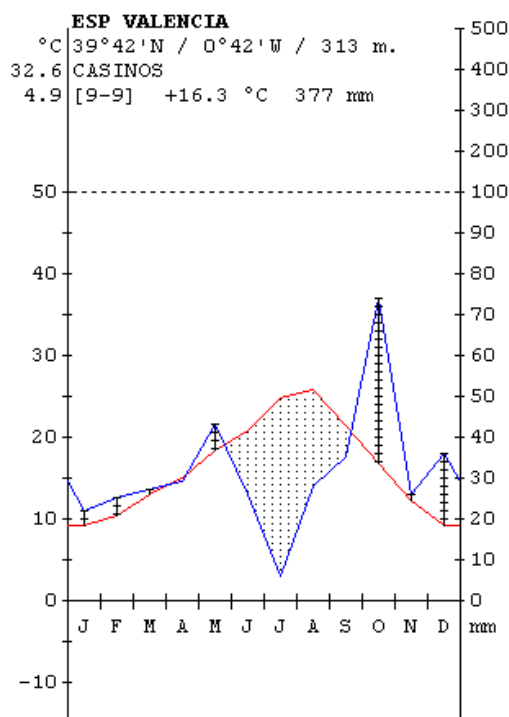


Figura 2 Diagrama Gaussien de Casinos 1959-1967

Los datos usados en **Borrell** son los registrados entre 1956 y 1969. Al igual en Segart, en esta zona predomina el bioclima mediterráneo pluviestacional-oceánico pero seco, con una precipitación media anual de 736 mm y una temperatura media de 17.8°C. Las temperaturas máximas llegan a los 26°C en verano y las mínimas a 11°C en los meses de enero, febrero y diciembre. En cuanto a las precipitaciones, se encuentran puntuales a lo largo del invierno y otoño, con octubre como mes con más lluvias, por eso hay algo de exceso a en estos meses. Las mínimas coinciden con los meses de verano, por lo tanto, con los más calurosos, lo que provoca periodos de sequía. La evapotranspiración es estos meses equivale al 47% del total.

	En	Fe	Mr	Ab	My	Jn	Jl	Ag	Sp	Oc	Nv	Dc
Pp.	75	43	50	56	52	36	7	33	68	159	73	84
Tm.	10,9	11,3	14	15,8	19,6	21,8	25,8	25,9	23,5	19,1	14,6	11,6
Evt. P.	22	23	42	56	94	116	161	152	112	70	37	23
Humedad	0	0	0	0	-42	-58	0	0	0	89	11	0
Reserva	100	100	100	100	58	0	0	0	0	89	100	100
Evt. R.	22	23	42	56	94	94	7	33	68	70	37	23
Déficit	0	0	0	0	0	22	154	119	44	0	0	0
Exceso	53	20	8	0	0	0	0	0	0	0	25	61

Tabla 3 Ficha termopluriométrica de Gandía 1956-1969

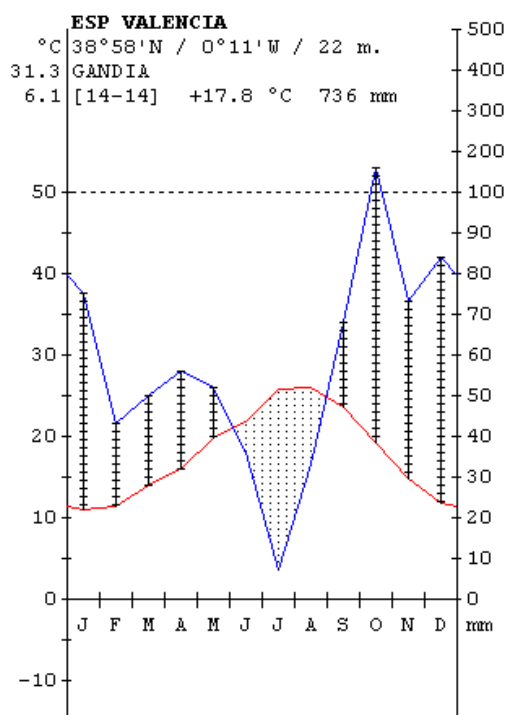


Figura 3 Diagrama Gaussien de Gandía 1956-1969

3. OBJETIVOS

1. Determinación de la variabilidad de los aceites esenciales del *Juniperus oxycedrus* L. spp. *oxycedrus* en tres zonas de la costa Valenciana con diferentes tipos de suelo. De este modo, también se van a ampliar los escasos datos que se disponen sobre los aceites esenciales de esta especie en la Comunidad Valenciana.
2. Relacionar estadísticamente las propiedades físico-químicas del suelo y la composición química de los aceites esenciales.

4. MATERIAL Y METODOS

4.1. Obtención de las muestras

Muestras vegetales y edáficas

Los emplazamientos escogidos para la recolección de las muestras se sitúan en puntos con características climáticas similares, pero distintas características edáficas, repartidos a lo largo de la provincia de Valencia (Borrell, Liria y Segart).

En cada zona de estudio se seleccionaron 4 individuos aleatoriamente. Para cada uno de ellos se obtuvo una muestra de bayas y otra de suelo, entre 0 y 20 cm de profundidad. A continuación, se observa un mapa donde se encuentran localizados los puntos donde se realizaron los muestreos:

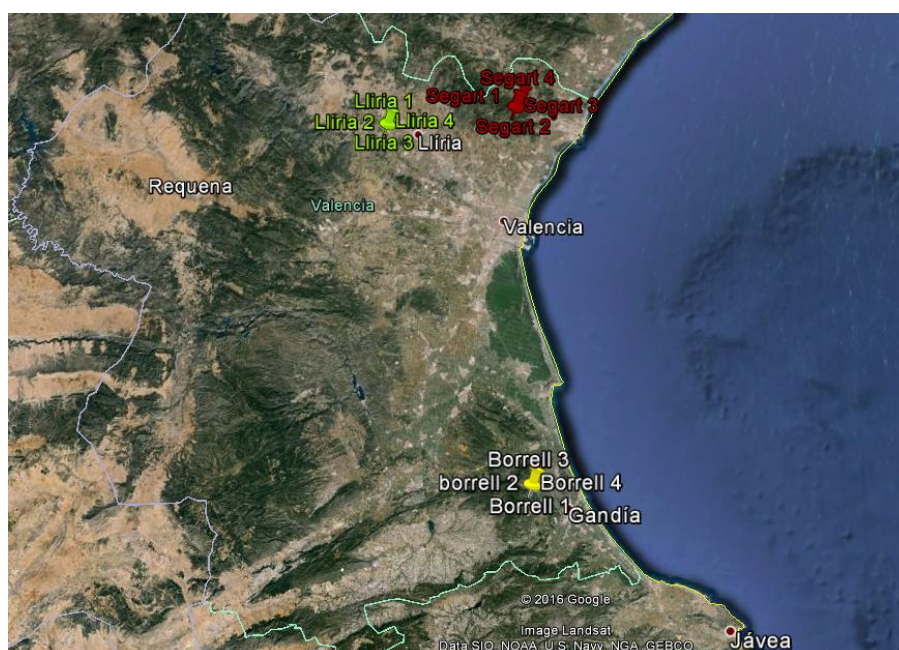


Ilustración 5. . Mapa de localización de las muestras de *Juniperus oxycedrus* L. subsp. *oxycedrus*

Coordenadas y altura de los diferentes puntos de cada zona de estudio:

Borrell

Borrell 1		
Coordenada	Altitud (m a.s.l)	T° (°C)
38° 59' 6,5" N	200	11
0° 16' 10,3" E		

Borrell 2		
Coordenada	Altitud (m a.s.l)	T° (°C)
38° 59' 6,5" N	211	13,3
0° 16' 14,5" E		

Borrell 3		
Coordenada	Altitud (m a.s.l)	T° (°C)
35° 59' 5,4" N	220	13,2
0° 16' 22,8" E		

Borrell 4		
Coordenada	Altitud (m a.s.l)	T° (°C)
38° 59' 6,5" N	200	14,2
0° 16' 23,7" E		



Ilustración 6 Mapa de localización de las muestras de *Juniperus oxycedrus* L. subsp. *oxycedrus* en Borrell

Segart

Segart 1		
Coordenada	Altitud (m a.s.l)	T° (°C)
39° 40' 32,1" N	394	15
0° 22' 46,1" E		

Segart 2		
Coordenada	Altitud (m a.s.l)	T° (°C)
39° 40' 26,2" N	380	14
0° 22' 39,2" E		

Segart 3		
Coordenada	Altitud (m a.s.l)	T° (°C)
39° 40' 26,3" N	380	15
0° 22' 37,8" E		

Segart 4		
Coordenada	Altitud (m a.s.l)	T° (°C)
39° 41' 16,8" N	206	15
0° 22' 4,9" E		

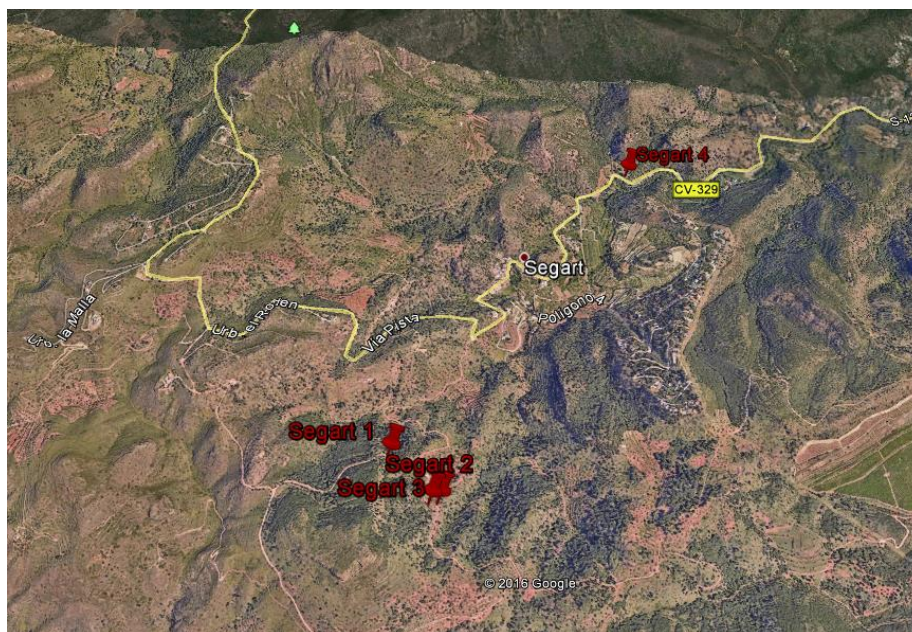


Ilustración 7 Mapa de localización de las muestras de *Juniperus oxycedrus* L. subsp. *oxycedrus* en Segart

Lliria

Lliria 1	
Coordenada	Altitud (m a.s.l.)
39° 37' 26,2" N	178
0° 40' 43,4" E	

Lliria 2	
Coordenada	Altitud (m a.s.l.)
39° 37' 26,9" N	180
0° 40' 43,9" E	

Lliria 3	
Coordenada	Altitud (m a.s.l.)
39° 37' 32,1" N	189
0° 40' 47,3" E	

Lliria 4	
Coordenada	Altitud (m a.s.l.)
39° 37' 37,0" N	201
0° 40' 45,4" E	

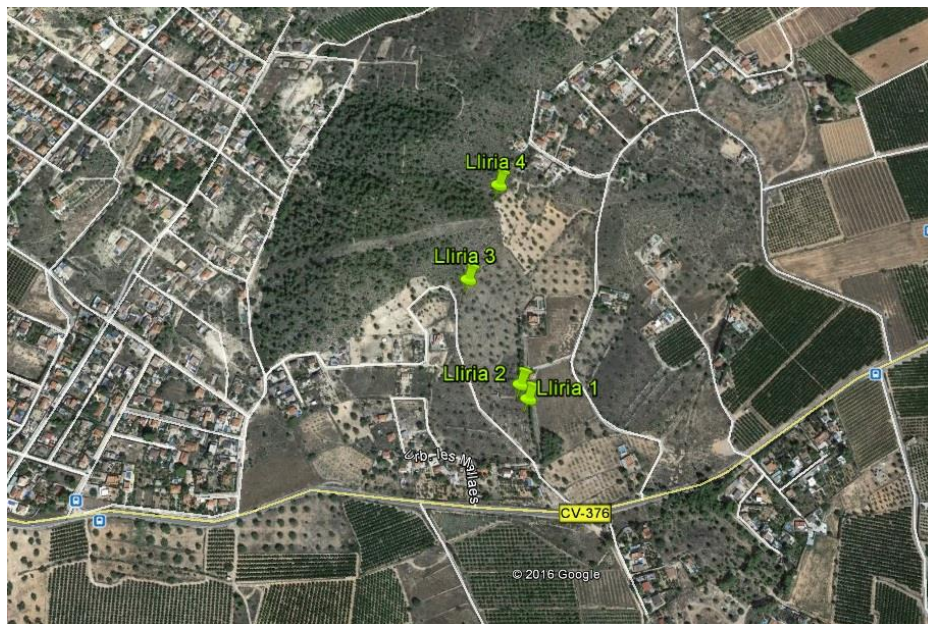


Ilustración 8 Mapa de localización de las muestras de *Juniperus oxycedrus* L. subsp. *oxycedrus* en Lliria

4.2. Análisis de los aceites esenciales

4.2.1. Obtención de los aceites esenciales por hidrodestilación

La hidrodestilación es una técnica de destilación por arrastre con vapor de agua, donde el agua en ebullición está en contacto con las bayas. Dado que la ebullición tiene lugar cuando la presión de vapor es igual a la externa, al calentar conjuntamente el agua y el material vegetal, los componentes volátiles de éste pueden pasar a estado de vapor a una temperatura notablemente inferior (en torno a la temperatura de ebullición del agua) a su temperatura de ebullición. De esta manera, el vapor que se genera contiene pequeñas cantidades de aceite esencial que al condensarse, por su inmiscibilidad, quedan separadas de la fase acuosa.

En este trabajo, se ha utilizado el equipo de hidrodestilación Clavenger, que permite desarrollar eficazmente el proceso explicado anteriormente.



Ilustración 9. Equipo Clavenger para hidrodestilación (Vidrafoc)

Se sometieron a hidrodestilación las siguientes muestras con sus respectivas masas:

Lliria 1 → 51,1 g

Lliria 2 → 50,5 g

Lliria 3 → 31,6 g

Lliria 4 → 50,1 g

Borrell 1 → 48,2 g

Borrell 2 → 38,6 g

Borrell 3 → 50,1 g

Borrell 4 → 50 g

Segart 1 → 50,5 g

Segart 2 → 50 g

Segart 3 → 50,1 g

Segart 4 → 51 g

Una vez introducidas las muestras (de dos en dos) en los matraces, se añaden 500 mL de agua destilada. Se incorpora el matraz al extractor Clevenger, poniéndolo en contacto con la manta calefactora hasta llegar a ebullición. A las 2 horas la destilación finaliza.

Una vez extraídos los aceites esenciales, se procede a separar estos para obtener una disolución del mismo en diclorometano. Como el aceite tiende a quedarse adherido a las paredes, es aconsejable arrastrarlo con una cantidad conocida de diclorometano, que formará parte de la disolución de aceite esencial. La fase acuosa se elimina succionándola con una pipeta Pasteur y la fase orgánica se deshidrata con sulfato de sodio anhidro. Ahora solo queda, con una pipeta Pasteur, extraer la disolución de aceite esencial con diclorometano y se introduce en un vial cromatográfico, completando el volumen con diclorometano hasta 1.5mL. Posteriormente se etiqueta y se sella con teflón y parafilm, guardándose a -18°C en el congelador.

4.2.2. Técnicas cromatográficas en fase gaseosa

El equipo empleado consta de un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de ionización de llama Clarus 500 GC-FID con una columna capilar ZB-5 (5% fenil – 95% dimetilpolisiloxano). Los cromatogramas se procesaron con el *software* Turbomass 5.4.

Una vez analizadas las muestras en el cromatógrafo de gases, se obtuvieron una serie de tablas.

Peak #	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	BL	Raw Amount	Adjusted Amount
1	6,978	40321,48	10256,08	0,16	BB	0,0403	0,0403
2	7,404	9635116,22	987608,23	38,88	BB	-----	-----
3	7,995	96256,68	35165,10	0,39	BB	0,0963	0,0963
4	8,180	168184,43	55924,06	0,68	BB	0,1682	0,1682
5	8,914	19724,85	7653,62	0,08	BB	0,0197	0,0197
6	9,110	410840,02	130575,57	1,66	BB	0,4108	0,4108
7	9,637	1799435,75	492870,74	7,26	BE	1,7994	1,7994
8	9,696	37892,02	17477,86	0,15	EB	0,0379	0,0379
9	10,319	54037,74	17507,25	0,22	BB	0,0540	0,0540
10	11,195	282657,60	81110,72	1,14	BV	0,2827	0,2827
11	11,391	1292253,60	352459,65	5,21	VB	1,2923	1,2923

Ilustración 10 Ejemplo de tabla con los resultados del cromatógrafo de gases

La identificación de los componentes ha sido realizada combinando el cálculo de los índices de retención de Kovats y el análisis mediante CG-EM.

Antes del cálculo del índice de Kovats cada pico se deben determinar los tiempos de retención de la serie homóloga de los n-alcanos considerados. En las tablas se

encuentran en la columna TIME[min] y también se pueden observar en los cromatogramas obtenidos con las tablas:

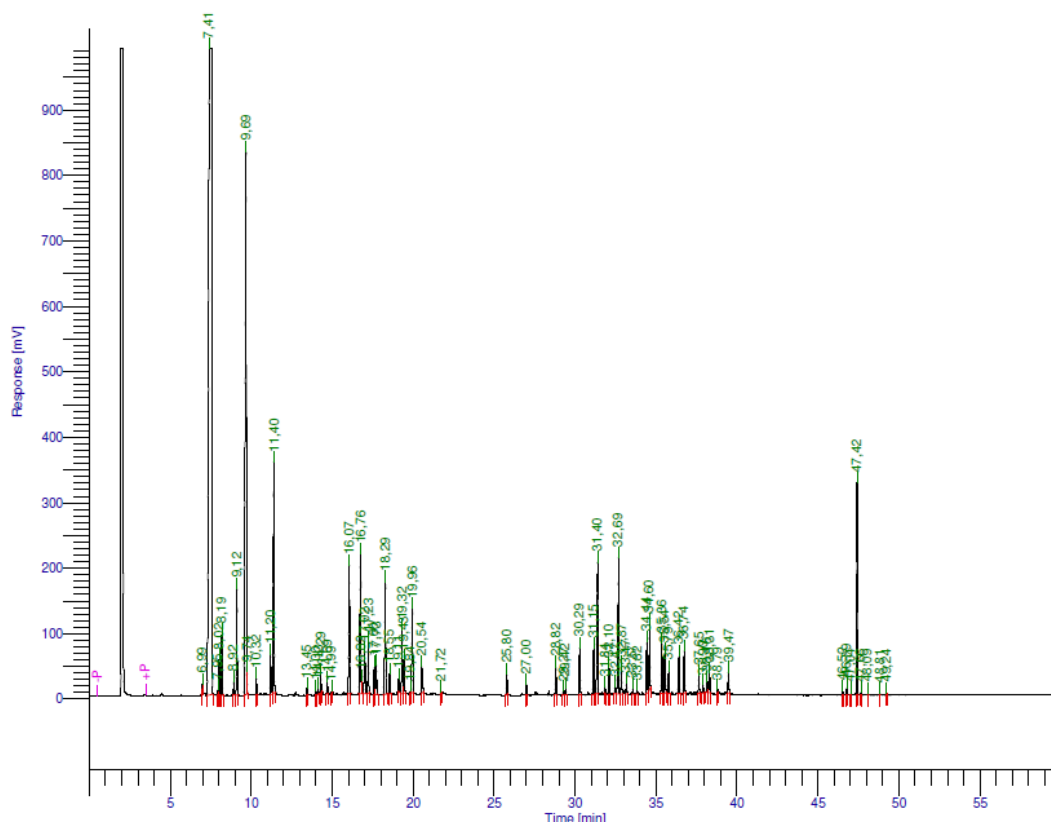


Ilustración 11 Ejemplo de cromatograma con los tiempos de retención

A continuación, mediante una hoja de cálculo, se aplicará la fórmula del índice de Kovats:

$$K = \frac{100 \times n \times 100 \times (\log_{10}t - \log_{10}x)}{(\log_{10}y - \log_{10}x)}$$

Si el tiempo de retención del pico estudiado concuerda con el determinado previamente utilizando la espectroscopía de masas como método de detección (Llorens-Molina et al., 2016), podemos conocer el compuesto que corresponde a cada pico.

4.3. Análisis del suelo

4.3.1. *Análisis Físicos*

Porosidad del suelo

Para determinar la porosidad del suelo en primer lugar hay que saber que los poros del suelo están ocupados por agua y aire, siendo el volumen de poros igual a la suma de los volúmenes de agua y aire.

Por lo tanto, en primer lugar, averiguamos la densidad aparente del suelo y la real mediante las muestras inalteradas:

- Densidad aparente: Es la relación de la masa de suelo seco a estufa con el volumen ocupado por las partículas sólidas más el volumen poroso.

$$\rho_a = \frac{\text{Masa suelo seco } (M_s)}{\text{Volumen total } (V_t)}$$

- Densidad real (ρ_r): Se considera como el valor de la densidad de la fracción sólida. Se tomará como valor promedio 2.65 g/cm³, ya que la mayoría de los suelos presenta una densidad real entre 2.6 y 2.75 g/cm³.

Una vez determinadas las densidades se llevó a cabo el cálculo del porcentaje de porosidad en las muestras, el cual se obtuvo con la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}\right) \times 100$$

Humedad en el suelo

La humedad del suelo se determinó por la diferencia de la muestra húmeda inalterada y la seca en estufa a unos 105 °C. Esta agua que se elimina en la estufa es la humedad del suelo y se expresa como **humedad gravimétrica**, la cual se determinó dividiendo la masa de agua de la muestra entre la masa de suelo seco, y la **humedad volumétrica**, que se expresó como el volumen total de agua en la muestra inalterada partido el volumen total de suelo.

Textura

Con el análisis de la textura se consigue expresar las proporciones de partículas inorgánicas de tamaños inferiores a 2 mm. Estas partículas se clasificarán en tres grupos: arena, limo y arcilla, y subdivisiones dentro de esos grupos.

Para la preparación de las muestras pesamos 40 g de cada suelo y se colocaron en capsulas de porcelana, en las cuales se añadieron 100 mL de hexametáfosfato de

calcio con una concentración de 50 g/L. Una vez realizado este paso vertimos la pasta en la batidora y se dejó batir durante 5 min. Transcurrido ese tiempo se vertió el resultado en la probeta, enrasando con agua destilada.

Preparadas las probetas se llevaron a cabo las mediciones de cada muestra de suelo. Se empezó por la solución de la probeta en blanco, en la cual se introdujo el densímetro y se anotó la lectura L' . También midió la temperatura ambiente.

Efectuada la lectura L' realizamos las del resto de probetas. Antes de empezar a medir se introdujo el embolo agitador para mezclar bien la muestra. Se anotó inmediatamente el tiempo $t_0 = 0$. Se introdujeron los densímetros en las probetas y después de 30 segundos a partir del t_0 leyó la escala y se anotó. Se volvieron a realizar las mismas lecturas trascurridos 1, 3, 10, 90 minutos y más de 8 horas.

Color

El color de un material es el resultado de la reflexión en una superficie de radiaciones del intervalo visible de la radiación solar incidente.

En el suelo el color dominante vendrá dado por el del material que sea más abundante y con gran superficie específica como puede ocurrir con los óxidos de hierro y con la materia orgánica.

Este se determinó por comparación mediante la tabla de colores Munsell. Un color queda definido por tres variables: matiz, brillo y saturación.

4.3.2. Análisis químicos

pH del suelo

Mide el grado de acidez de un suelo, es decir, la concentración de hidrogeniones (H^+) que existen en el suelo.

En primer lugar, pesamos 10 g de suelo y se añadieron 25 mL de agua destilada. Estos se llevaron al agitador mecánico durante cinco o diez minutos. Una vez transcurrido el tiempo se tomaron las lecturas al pH-metro.

Por último, se realizó el mismo proceso, pero sustituyendo el agua destilada por KCL.

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es una medida indirecta de la cantidad de sales que contiene un suelo.

Se pesaron 10 g de muestra, añadiendo 50 mL de agua destilada y se tapó. Pesadas todas las muestras se agitó durante media hora con un agitador mecánico y se dejó reposar durante unos minutos.

Por último, se filtró la suspensión con un papel de filtro y se llevó a medir al conductímetro.

Carbonatos

Tratando los carbonatos con un ácido se produce el desprendimiento de CO_2 , por lo tanto, midiendo en condiciones idénticas de presión y temperatura, la cantidad de CO_2 desprendido por un peso de suelo y por la cantidad conocida de CaCO_3 , podremos determinar los carbonatos sólidos de los suelos expresados en CaCO_3 por 100 g de suelo.

Para llegar a este punto se pesaron 0,5 g en las muestras de suelo muy calizas o 5 g en aquellas pobres de cal y se vertieron en los Erlenmeyers que utilizamos para medir en el calcímetro, introduciendo también el recipiente que lleva el ácido clorhídrico. Seguidamente se tapó éste con el tapón de goma del calcímetro, se inclinó para que se vertiera el ácido sobre la muestra y se empezó a agitar.

Una vez agitado se descendió el depósito del calcímetro a medida que descendía el nivel de líquido de la bureta para que conserve el mismo nivel en ambos. Cuando el nivel en la bureta quedó estacionario se tomó la lectura. Se repitió el proceso para el resto de muestras.

Por último, se pesaron 200 mg de carbonato cálcico y realizamos el mismo proceso, para obtener la lectura del blanco.

Caliza activa

Reciben el nombre de caliza activa aquellas fracciones de carbonato cálcico menores de 50 micras. Sólo estas fracciones, por ser las más activas químicamente, son las que interferirán en el normal desarrollo de las plantas.

La caliza activa se calculó por una dosificación gasométrica de CO_2 del carbonato amónico formado al reaccionar el carbonato cálcico activo con el oxalato amónico.

En primer lugar, se pesaron, dependiendo de la cantidad caliza, de 2,5 a 10 g de suelo. Seguidamente se llevó a un Erlenmeyer de 500 mL, se añadieron 250 mL de solución de oxalato amónico y se agitó mecánicamente durante 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo se filtró, desechando los primeros filtrados, y del filtrado resultante se pasaron 25 mL a un Erlenmeyer de 250 mL, en el cual también se añadió el ácido clorhídrico dentro de un recipiente. Una vez conectado el Erlenmeyer al calcímetro de Bernard se vertió el recipiente que contiene el ácido y se anotó el volumen de CO_2 desprendido.

Este proceso se realizó de igual forma para el blanco, con una muestra de 0,2 g de carbonato cálcico puro.

Se expresó en:

$$C = \text{0/00 de caliza activa} = \frac{P'CaCO_3}{V'} \times \frac{V}{25} \times \frac{250}{P} \times \frac{1000 \text{ g suelo}}{1000 \text{ g suelo}}$$

Materia orgánica

El carbono orgánico del suelo se determina por un proceso de oxidación en medio ácido con dicromato potásico.

El proceso analítico consiste en añadir una cantidad de dicromato que exceda la necesaria para reaccionar y el exceso sobrante se determina por reacción de oxidación-reducción con Fe^{2+} como reductor.

Para ello se llevó una muestra de 0,5 g de suelo a un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Añadimos a este 10 mL de dicromato potásico 1 N y se agitó el matraz, a continuación fueron añadidos los 10 mL de sulfúrico concentrado. Se mezclaron los componentes agitando el matraz durante un minuto y se dejó enfriar.

Una vez enfriado fueron añadidos 50 mL de agua, 4 o 5 gotas de indicador ferroso de ortofenantrolina y se llevó a valorar el exceso de dicromato añadiendo con la bureta sulfato ferroso 0.5 N, observando así, en el punto final, un cambio de color de verde oscuro a rojizo. Se repitió con el resto de muestras.

Lo mismo para el blanco, pero sin muestra de suelo.

Determinación de Na, K, Ca, Mg en el Extracto de Saturación

El extracto de saturación es una mezcla de suelo-agua, con todos los macroporos llenos y sin líquido sobrenadante. El volumen de agua para preparar la pasta saturada corresponde a la humedad de saturación, que corresponde a un potencial matricial $\psi_m=0$, y se relaciona con los contenidos de humedad a 33 y 1500 kPa, pero de manera aproximada. Si se trabaja con contenidos de agua superiores a la saturación, la facilidad de extraer el agua es más rápida, pero se producen desequilibrios químicos. Ya una vez equilibrada la solución con la muestra se midió el pH de la pasta. Posteriormente, se extrajo la solución equilibrada, que se conoce con el nombre de extracto de pasta saturada, con la que se determinó la conductividad eléctrica (CE) mediante el conductímetro y los cationes solubles por fotometría de emisión de llama y espectrofotometría de absorción atómica.

Cloruros

Para determinar la cantidad de cloruro de los suelos se usaron los extractos anteriormente obtenidos en las pastas saturadas. Estos se llevaron a analizar al analizador de cloruros modelo 926 Mk II para la determinación de los iones de cloruro.

Material coloidal del suelo (CIC)

La finalidad de este análisis es determinar la cantidad total de cationes metálicos cambiables que están adsorbidos en las partículas coloidales tanto orgánicas como inorgánicas del suelo.

A un pH de 8,2 desplazamos los cationes metálicos adsorbidos sustituyéndolos por Na^+ mediante lavados sucesivos.

Por último, el Na^+ adsorbido y los iones en solución son desplazados posteriormente por sucesivos lavados con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 N. El líquido resultante de estos lavados contendrá la cantidad de Na^+ que desplazó los cationes metálicos cambiables y el Na^+ del líquido que el suelo tenía ocluido al finalizar el último lavado con la solución tamponada. Ambas fracciones pueden deducirse determinando la concentración de Cl^- y Na^+ en la solución tamponada y en el líquido resultante de los lavados con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Para ello, en primer lugar, se pesaron 5 g de cada muestra, con 1% de precisión, y a continuación se colocaron en los tubos de centrifuga, con 33 mL de la solución tamponada.

Una vez puesta la solución, se taparon los tubos y se agitaron durante 5 min en un agitador mecánico. Terminada la agitación se centrifugaron sin tapones (± 5 minutos). Por último, se decantaron y el líquido sobrenadante se desechó. Este proceso se realizó tres veces.

A continuación, se realizó el mismo proceso, pero con nitrato magnésico, pero esta vez recogiendo los decantados en un matraz aforado de 100 mL. Enrasar una vez hechas todas las decantaciones. Después se pasó a determinar la concentración, en meq/L, de Na^+ y Cl^- , a partir de la solución diluida, para Na^+ , y de la solución sin diluir para el Cl^- .

Por último, se expresó la capacidad de cambio catiónico en cmol_c adsorbidos por Kg de suelo seco, a partir de:

$$C.I.C. = \frac{[Na_t] - [Cl_t] \times (Na/Cl)_{sol}}{p_{ss}} \times 10$$

(p_{ss} = peso de suelo seco)

Bases de cambio

El método se basa en el desplazamiento de las bases de cambio con una solución de acetato amónico a pH 7, y a continuación se realiza la valoración de los cationes desplazados por métodos físicos o químicos.

En primer lugar, se pesó 4 g de suelo, colocándolos en tubos de centrifuga y añadiendo los 33 mL de acetato amónico 1N a pH 7. A continuación se llevó al agitador mecánico durante 5 min.

Una vez pasado este tiempo, destapamos los tubos y los metimos a centrifugar hasta que el líquido sobrenadante estaba claro, unos 5 min.

Este líquido sobrenadante lo recogimos en un matraz aforado y se repitió la operación tres veces más.

Ya terminadas todas las operaciones el líquido se filtró, para su posterior determinación de cationes de cambio por absorción atómica y emisión de llama.

Por último, se construyó la curva patrón de cada catión, relacionando absorbancias con las concentraciones. Los resultados se expresaron en $\text{cmol}(+) \text{Kg}^{-1}$ de suelo seco, por lo tanto:

$$\text{cmol}(+) \text{Kg}^{-1} = \frac{p.p.m. \text{ dilución} / 10}{P_{eq} \times \text{gramos de suelo seco}} \times 100$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en los diferentes análisis de suelos y de los aceites esenciales se presentan en las **Tablas 1, 2 y 3** del apartado **ANEXOS**.

Posteriormente se ha realizado un estudio estadístico con los datos obtenidos mediante el software Statgraphics versión 16.1.17, para ello hemos realizado una correlación bilateral de Pearson, la cual permite saber el grado de asociación entre los diferentes análisis y también el sentido de su relación (positivo o negativo).

Por la gran cantidad de datos, se han decidido escoger aquellos compuestos que tienen mayor contenido respecto al resto y las propiedades del suelo que afectarán en mayor medida en el porcentaje final de los compuestos o que tenían más diferencias entre zonas.

En la **Tabla 4** se observan los datos obtenidos una vez aplicado el coeficiente de correlación lineal de Pearson. Cada celda de la tabla contiene tres valores referidos al cruce de dos variables: La primera es el valor del coeficiente de correlación de Pearson, la segunda contiene el nivel crítico bilateral que corresponde a ese coeficiente y la tercera el número de casos válidos sobre el que se han efectuado los cálculos. Se han obtenido un número menor de correlaciones significativas de lo esperado, esto dificultará la obtención de conclusiones, ya que el número de relaciones entre compuestos y suelo son muy reducidas.

		% Caliza activa	% MOT	Ca (cmolc/kg)	CIC (cmolc/kg)	Cloruros (mg/L)	% Arcilla (<0,002mm)
Monoterpenos (hidrocarburos)	Correlación de Pearson	-0,514	0,159	-0,39	-0,08	0,496	,670*
	Sig. (bilateral)	0,087	0,621	0,21	0,804	0,101	0,017
	N	12	12	12	12	12	12
Monoterpenos oxigenados	Correlación de Pearson	0,363	-0,314	0,252	-0,278	-0,442	-,595*
	Sig. (bilateral)	0,246	0,32	0,429	0,381	0,15	0,041
	N	12	12	12	12	12	12
Sesquiterpenos (hidrocarburos)	Correlación de Pearson	0,56	,674*	,641*	,832**	-0,232	-0,143
	Sig. (bilateral)	0,073	0,023	0,034	0,002	0,492	0,676
	N	11	11	11	11	11	11
Sesquiterpenos oxigenados	Correlación de Pearson	,795**	0,437	,782**	,744**	-0,535	-0,39
	Sig. (bilateral)	0,003	0,179	0,004	0,009	0,09	0,235
	N	11	11	11	11	11	11
Diterpenos (hidrocarburos)	Correlación de Pearson	0,49	0,599	0,39	0,553	-0,323	-0,337
	Sig. (bilateral)	0,126	0,051	0,235	0,078	0,333	0,311
	N	11	11	11	11	11	11
α -Pino	Correlación de Pearson	-0,156	-,607*	-0,202	-0,531	-0,114	0,135

	Sig. (bilateral)	0,629	0,036	0,528	0,076	0,723	0,677
	N	12	12	12	12	12	12
β -Pino	Correlación de Pearson	0,413	-0,232	0,511	0,292	-,680*	-0,01
	Sig. (bilateral)	0,182	0,468	0,09	0,357	0,015	0,975
	N	12	12	12	12	12	12
Mirceno	Correlación de Pearson	-0,352	,593*	-0,225	0,342	0,568	0,516
	Sig. (bilateral)	0,262	0,042	0,481	0,277	0,054	0,086
	N	12	12	12	12	12	12
Limoneno	Correlación de Pearson	0,017	0,351	0,108	0,089	0,005	-0,116
	Sig. (bilateral)	0,959	0,264	0,738	0,784	0,989	0,719
	N	12	12	12	12	12	12
α -Cubebeno	Correlación de Pearson	0,21	-0,01	0,206	0,184	-0,483	-0,037
	Sig. (bilateral)	0,513	0,975	0,52	0,567	0,112	0,909
	N	12	12	12	12	12	12
α - Amorfen	Correlación de Pearson	0,173	,661*	0,336	,666*	0,184	0,025
	Sig. (bilateral)	0,59	0,019	0,286	0,018	0,567	0,939
	N	12	12	12	12	12	12

Tabla 4 Correlaciones de Pearson (Compuestos-Análisis del suelo)

Para poder afirmar que la correlación es estadísticamente significativa que los niveles de significación tienen que ser menor de 0,05. Hemos destacado las correlaciones significativas en amarillo.

En primer lugar (Tabla 4), en lo que se refiere a grupos de compuestos, los hidrocarburos monoterpénicos tienen una correlación significativa con la arcilla, los monoterpenos oxigenados la tienen con la arcilla; los hidrocarburos sesquiterpénicos su correlación es significativa con varios, estos son la materia orgánica, el calcio y la CIC; por último, los sesquiterpenos oxigenados también con varios, son la caliza activa, el calcio y la CIC. En los hidrocarburos diterpénicos no se han encontrado ninguna correlación significativa.

Ahora se realizará el mismo proceso, pero con los compuestos predominantes: En el α -pino se observa una correlación significativa con la materia orgánica; en el β -pino con los cloruros; en el mirceno con la materia orgánica y los cloruros; en el caso del limoneno no tiene correlación significativa con ninguna propiedad del suelo, lo mismo ocurre con el α -cubebeno; y por último el α -amorfen con la materia orgánica y la CIC.

Una vez visto que compuestos tienen o no correlación significativa con los principales parámetros del suelo, se observarán sus tendencias, con el objetivo de mostrar cómo evolucionan dependiendo de las propiedades del suelo. Para ello se debe ir a la casilla Correlación de Pearson, la cual permitirá medir el sentido de su correlación (positivo o negativo). Sus valores oscilan desde -1 hasta 1.

Se empezará por los grupos de compuestos, en los que se ha visto que los hidrocarburos monoterpénicos eran significativos con la arcilla y estos tienen una correlación de Pearson positiva, por lo tanto, a más arcilla en el suelo los hidrocarburos monoterpénicos tienden a aumentar; en los monoterpenos oxigenados sucede al contrario, a cuanto más arcilla en el suelo su porcentaje será menor en la planta. Los hidrocarburos sesquiterpénicos tienen una tendencia positiva con la materia orgánica, el calcio y la CIC, sobre todo la CIC, ya que se acerca bastante a 1. Por último, los sesquiterpenos oxigenados también tienden a crecer cuando la caliza activa, el calcio o la CIC aumentan.

En el caso de los compuestos predominantes, el α -pineno tiene una correlación de Pearson negativa con la materia orgánica, por lo tanto, tiende a aumentar en suelos con materia orgánica. La tendencia del β -pineno con los cloruros es también negativa. En el mirceno sus tendencias son positivas con la materia orgánica y los cloruros. Finalmente, el α -amorfeno tiende a aumentar cuando aumentan los valores de materia orgánica o de la CIC. En el caso del limoneno y del α -cubebeno no se han mirado sus tendencias, ya que no se han encontrado correlaciones significativas con las propiedades del suelo.

Propiedades del suelo

Con las propiedades del suelo destacadas (Tabla 5) vamos a realizar una serie de figuras con las medias de cada punto de muestro, con las que queremos destacar como varían las propiedades del suelo de una zona a otra. De igual forma se realizará con los compuestos de los aceites esenciales (Tabla 6 y 7).

	% Caliza activa	% MOT	Ca (cmolc/kg)	CIC (cmolc/kg)	Cloruros (mg/L)	% Arcilla (<0,002mm)
Lliria 1	36,32	4,43	21,91	23,23	15,00	5,00
Lliria 2	38,75	4,12	23,94	25,74	24,00	6,00
Lliria 3	46,80	4,07	34,92	36,16	24,00	13,00
Lliria 4	55,12	4,97	22,14	23,69	32,00	7,00
Borrell 1	0,92	4,37	15,68	29,81	42,00	44,00
Borrell 2	0,44	6,97	8,41	24,41	56,00	21,00
Borrell 3	2,27	3,81	15,37	27,92	51,00	20,50
Borrell 4	1,08	2,12	4,45	16,43	43,00	34,00
Segart 1	1,03	2,22	15,56	16,25	48,00	18,50
Segart 2	4,20	1,10	11,38	13,18	31,00	26,00
Segart 3	1,03	2,21	4,72	13,54	32,00	20,50
Segart 4	0,81	1,15	2,87	8,98	36,00	15,50

Tabla 5 Resultados de las propiedades del suelo en Lliria, Borrell y Segart

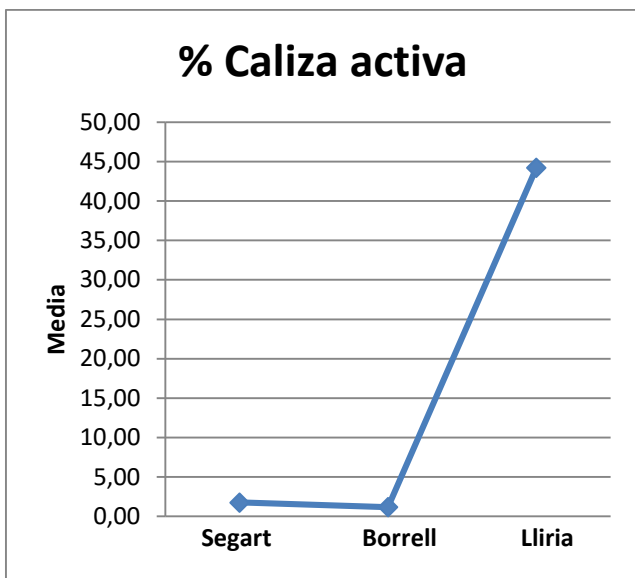


Figura 5 Valores medios de la caliza activa para cada zona de estudio

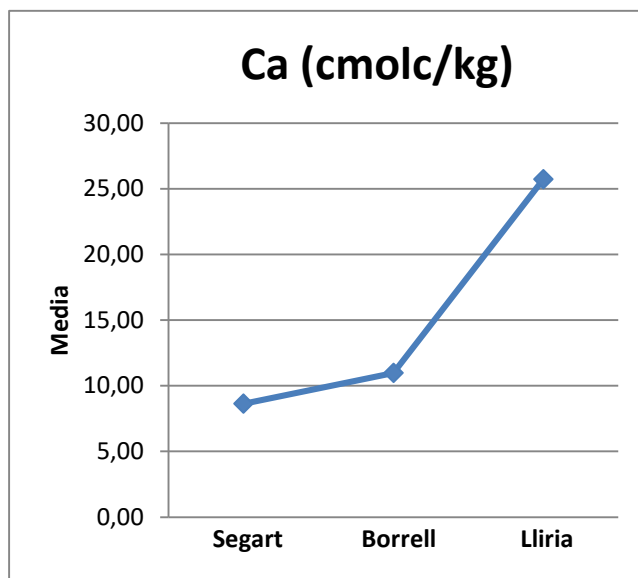


Figura 4 Valores medios de la Ca para cada zona de estudio

La **Figura 5** contiene los datos de la caliza activa de las tres zonas de estudio, y observando se llega a la conclusión que en la zona de Liria hay una cantidad mucho más grande de caliza que en el resto de zonas, las cuales tienen niveles parecidos. Como comentábamos en la introducción, cuando se hablaba de los tipos de suelos, Segart y Borrell son suelos descarbonatados.

Por otro lado, el contenido de Ca está representado en la **Figura 4**, el cual tiene una similitud con el de la caliza activa, ya que están relacionados. Por lo tanto, la zona con mayor contenido en Ca es Liria, el resto presentan un contenido parecido.

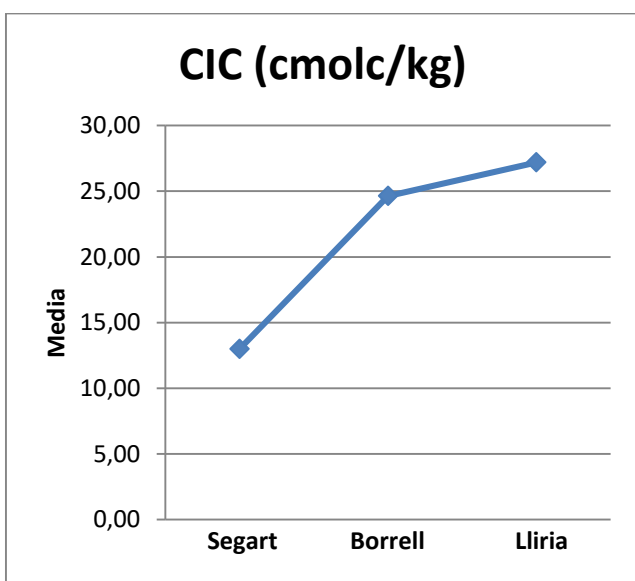


Figura 7 Valores medios de la CIC para cada zona de estudio

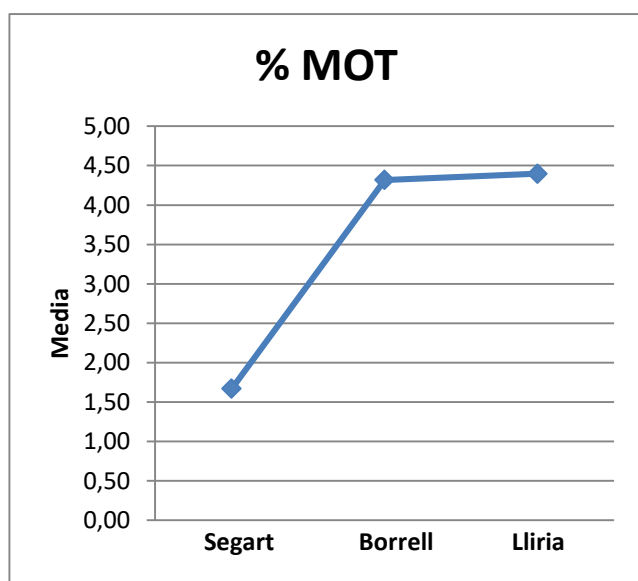


Figura 6 Valores medios de la MOT para cada zona de estudio

En la **Figura 7** está representada la cantidad total de cationes cambiables que están adsorbidos en las partículas coloidales, donde se observa un gran salto de Segart a

Borrell y Liria que tienen unos niveles más parecidos. Esto nos dice que las dos zonas con mayores contenidos en material coloidal tienen un suelo más fértil que los suelos silíceos, ya que se intercambian mayor contenido de nutrientes en forma de cationes adsorbidos en la arcilla y la materia orgánica, que tienen carga negativa.

La **Figura 6** muestra las medias del porcentaje de materia orgánica que desarrollan un papel de importante en la fertilidad, ya que intercambia nutrientes con la plata, y en la conservación y presencia de vida en el suelo. En este caso, se aprecia una gran diferencia entre zonas, ya que el contenido en Segart es mínimo y en el resto los niveles son bastante más altos. Esto puede estar ligado al nivel de la actividad biológica, ya que cuando se ha hablado de los tipos de suelo, las zonas con mayor contenido de actividad biológica coinciden con las de la materia orgánica.

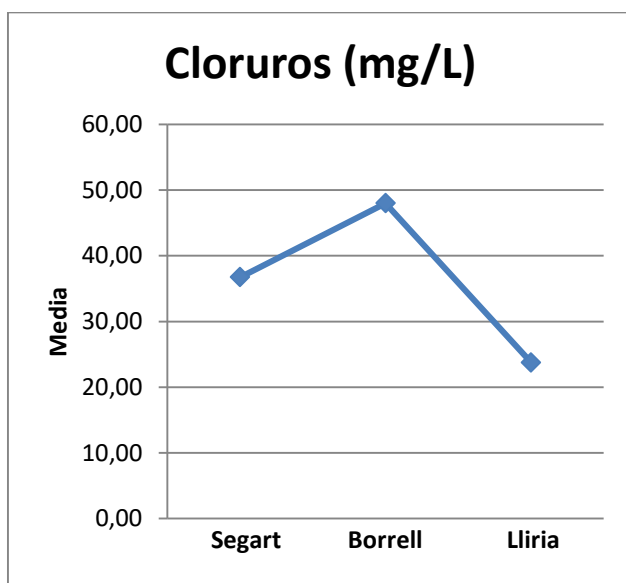


Figura 9 Valores medios de los cloruros para cada zona de estudio

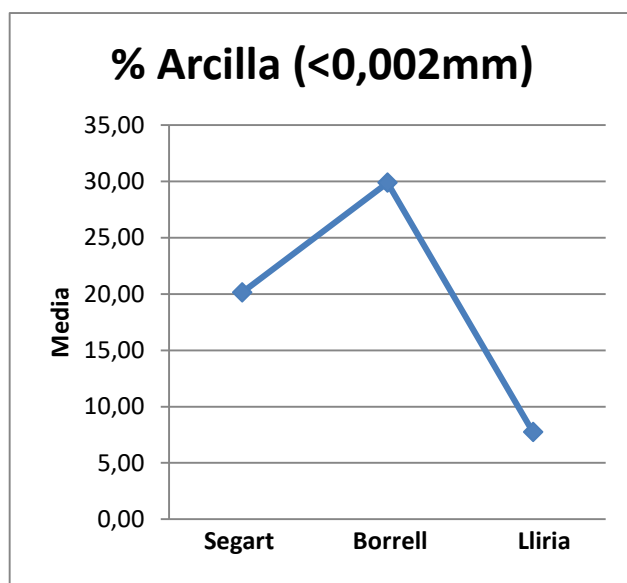


Figura 8 Valores medios de la arcilla para cada zona de estudio

En la **Figura 9** se encuentran las medias de los cloruros, micronutriente que desempeña un papel esencial para las plantas, ya sea en la fotosíntesis, en la ósmosis o en la supresión de enfermedades de las plantas, pero sin llegar a altas concentraciones. Se aprecia un mayor nivel de éste en Liria, llegando casi a los 50 mg/L, y un mínimo en Borrell. La zona de Segart se mantiene con nivel intermedio entre Borrell y Liria.

Por último, la **Figura 8** contiene los datos de arcilla en el suelo (la fracción coloidal), la cual retiene los nutrientes en el suelo, con lo que aumenta la fertilidad. Por lo que se ve, la zona con mayor contenido en arcillas es Borrell, con un 30% del total del suelo, y la zona con menor proporción es Liria. Segart se queda a mitad entre las dos zonas anteriores.

Aceites esenciales

Una vez comentadas las figuras de las propiedades del suelo y sabiendo cuales de esas propiedades tiene correlación significativa con los compuestos y su tendencia, vamos a presentar las gráficas correspondientes a la composición química de los aceites esenciales, con los datos de las **Tablas 5 y 6**, que contienen los porcentajes correspondientes a las áreas de los picos de los cromatogramas, que tomamos como una aproximación adecuada al porcentaje de la composición del aceite esencial. Con estas figuras se mostrará qué zonas tienen mayor porcentaje de aceites esenciales y cómo les afectan las propiedades del suelo.

		Monoterpenos (hidrocarburos)	Monoterpenos oxigenados	Sesquiterpenos (hidrocarburos)	Sesquiterpenos oxigenados	Diterpenos (hidrocarburos)
Segart	1	65,1	14,3	7,5	4,4	0,0
	2	79,4	6,2	5,7	1,8	0,1
	3	59,6	7,9	15,2	6,5	0,2
	4	63,0	7,2	11,8	10,1	0,1
Borrell	1	79,9	1,7	13,1	2,6	0,1
	2	79,2	1,8	14,2	1,4	0,2
	3	66,9	1,8	21,8	3,0	-
	4	69,6	2,4	11,7	1,2	0,1
Lliria	1	66,0	5,5	22,7	3,3	0,2
	2	55,8	15,8	15,0	6,1	0,2
	3	56,0	5,7	25,6	8,0	0,2
	4	65,3	7,9	16,5	4,7	0,2

Tabla 6 Resultados de los compuestos obtenidos de los aceites esenciales en Lliria, Borrell y Segart

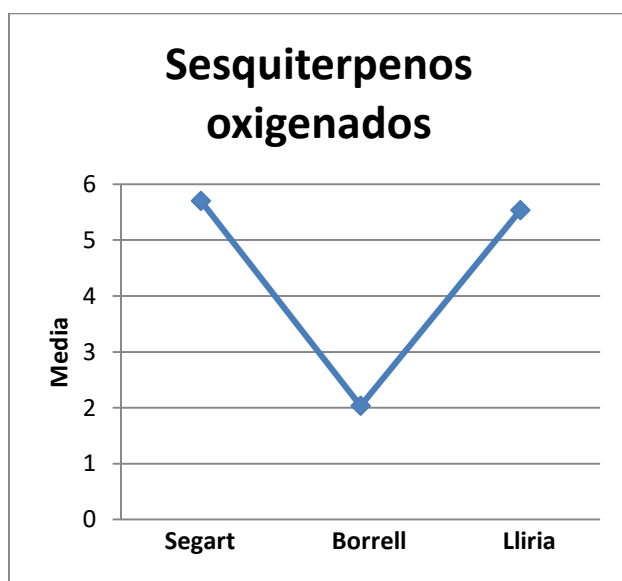


Figura 11 Valores medios de los sesquiterpenos oxigenados para cada zona de estudio

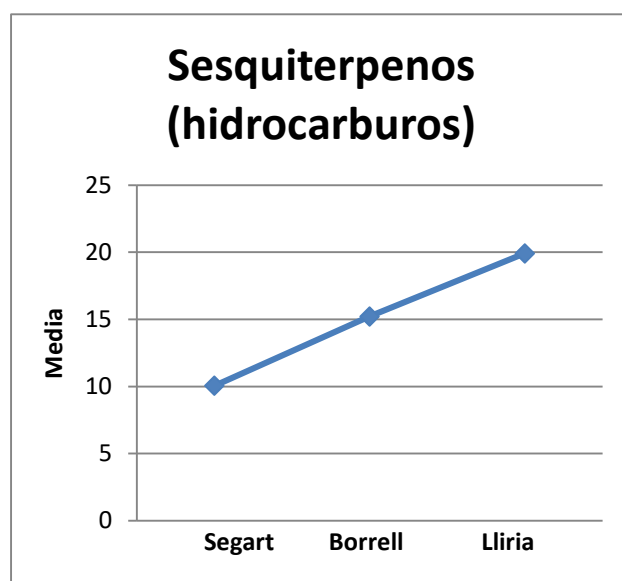


Figura 10 Valores medios de los hidrocarburos sesquiterpénicos para cada zona de estudio

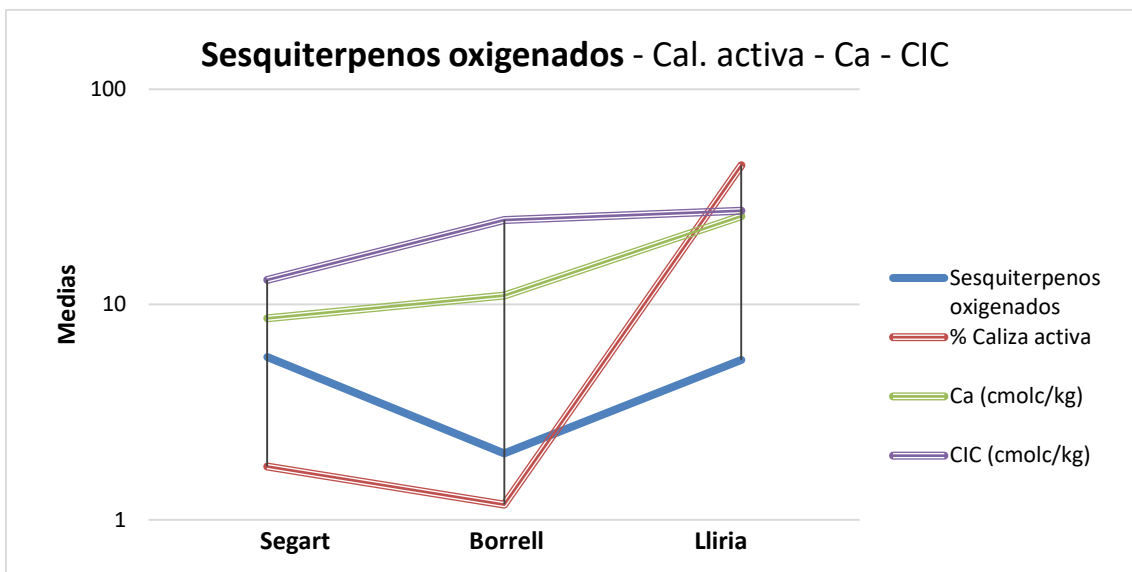


Figura 12 Correlaciones de la cal. Activa, Ca y la CIC con los sesquiterpenos oxigenados

La **Figura 11** contiene las medias de los datos de los sesquiterpenos oxigenados de cada zona, con una marcada diferencia en Borrell, ya que su nivel es más bajo en relación con el resto de zonas. Que tenga este nivel u otro parece que viene dado por los niveles de caliza activa, de calcio o de intercambio catiónico que haya en el suelo, ya que existe una correlación significativa entre estas propiedades y este grupo de compuestos, esto significa que la relación entre ellos es bastante buena. Por lo tanto, al ver sus tendencias en la **Figura 12** se puede decir que al aumentar estas propiedades del suelo también lo harán los sesquiterpenos oxigenados, ya que en aquellas zonas donde había más presencia de sesquiterpenos oxigenados, también lo eran para las propiedades del suelo mencionadas anteriormente.

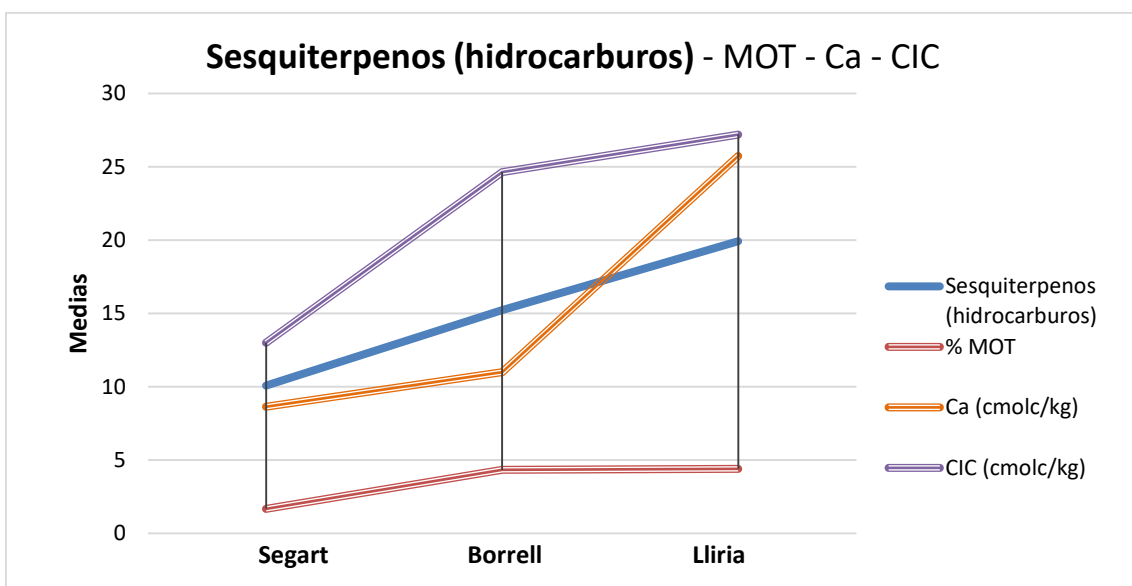


Figura 13 Correlaciones de la MOT, la Ca y la CIC con los sesquiterpenos (hidrocarburos)

En los hidrocarburos sesquiterpénicos, de la **Figura 10**, se observa que cada zona de estudio presenta un valor diferente al resto, con Liria como zona con mayor cantidad y

Segart con menos. Estos niveles pueden ser consecuencia de los contenidos de Ca en el suelo y por el intercambio catiónico entre suelo y planta. Por su tendencia, como se observa en la **Figura 13**, si estos se incrementan también lo harán los hidrocarburos sesquiterpénicos.

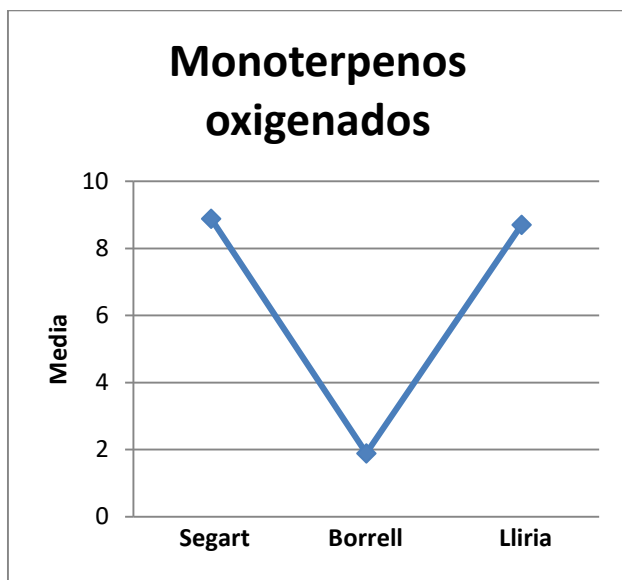


Figura 15 Valores medios de los monoterpenos oxigenados para cada zona de estudio

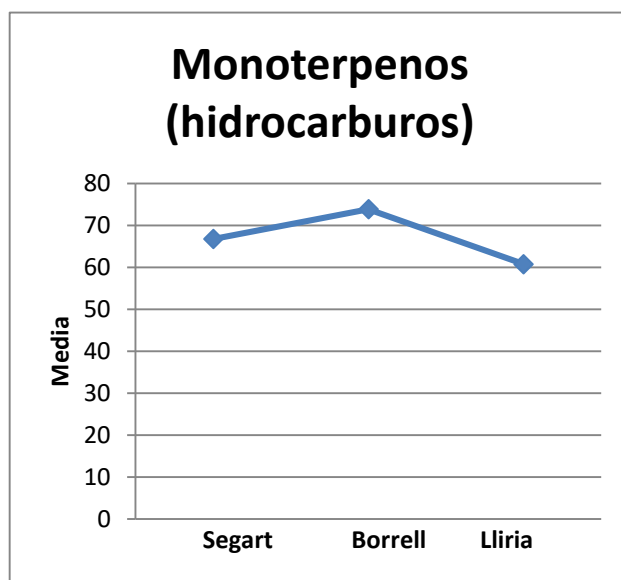


Figura 14 Media hidrocarburos monoterpénicos de cada zona de estudio

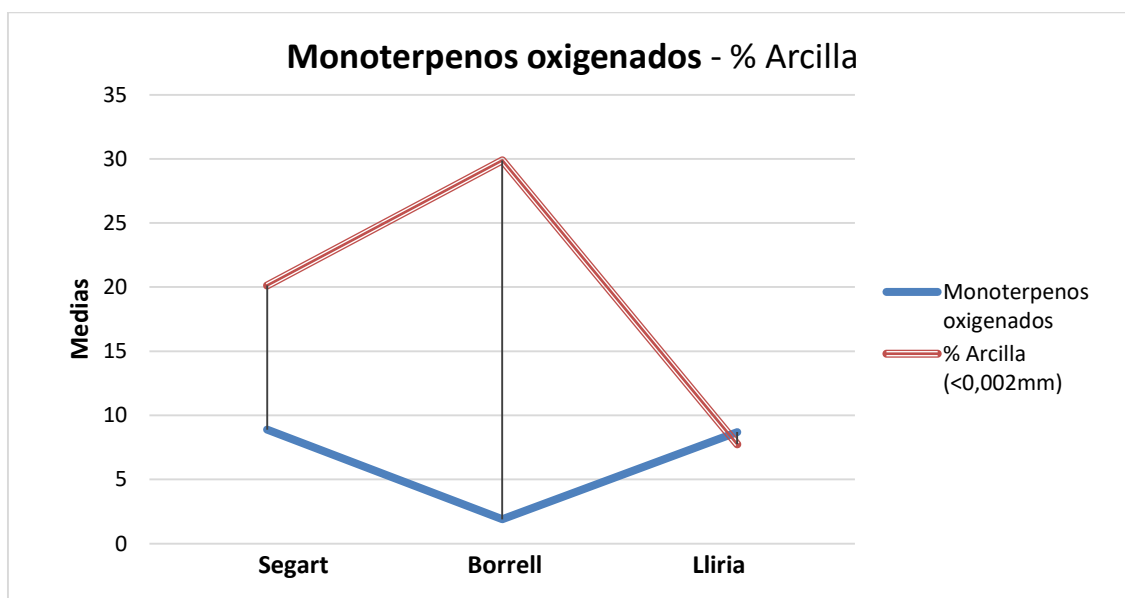


Figura 16 Correlación del % de arcilla con los monoterpenos oxigenados

En la **Figura 15** están los monoterpenos oxigenados. Comparando las zonas se aprecia una clara diferencias, donde Borrell tiene un nivel más bajo respecto al resto, los niveles de los cuales son bastante similares. Estas cantidades pueden estar directamente relacionado con la arcilla, por su correlación significativa, y cuando esta aumenta los monoterpenos oxigenados también tienden a aumentar.

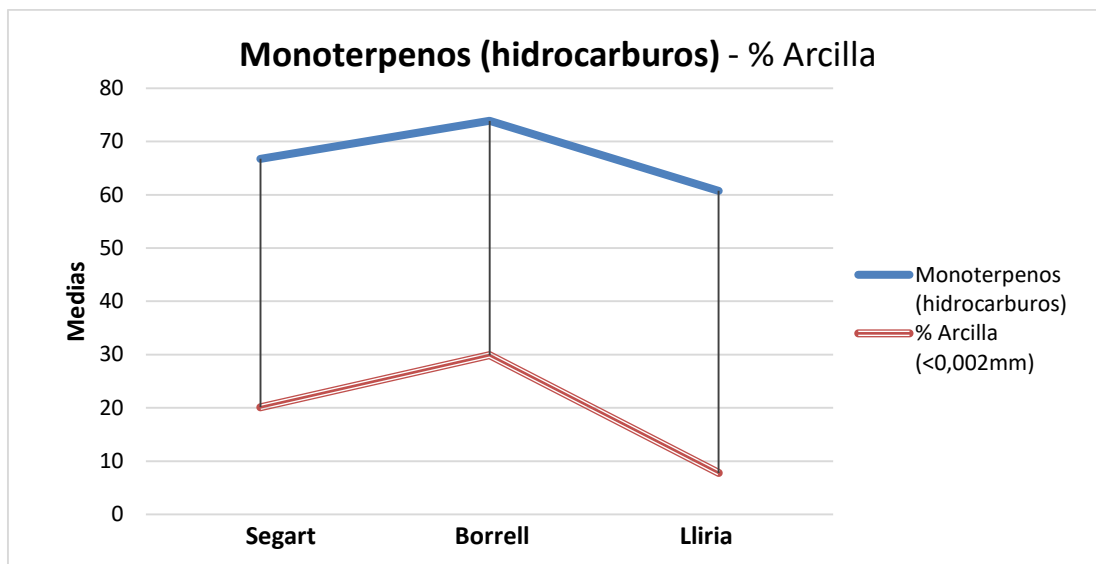


Figura 17 Correlación del % de arcilla con los monoterpenos (hidrocarburos)

Los hidrocarburos monoterpénicos, de la **Figura 14**, son el grupo de compuestos con los contenidos más altos, con el α -pineno como compuesto más abundante. Se puede observar que los niveles más altos pertenecen a Borrell, por otro lado, Liria es la que tiene los más bajos. Observando los picos de las propiedades del suelo, esto puede deberse, como el grupo anterior, por las arcillas que se encuentran en el suelo, las cuales incrementan los niveles de los hidrocarburos monoterpénicos, ya que los picos más altos de las arcillas se encuentran en la misma zona que los de esta fracción de compuestos.

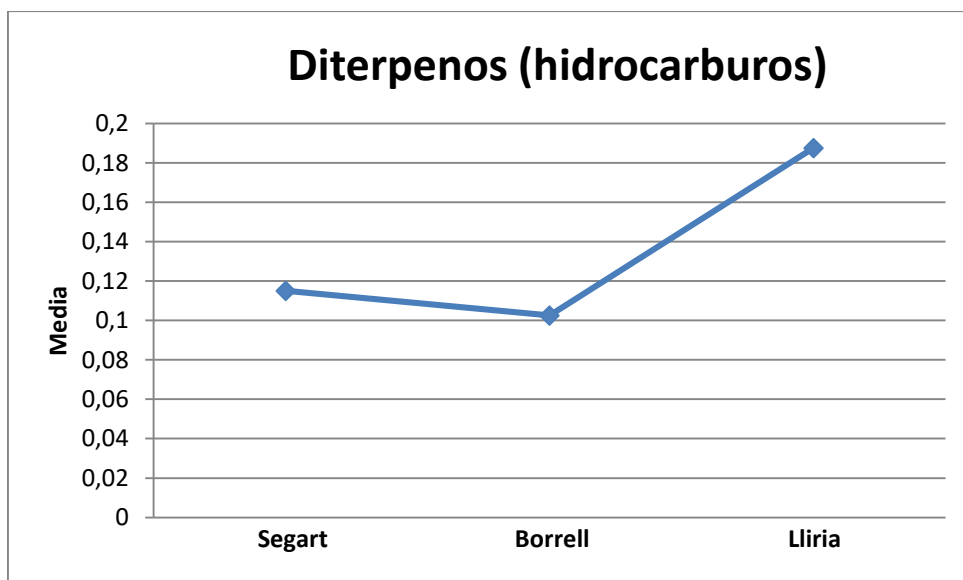


Figura 18 Media hidrocarburos diterpénicos para cada zona de estudio

Los compuestos de este grupo presentan los contenidos más bajos, pero se aprecia que Liria es, de las tres zonas, la que tiene una mayor cantidad. Las otras dos tienen niveles parecidos. En este caso no se han encontrado correlaciones significativas entre los diterpenos y los análisis del suelo, por lo tanto, no se sabe si las propiedades del suelo afectan o no a la planta o afectan poco como para valorarlo.

		α -Pinoeno	β -Pinoeno	Mirceno	Limoneno	α -Cubebeno	α - Amorfenno
Segart	1	44,9	1,5	12,6	4,1	0,3	2,6
	2	63,9	2,1	9,7	2,5	1,9	0,8
	3	37,1	1,8	16,0	3,1	4,0	3,5
	4	46,6	1,3	11,2	2,2	0,9	0,1
Borrell	1	41,3	2,0	31,6	3,6	1,2	7,3
	2	33,0	1,0	39,6	4,1	1,9	7,9
	3	38,0	1,8	23,8	1,9	0,2	14,9
	4	38,6	1,9	25,9	2,1	2,4	3,9
Lliria	1	38,1	2,4	20,6	3,0	1,8	10,6
	2	38,9	1,7	7,4	5,2	2,6	1,0
	3	34,4	2,3	15,6	2,2	5,6	6,7
	4	45,2	1,8	14,4	2,4	0,4	6,9

Tabla 7 Resultados de los compuestos obtenidos de los aceites esenciales en Lliria, Borrell y Segart

Una vez visto cómo evolucionan los diferentes grupos de compuestos dependiendo de la zona en la que estén, vamos a realizar figuras y observar los mismos puntos que anteriormente, pero con los compuestos que hemos obtenido unos niveles mayores con relación a los demás.

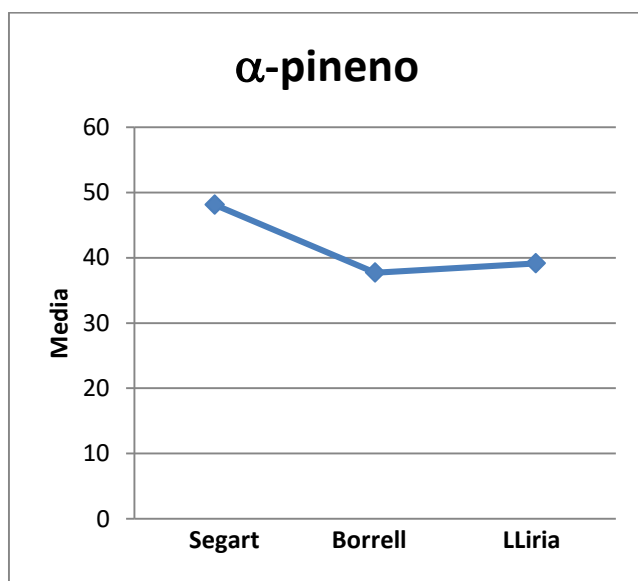


Figura 20 Valores medios del α -pinoeno de cada zona de estudio

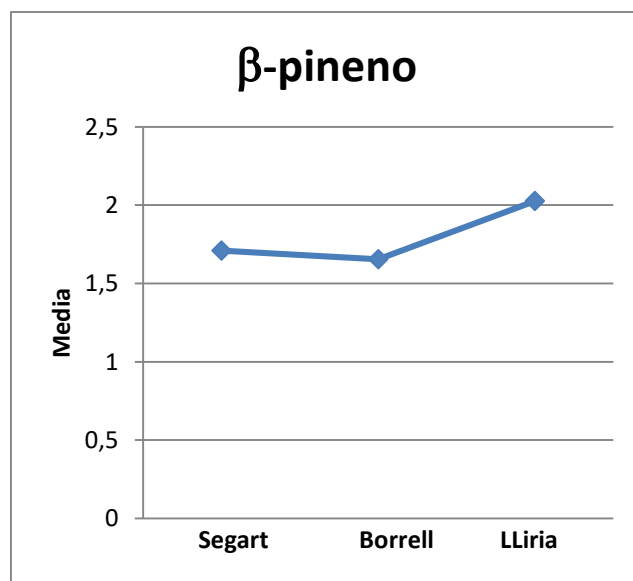


Figura 19 Valores medios del β -pinoeno de cada zona de estudio

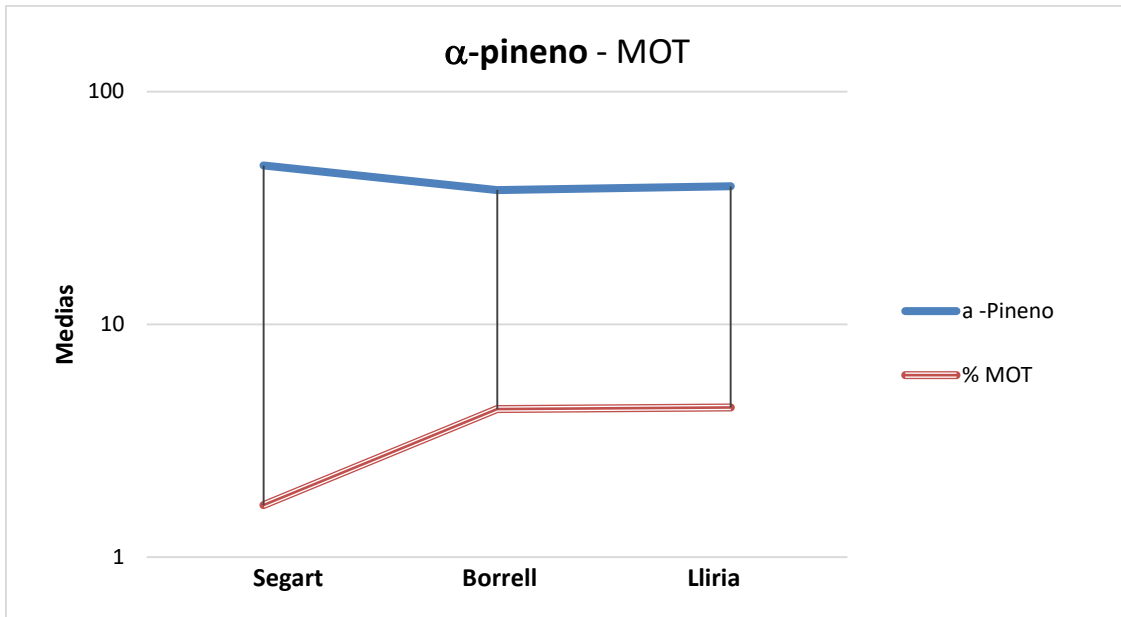


Figura 21 Correlación de la MOT con el α -pineno

En la **Figura 20** se encuentra el α -pineno, el compuesto con los niveles más altos, dentro de los aceites esenciales del *Juniperus*. Este se encuentra en mayores cantidades en Segart y el resto de zonas tienen unos niveles parecidos. Esto se puede deber a la materia orgánica, con la cual se ha encontrado una relación significativa, y la presencia de esta produce que se reduzcan los niveles α -pineno.

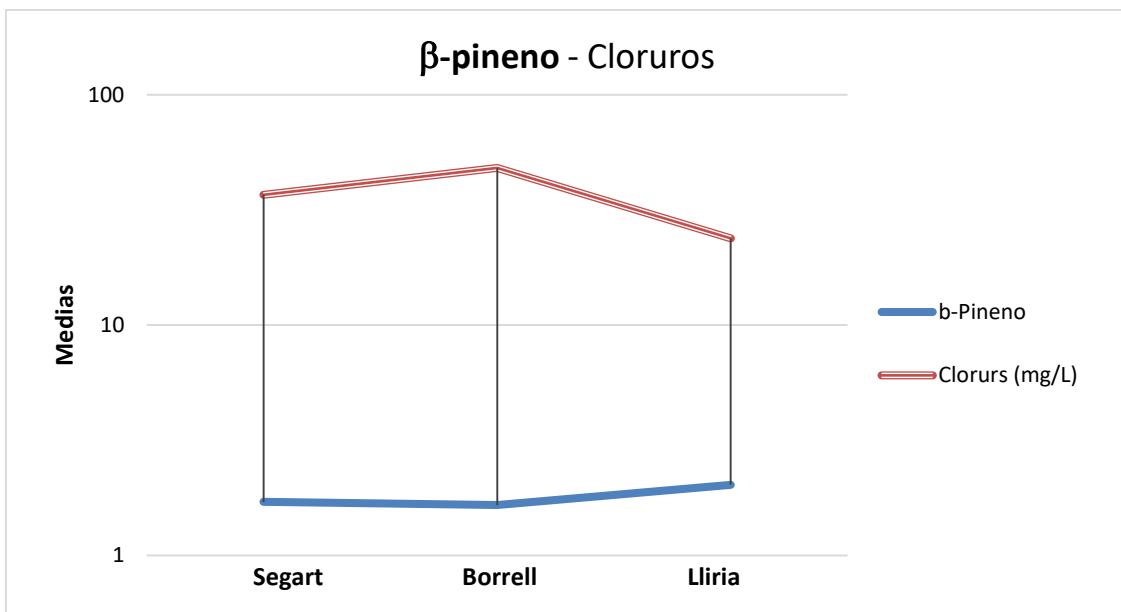


Figura 22 Correlación de los cloruros con el β -pineno

El β -pineno, de la **Figura 19**, tiene unos niveles bastante similares en las tres zonas, pero así y todo Liria supera ligeramente a los demás. Estos niveles pueden estar relacionados directamente con la cantidad de cloruros, los cuales hacen que disminuyan los niveles del compuesto.

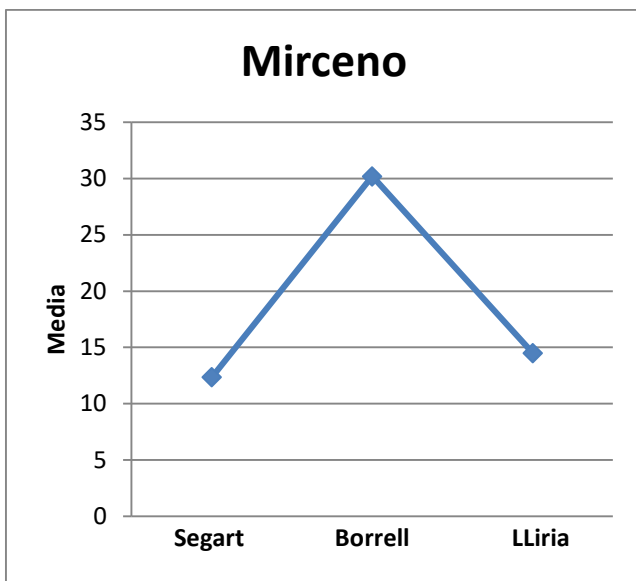


Figura 24 Valores medios del mirceno de cada zona de estudio

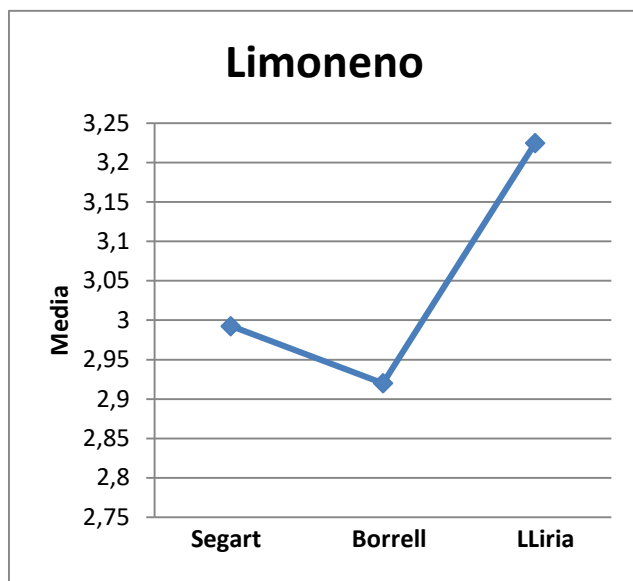


Figura 23 Valores medios del limoneno de cada zona de estudio

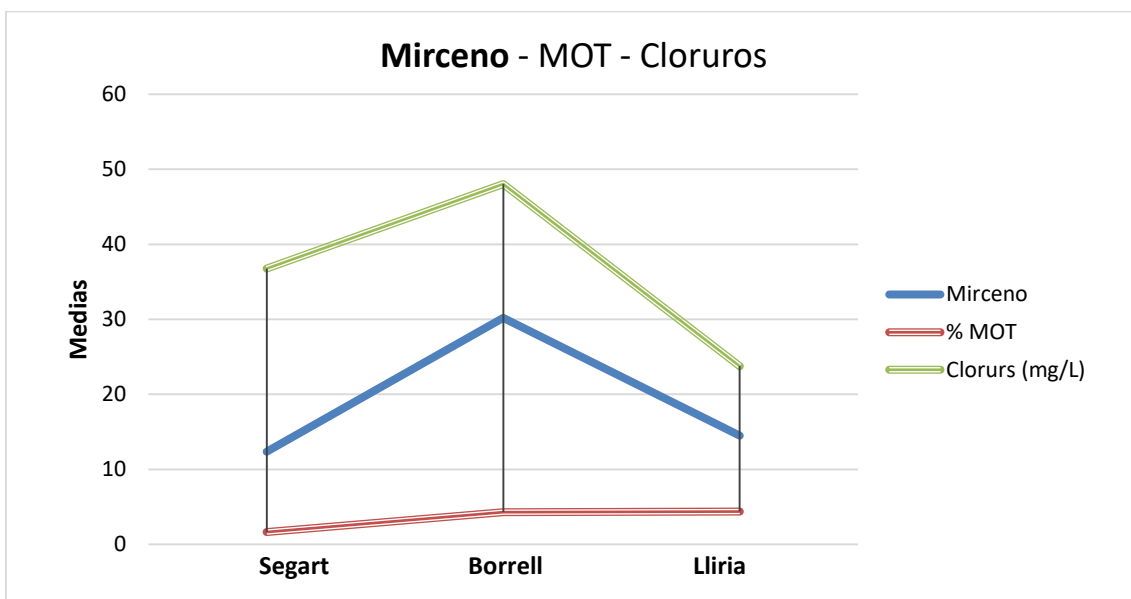


Figura 25 Correlaciones de la MOT y los cloruros con el mirceno

La **Figura 24** contiene el mirceno, el segundo compuesto con los niveles más altos, sobre todo en Borrell donde sus niveles son bastante más altos que las demás zonas. Que tenga estos niveles y no otros puede estar ligado a la materia orgánica que se encuentra en el suelo, la cual favorece la producción de este tipo de compuesto.

El limoneno, de la **Figura 23**, tiene un pico importante en Lliria, por lo tanto, es la zona con mayor contenido. Las otras dos zonas tienen niveles bastante similares. En el caso del Limoneno no se ha encontrado ninguna correlación significativa con ningún análisis del suelo realizado, por lo tanto, no se sabe ciertamente como afectan al Limoneno las propiedades del suelo o si no afectan.

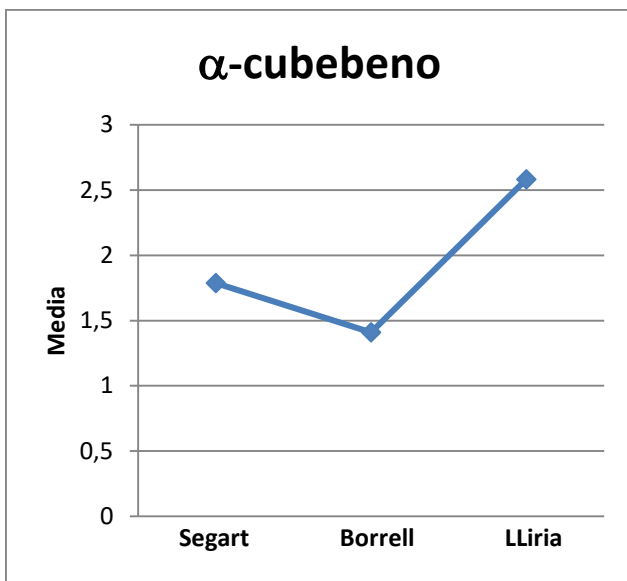


Figura 27 Valores medios del α -cubebeno de cada zona de estudio

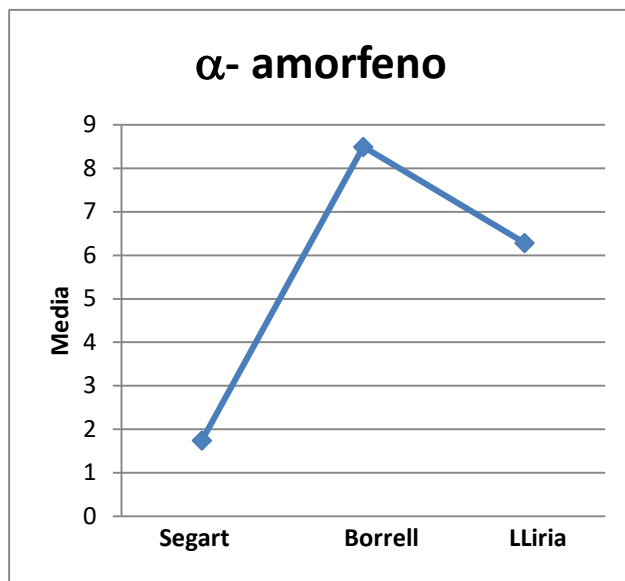


Figura 26 Valores medios del α -amorfeno de cada zona de estudio

Los α -cubebeno (**Figura 27**), tienen su pico más alto en Lliria y el más bajo Borrell. Como en el limoneno, en los α -cubebeno no se han encontrado ninguna relación con las propiedades del suelo analizadas.

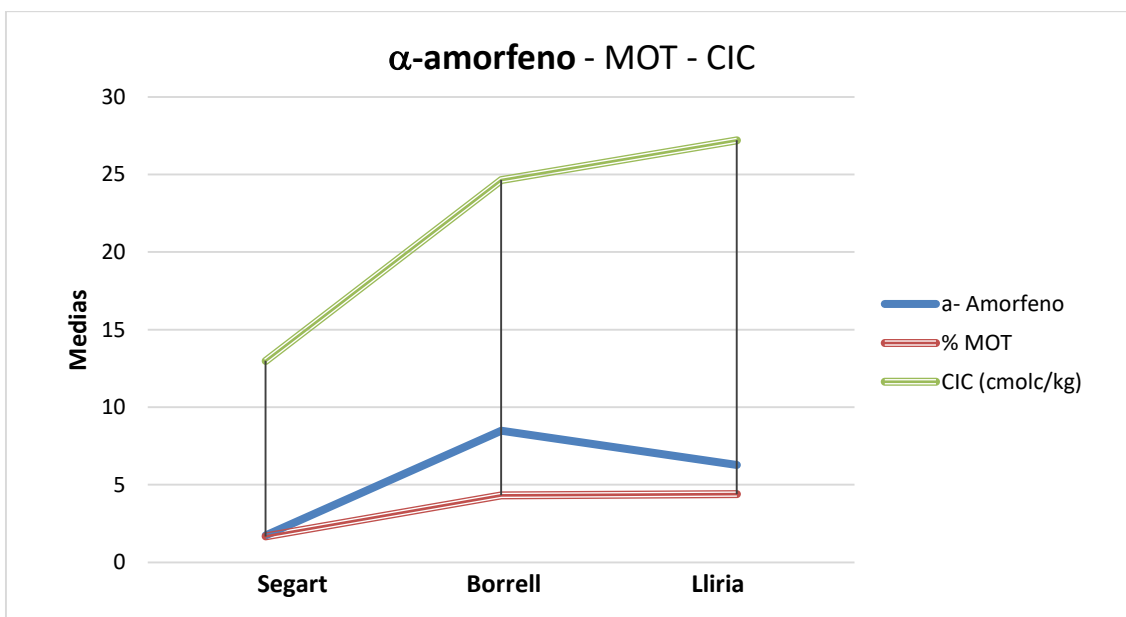


Figura 28 Correlaciones de la MOT y la CIC con el α -amorfeno

En los α -amorfeno se ve claramente que los niveles en Segart son los menores y que Borrell es la zona donde se han detectado mayores niveles. Esto puede suceder gracias a las cantidades de materia orgánica en el suelo y al intercambio catiónico, favorecen el incremento del compuesto.

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos de los análisis de las propiedades del suelo y de los aceites esenciales que se encuentran en las bayas del *Juniperus oxycedrus* subsp. *oxycedrus* de las tres zonas de trabajo escogidas por sus características climáticas y edáficas.

En la comparación de los tres lugares, se ha observado que en los análisis de los aceites Liria ha sido la zona con mayores niveles de los grupos de compuestos, menos en la fracción de hidrocarburos monoterpénicos, grupo con los niveles más altos en las tres zonas. Esta última fracción ha presentado los valores más altos en la zona Borrell, pero no en sus compuestos principales (α -pineno, β -pineno, limoneno), a excepción del mirceno, que en este sí que se han registrado valores mucho más altos que en el resto de zonas. En Borrell el resto de grupos de compuestos se han registrado niveles más bajos. Por último, en Segart ha tenido valores similares que Liria en los sesquiterpenos y monoterpénicos oxigenados, en el resto ha tenido valores más bajos en comparación al resto.

Comparándolos con las propiedades de los suelos de las tres zonas de estudio y teniendo en cuenta sus correlaciones, se observa que los hidrocarburos monoterpénicos comparten una correlación con los contenidos de arcilla del suelo, las cuales producen un aumento en la proporción de estos compuestos. No obstante, analizando cada compuesto en particular, se observan relaciones distintas, ya que el α -pineno esta relación la tiene con el porcentaje de materia orgánica, que da lugar a una disminución en el porcentaje de este compuesto. El β -pineno la tiene con los cloruros, cuyo nivel muestra una relación inversa con el contenido de dicho compuesto. El mirceno la tiene con la materia orgánica y los cloruros, cuyos niveles se hallan asociados a un incremento de esta sustancia. En los monoterpénicos oxigenados también se ha encontrado una posible correlación con las arcillas, pero en este caso, el nivel de éstas es mayor en las zonas donde la proporción de este grupo de compuestos es mínima. En el caso de los hidrocarburos sesquiterpénicos se ha encontrado que comparten correlaciones con la materia orgánica, el calcio y la CIC, los cuales incrementan el porcentaje de los compuestos de este grupo. Por último, cabe citar las relaciones entre los sesquiterpenos oxigenados y el suelo con la caliza activa, el calcio y la CIC, que también están asociados a un incremento en los niveles de los compuestos de este grupo.

Por lo tanto, vistas las conclusiones se puede decir que la variación del tipo de suelo sí que afecta, en mayor o menor medida, al contenido final de la composición de los diferentes aceites esenciales del *Juniperus*, ya que se ha demostrado que determinadas características del suelo favorecen o perjudican la producción de un compuesto u otro. Esto lleva a pensar que sería conveniente realizar un estudio de mayor profundidad sobre la interacción suelo-planta, especialmente en una evolución estacional, para observar que cambios se observan, tanto en las propiedades de los suelos como de los aceites esenciales, en los diferentes estadios de la planta.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Banco de datos de biodiversidad de la comunidad valenciana (2013). *Conselleria d'infraestructures territori i medi ambient*. URL: <http://bdb.cma.gva.es/web/acciones.aspx?url=http://bdb.cma.gva.es/arbol.htm&logo=http://bdb.cma.gva.es/bdb.jpg&an=http://bdb.cma.gva.es/bdb2.jpg&gana=UA-16710898-11/>
- Forteza Bonnin, José; Rubio Delgado, José Luis; Gimeno García, Eugenia (1995). Catálogo de suelos de la Comunidad Valenciana. *Generalitat Valenciana: Conselleria d'agricultura, pesca i alimentació*, 199 p.
- Herbario virtual del mediterráneo occidental. *Universitat de les illes Balears, universitat de Barcelona y universitat de València*. URL: <http://herbarivirtual.uib.es/cat-med/index.html>
- Instituto geológico y minero de España (2003). Mapas geológicos de España Escala 1:50000. *Servicio de publicaciones ministerio de Industria*, 14 p.
- Jesús Charcos, Gonzalo Mateo, Lluís Serra (2014). Árboles y arbustos autóctonos de la Comunidad Valenciana, *Centro de investigaciones ambientales del Mediterráneo*, 440 p.
- Llorens Molina, Juan A.; Vacas, Sandra; Sabater, Josep. (2014) Essential oil composition of berries and leaves of *Juniperus oxycedrus* ssp. *oxycedrus* L. from two typical substrates of Valencia (Spain). *Natural Volatiles & Essential Oils*, 1 (1).
- Rubio Delgado, José Luis; Sánchez Díaz, Juan; Forteza Bonnin José (1995). Mapa de suelos de la Comunidad Valenciana Escala 1:100000. *Generalitat Valenciana: Conselleria d'agricultura, pesca i alimentació*, 131 p.
- Porta Casanellas, Jaume; López-Acevedo Reguerín, Marta; Rodríguez Ochoa, Rafael (1994). Edafología para la agricultura y el medio ambiente, *Ediciones Mundi-Prensa*, 929 p.
- Porta Casanellas, Jaume; López-Acevedo Reguerín, Marta; Rodríguez Ochoa, Rafael (1993). Departamento de meteorología y ciencias del suelo. "Laboratori d'Edafologia", *Universitat Politècnica de Catalunya*, 193 p.
- Real jardín botánico (CSIC). Flora ibérica: Plantas vasculares de la Península Ibérica e Islas Baleares. URL: <http://www.floraiberica.es/>

- Rivas-Martínez, S. (2008) Global bioclimatics (Clasificación bioclimática de la Tierra). URL:
<<http://www.globalbioclimatics.org/default.htm>>
- Soriano Soto, M^a Desamparados; Verdú Belmonte, Ana; Pons Martí, Vicente; Sancho Civera, Juan; Giner González, Juan Francisco (2004). Prácticas de diagnóstico de fertilidad del suelo, *Universitat politècnica de València*, 176 p.