

IV CONGRESO FORESTAL ESPAÑOL

MESA TEMÁTICA 9. Tecnología e industrialización de los productos forestales

COMUNICACIÓN A9-4

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA MADERA DE *Quercus pyrenaica* DE CASTILLA Y LEÓN

M. Sanz¹, B. Fernández de Simón¹, M. Broto², E. Cadahía¹

¹Centro de Investigación Forestal. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria. Ctra. de La Coruña, km. 7,5. 28040 Madrid. Tel. 913476783. Fax 913476883.

fdesimon@inia.es

²Centro de Servicios y de Promoción Forestal y de su Industria de Castilla y León. Pol. Ind. Las Casas, calle C, parcela 3, 42005 Soria.

Resumen. Las nuevas tendencias en la crianza de vino en barrica apuntan hacia la utilización de barricas nuevas para su envejecimiento, lo que ha generado una necesidad de buscar nuevas fuentes de madera para tonelería. La utilización del roble español como alternativa al francés y al americano puede contemplarse como una nueva y rentable vía de aprovechamiento de los productos forestales. El estudio de las propiedades químicas y estructurales de la madera de roble *Quercus pyrenaica*, procedente del País Vasco, reveló una buena calidad para su utilización enológica, pero dichas propiedades pueden venir condicionadas no sólo por la especie sino también por otros factores de gran importancia como el origen geográfico y las condiciones de crecimiento. Por ello se considera necesario la caracterización de *Q. pyrenaica*, según su origen geográfico. En España más del 50% de la masa forestal censada de esta especie se encuentra en la Comunidad de Castilla y León, y se considera de gran interés económico para la región. El conocimiento de la composición química de una madera es un factor decisivo para determinar su calidad enológica, ya que nos aporta información sobre sus características físico-químicas y sobre su potencial organoléptico. En este trabajo se ha abordado el estudio de la composición de elagitaninos y polifenoles de bajo peso molecular de *Q. pyrenaica* de Castilla-León en relación con las maderas de reconocido prestigio en tonelería. El análisis de estos compuestos se ha llevado a cabo mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) con detector de fotodiodos (DAD), en madera en verde, una vez realizado el hendidado y durante el secado natural al aire libre.

Palabras clave: *Quercus pyrenaica*, caracterización, polifenoles, elagitaninos.

INTRODUCCIÓN

Según el último inventario forestal, en España disponemos de una especie de *Quercus*, *Quercus pyrenaica* Wild., conocida como rebollo o melojo, autóctona de la península ibérica, evaluándose su masa forestal arbolada aproximadamente en 320.000 ha, distribuidas en la mayor parte de las Comunidades Autónomas, aunque centrada en el cuadrante noroccidental, y especialmente en Castilla y León. Muchas de estas masas forestales de *Q. pyrenaica* están en buen estado, pero muchas otras no han tenido en los últimos años ningún tipo de tratamiento selvícola, al quedar en desuso el aprovechamiento tradicional de su madera para traviesas de tren, barcos, y especialmente leña aprovechada en monte bajo, que ha marcado las características de muchas masas. Esto ha llevado a su degradación progresiva, presentando un alto porcentaje de pies con diámetros inferiores a 40 cm, árboles con gran número de nudos, fustes torcidos y cortos, lo que reduce notablemente su rendimiento final en madera de calidad, y hace inviable su uso para obtención de madera con rentabilidad a corto plazo. Sin embargo, los estudios realizados en los últimos años (CADAHÍA & FERNÁNDEZ DE SIMÓN, 2004) pusieron de manifiesto que, considerando las propiedades químicas y estructurales de la madera de esta especie de *Quercus*, su evolución durante las diferentes etapas del proceso de fabricación de barricas, y su influencia en las características del vino, la madera de *Q. pyrenaica* del País Vasco es de una calidad enológica comparable a las maderas de *Q. robur* y *Q. petraea* de origen francés, de reconocida calidad para su uso en enología. Esto ha llevado a plantear un incremento importante del trabajo selvícola en estas masas forestales, con la vista puesta en la posibilidad de la obtención de madera de calidad para duelas. Al mismo tiempo, se ha abordado la caracterización enológica de la madera de *Q. pyrenaica* de otras regiones de

procedencia, ya que la estructura y concentración de los componentes de la madera de roble vienen condicionadas por la especie, y otros factores como el origen geográfico y los tratamientos selvícolas.

En España se pueden distinguir hasta 16 regiones de procedencia de *Q. pyrenaica*, diez de ellas con masas forestales importantes. Gracias a un convenio con la Junta de Comunidades de Castilla y León, se está realizando la caracterización enológica de 7 regiones de procedencia localizadas en esta Comunidad Autónoma, y al menos sería necesario caracterizar la madera de otras 5 regiones de procedencia, localizadas en otras Comunidades Autónomas.

Esta caracterización enológica comprende, además del estudio de propiedades físicas como porosidad, permeabilidad, anchura del anillo, densidad, etc., el análisis químico de la madera, en lo que se refiere a polifenoles de bajo peso molecular derivados de la lignina, taninos, y componentes volátiles. Con estos datos se define el potencial aromático de una madera, en su interacción con el vino. Pero además, durante la fabricación de las barricas, la madera es sometida a una serie de procesos que influyen decisivamente en su estructura y composición química final, como son el aserrado o hendido para obtención de las duelas, el secado a la intemperie durante 18-36 meses y el curvado/tostado, estando todos ellos interrelacionados entre sí.

El secado idóneo es el que se realiza de modo natural a la intemperie a lo largo de dos o tres años. En este tiempo se produce una contracción de las fibras y se reduce la humedad desde el 35-60% hasta un valor medio del 15%, según la zona geográfica en que se realice. Al estar la madera al aire libre, ésta pasa por fases de deshidratación, fases de rehumectación de los primeros milímetros de la madera, y fases en las que la madera tiene una higrometría constante. Esta lentitud permite disminuir la aparición de fisuras en las duelas. Pero en tonelería el secado natural, además de una etapa de deshidratación, es una etapa de curado, lenta y compleja, comparable a la maduración de la uva. Se pasa de una madera verde y agresiva, a una madera seca y aromática, en la que los elementos solubles son más suaves y más agradables. Se produce una disminución de elagitaninos y de determinados componentes volátiles relacionado con la aparición de un carácter vegetal en los vinos. También se produce el incremento de compuestos provenientes de una cierta hidrólisis de la lignina y de algunos lípidos. Esto se debe a una serie de reacciones bioquímicas que se ven influidas por mecanismos físicos asociados a la pluviosidad, las radiaciones ultravioleta y las variaciones de temperatura (amplitudes térmicas), así como al desarrollo de algunos hongos en la superficie y en los primeros milímetros de las duelas, que producen una liberación de azúcares por la destrucción de determinadas estructuras fenólicas.

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos en la caracterización enológica de la madera de diferentes regiones de procedencia, así como su evolución durante los primeros 18 meses del secado natural, en lo que se refiere a polifenoles de bajo peso molecular y elagitaninos. Los polifenoles de bajo peso molecular son los monómeros de la lignina que pueden encontrarse en forma libre, y que son fácilmente extraíbles. Muchos de ellos participan en caracteres sensoriales de los vinos y otras bebidas envejecidas en roble. Son sensibles a los procesos de secado y tostado de la madera, por lo que tienen gran importancia en el control de su evolución química. En cuanto a los elagitaninos, son taninos hidrolizables presentes en la madera de roble, que pueden llegar a suponer globalmente hasta el 10% del peso seco del duramen. Relacionados con la durabilidad de la madera, participan en las sensaciones de amargor y astringencia de los vinos, y se comportan como antioxidantes durante el contacto madera-vino.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras. La toma de muestras de madera verde se realizó a partir de árboles abatidos expresamente para este estudio, o a partir de rodajas obtenidas de árboles apeados con motivo de estudios realizados en otros centros. En el caso de rodajas, se tomó siempre la correspondiente a una altura de 1,30 m del suelo. Las muestras procedían de trece zonas diferentes: Fuenteguinaldo, Peña de Francia, Riaza, Ávila, Burgos, León, Palencia, Salamanca, Segovia, Zamora, Guardo, Riello y El

Royo, que pertenecen a seis de las regiones de procedencia de esta especie que se localizan en la Comunidad de Castilla y León: Región 3 – Zamora; Región 4 - León - Palencia - Guardo – Riello; Región 6 - Burgos - El Royo; Región 8 - Peña de Francia - Fuenteguinaldo – Salamanca. Región 9 – Ávila; Región 11- Riaza – Segovia. En total se han analizado sesenta y una muestra de madera de duramen en verde.

Los árboles abatidos expresamente para este estudio, procedentes de Fuenteguinaldo y Peña de Francia (Salamanca – región 8) se trasladaron a una tonelería, donde se procedió a obtener las trozas de tamaño adecuado. Una vez obtenidas las trozas, se realizó su hendidado para obtener duelas. Estas duelas se colocaron en pilas de forma adecuada para permitir la circulación de aire entre ellas, como es habitual en el proceso de secado en tonelería. Se tomaron muestras a los 12 y 18 meses de duración del secado natural, a diferentes alturas y orientaciones en las pilas.

Metodología. Los análisis de los polifenoles derivados de la lignina (de bajo peso molecular) y de los elagitaninos se han realizado por cromatografía de líquidos de alta resolución, con detector ultravioleta de fotodiodos alineados (HPLC-DAD). Los datos numéricos obtenidos fueron sometidos a análisis estadístico univariante y multivariante canónico discriminante, mediante el paquete estadístico SAS. En el análisis univariante, usando un modelo de variable simple, se calculó la media, la desviación standard y el coeficiente de variación para cada variable en cada región de procedencia, y se realizó el test de Student-Newman-Keuls de rango múltiple, para la comparación de las medias obtenidas, con un intervalo de confianza del 95%. En el análisis multivariante se realizó un análisis discriminante canónico, en el que se calculan unas funciones matemáticas, llamadas funciones canónicas discriminantes, utilizando los datos de todas las variables estudiadas, en varios grupos, en las maderas de todas las regiones de procedencia. Al proyectar los puntos correspondientes a las muestras en estas funciones canónicas, en el espacio euclídeo R^n , y representar esta proyección gráficamente en dos dimensiones, las distancias geométricas entre los puntos son idénticas a las distancias estadísticas entre las muestras.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Madera verde. Los resultados se presentan en las tablas y figuras que aparecen al final del trabajo. En las tablas 1 y 2 se muestran los valores medios obtenidos para cada componente en cada una de las regiones de procedencia, su desviación standard y el resultado del test de Student-Newman-Keuls, comparando una a una las medias obtenidas en todas las regiones. En las figuras 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos en el análisis discriminante, al representar en el plano las coordenadas canónicas de las muestras en las funciones 1 y 2 (Can 1 frente a Can 2), y en las funciones 1 y 3 (Can 1 frente a Can 3).

Los compuestos fenólicos de bajo peso molecular y elagitaninos identificados han sido los mismos que los que ya se habían descrito en la madera verde de otras especies de *Quercus*, tanto de origen español como francés y americano (FERNÁNDEZ DE SIMON *et al.*, 1996, 1999a). En la tabla 1 puede observarse que los polifenoles de bajo peso molecular presentan una alta dispersividad en sus concentraciones, con altas desviaciones standard respecto a los valores medios, lo que provoca que se hayan encontrado pocas diferencias estadísticamente significativas entre regiones de procedencia. Así, solo presentan estas diferencias las concentraciones de ácido vainílico de las regiones 8-9, 8-3, y 9-11, y de vainillina de las regiones 9-11 y 6-11, siendo la región 9 la que presenta las concentraciones medias más bajas, y las regiones 8 y 11 las más altas. Cuando se consideran globalmente todas las variables, no se encuentran diferencias estadísticamente significativas entre regiones de procedencia, tal y como se aprecia en la figura 1, correspondiente al análisis discriminante. De estos resultados puede deducirse que la madera verde de *Q. pyrenaica*, de las diferentes regiones de procedencia estudiadas, tiene una composición polifenólica muy similar entre sí

En general, las concentraciones obtenidas en este tipo de compuestos concuerdan con las obtenidas por nosotros en madera verde de roble español, francés y americano y las publicadas en la bibliografía, maderas en las que también se ha descrito una alta dispersión de los resultados (FERNÁNDEZ DE SIMON *et al.*, 1996). Como era de esperar, se detecta una mayor semejanza de

composición polifenólica entre la madera europea (española y francesa) respecto a la madera de origen americano. Puede decirse por tanto, que la madera verde de *Q. pyrenaica*, de las diferentes regiones de procedencia estudiadas, tiene una composición polifenólica muy similar a la de *Q. robur*, *Q. petraea* y *Q. alba*, de otros orígenes geográficos.

Como puede verse en la tabla 2, los elagitaninos también presentan una alta dispersión de las concentraciones, con altas desviaciones standard, lo que hace que encontremos pocas diferencias estadísticamente significativas entre regiones de procedencia. La mayor parte de estas diferencias estadísticas se producen entre la región 9 (Avila) y el resto de regiones de procedencia, debido a los bajos valores medios que se han encontrado en esta región. Puesto que valores altos de elagitaninos en la madera provocan fuertes sensaciones de astringencia y sequedad en los vinos, durante el secado de la madera debe conseguirse una gran disminución de la concentración de estos compuestos, que en el caso de la madera de la región 9 no sería tan acusada. Hay que tener en cuenta que de esta región sólo han podido analizarse 3 muestras, y provenientes de rodajas que se han conservado durante cierto tiempo en el laboratorio, por lo que sería necesario confirmar estos resultados. Cuando se consideran globalmente todas las variables, no se encuentran diferencias estadísticamente significativas entre regiones de procedencia, aunque sí una cierta distribución en el espacio estadístico, relacionada con el origen geográfico, tal y como se aprecia en la figura 2, en la que se muestra el resultado del análisis discriminante. De estos resultados puede deducirse que la madera verde de *Q. pyrenaica*, de las diferentes regiones de procedencia estudiadas, tiene una composición de elagitaninos muy similar entre sí.

Si se comparan los resultados obtenidos con los obtenidos anteriormente por nosotros en madera verde de roble español, francés y americano y los publicados en la bibliografía (FERNÁNDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1999a), no se aprecian diferencias en las concentraciones medias, presentando los valores más altos la madera de *Q. robur* de origen francés, y los valores más bajos la madera de *Q. alba* de origen americano. La madera española presenta concentraciones intermedias de elagitaninos, más similares a las de la madera de *Q. petraea* de origen francés.

Evolución durante el secado natural. En las tablas 3 y 4 se muestran los valores medios obtenidos para cada componente en cada momento del secado, su desviación standard y el resultado del test de Student-Newman-Keuls, comparando una a una las medias obtenidas en cada momento del secado. En la figura 3 se muestran los resultados obtenidos en el análisis discriminante, al representar en el plano las coordenadas canónicas de las muestras en las funciones 1 y 2 (Can 1 frente a Can 2). En este caso, al solo tener tres grupos, solo se obtienen dos funciones canónicas, que conjuntamente explican el 100% de la varianza.

Al igual que ocurre en la madera verde, tanto los polifenoles de bajo peso molecular como los elagitaninos presentan una alta dispersividad en sus concentraciones, con altas desviaciones standard respecto a los valores medios, lo que provoca que se hayan encontrado pocas diferencias estadísticamente significativas entre cada momento del secado. En el caso de polifenoles solo presentan diferencias significativas los aldehídos coniferílico y sinápico, y en el caso de elagitaninos, grandinina y roburina D. Por ello, aunque se ve una tendencia en la evolución de las concentraciones de estos compuestos, a aumentar o disminuir según el caso, no se aprecia todavía que alcancen las concentraciones esperables en la madera seca (SEFTON *et al.*, 1993; CHATONNET *et al.*, 1994; FERNÁNDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1999b, CADAHIA *et al.*, 2001a,b). Realmente, sólo han transcurrido 18 meses de secado natural, lo que es poco tiempo para considerar que la madera ya está “curada”, además de deshidratada.

Esto puede apreciarse en la figura 3, tanto en lo que se refiere a polifenoles como a elagitaninos. Aunque los distintos grupos de muestras tienden a situarse en un lugar determinado del espacio estadístico, no se produce una diferenciación clara entre grupos, aunque es mayor entre los grupos A (madera verde) y C (18 meses de secado), que entre los grupos A y B (12 meses de secado). En esta figura puede apreciarse, por un lado la gran dispersividad en las muestras de madera verde, y por otro lado, que durante el secado no todas las muestras evolucionan a la misma velocidad. En concreto, tanto en polifenoles como en elagitaninos, 5 de las muestras del grupo C están bastante más alejadas de A que las otras tres muestras, y algo similar ocurre con las muestras del grupo B. Esto puede explicarse por la posición que ocupaban las muestras en las pilas del parque de secado. Es evidente que el curado de la madera no puede progresar igual en la madera situada en la parte

superior, media o inferior de las pilas, ni según esté orientada en relación con el viento, el sol, y otros factores climatológicos. Al estar la madera al aire libre, su degradación química se debe a una serie de reacciones bioquímicas que se ven influidas por mecanismos físicos asociados a la pluviosidad, las radiaciones ultravioleta y las variaciones de temperatura (amplitudes térmicas), y por tanto, a mayor influencia de estos factores físicos, mayor será la intensidad de las reacciones bioquímicas.

CONCLUSIONES

El conjunto de resultados obtenidos es realmente esperanzador para el uso de la madera de rebollo de Castilla y León en el envejecimiento de vinos, ya que su composición química en verde es muy similar la de otras especies de *Quercus* que se usan habitualmente en la industria de la tonelería, para fabricación de barricas. Esta madera de *Q. pyrenaica* presenta alguna particularidad, debida más probablemente al estado en que se encuentra la madera (madera verde), que a la especie botánica o al origen geográfico.

Aunque la composición polifenólica y tánica de la madera ha evolucionado durante los 18 meses de secado natural al que ha sido sometida, este periodo de secado se considera insuficiente, ya que la madera no ha alcanzado aún el grado de curado necesario para poder ser considerada ya disponible para la fabricación de las barricas.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por el Centro de Servicios y de Promoción Forestal y de su Industria de Castilla y León (CESEFOR); por el MCYT (ahora MEC), con el Proyecto AGL2002-04559-C02-01 ALI y un contrato del Programa Ramón y Cajal; y por el INIA, con una beca de Formación de Personal Investigador.

BIBLIOGRAFIA

- CADAHÍA E; MUÑOZ L; FERNÁNDEZ DE SIMÓN B & GARCÍA-VALLEJO M.C; 2001a. Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French and American oakwoods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* 49, 1790-1798.
- CADAHÍA E; VAREA S; MUÑOZ L; FERNÁNDEZ DE SIMÓN B & GARCÍA-VALLEJO M.C; 2001b. Evolution of ellagitannins in Spanish, French and American oakwoods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* 49, 3677-3684
- CADAHÍA E & FERNÁNDEZ DE SIMÓN M.B; 2004. Utilización del roble español en el envejecimiento de vinos. Comparación con roble francés y americano. Monografías INIA. Ministerio de Educación y Ciencia: Serie forestal nº 10- 2004.
- CHATONNET P; BOIDRON J N; DUBORDIEU D & PONS M; 1994. Evolution of oakwood polyphenolic compounds during seasoning. First results. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* 28, 337-357.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN B; CADAHÍA E; CONDE E & GARCÍA-VALLEJO M C; 1996. Low molecular weight phenolic compounds in Spanish oakwoods. *J. Agric. Food Chem.* 44, 1507-1511.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN B; CADAHÍA E; CONDE E & GARCÍA-VALLEJO M C; 1999. Ellagitannins in woods of Spanish, French and American oaks. *Holzforschung* 53, 147-150.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN B; CADAHÍA E; CONDE E & GARCÍA-VALLEJO M C; 1999. Evolution of phenolic compounds in Spanish oak wood during natural seasoning. First results. *J. Agric. Food Chem.* 47, 1687-1694
- SEFTON MA; FRANCIS I L; POCOK KF & WILLIAMS PJ; 1993. The influence of natural seasoning on the concentration of eugenol, vanillin and cis and trans β -methyl- γ -octalactone extracted from French and American oak wood. *Sci. Aliments* 13, 629-644.

Tabla 1.- Polifenoles de bajo peso molecular ($\mu\text{g/g}$ de madera) en madera verde de *Q. pyrenaica*, d diferentes regiones de procedencia de Castilla y León.

Región de procedencia	3	4	6	8	9	11
Número de muestras	4	14	7	18	3	15
Componente	x \pm sd	x \pm sd	x \pm sd	x \pm sd	x \pm sd	x \pm sd
Acido Gálico	83.5 \pm 45.7a	143 \pm 99.7a	99.5 \pm 109a	180 \pm 150a	15.99 \pm 6.28a	112 \pm 92a
Acido vainílico	2.15 \pm 0.42bc	3.88 \pm 1.46abc	3.30 \pm 1.38abc	5.00 \pm 2.26a	1.57 \pm 0.89c	4.33 \pm 1.75ab
Acido Siríngico	4.19 \pm 3.01a	7.39 \pm 4.85a	4.93 \pm 3.11a	6.50 \pm 2.48a	3.88 \pm 1.24a	5.01 \pm 1.57a

Acido elágico	692±292a	877±396a	890±215a	696±193a	654±238a	626±158a
Aldehído vainíllico	4.15±0.99ab	5.63±1.78ab	3.61±2.20b	5.87±1.86ab	3.36±1.71b	7.22±2.93a
Aldehído siríntrico	10.42±3.19a	10.32±3.97a	7.27±4.43a	8.94±3.15a	6.61±4.76a	8.52±2.71a
Aldehído coniferflico	3.48±1.57a	3.84±2.17a	2.34±1.33a	4.07±2.11a	2.99±1.98a	3.90±0.91a
Aldehído sinápico	3.86±1.10a	3.86±1.29a	3.20±0.90a	4.74±2.11a	3.33±0.36a	4.24±1.17a
Escopoletina	6.52±11.4a	5.61±3.77a	4.23±3.52a	1.08±0.61a	5.39±5.02a	4.42±4.06a

Media y desviación standard ($x \pm sd$) se calcularon con el número de muestras disponible en cada región de procedencia. Letras diferentes para un mismo compuesto en las regiones de procedencia, indican diferencias significativas con un nivel de confianza del 95%.

Tabla 2.- Elagitaninos (mg/g de madera) en madera verde de *Q. pyrenaica*, de diferentes regiones de procedencia de Castilla y León.

Región de procedencia	3	4	6	8	9	11
Número de muestras	4	14	7	18	3	15
Componente	$x \pm sd$	$x \pm sd$	$x \pm sd$	$x \pm sd$	$x \pm sd$	$x \pm sd$
Castalagina	8.77±7.87a	12.58±7.37a	11.49±8.93a	10.63±5.11a	5.64±4.42a	11.25±4.24a
Vescalagina	3.44±1.52a	5.48±3.37a	4.48±4.49a	3.72±1.90a	2.68±0.28a	5.48±2.72a
Roburina E	4.47±4.87ab	6.51±3.47a	5.74±3.80ab	5.75±2.44ab	1.57±1.45b	5.50±1.68ab
Grandinina	3.15±2.92ab	4.53±1.82a	4.11±2.43a	5.39±1.82a	1.38±0.88b	5.11±1.24a
Roburina A + B	0.72±0.47ab	1.30±0.54ab	1.11±0.97ab	1.55±0.83a	0.40±0.36b	1.48±0.52a
Roburina D	1.60±1.32a	2.10±0.99a	1.83±0.63a	2.09±0.59a	0.73±0.93b	2.09±0.47a
Roburina C	0.06±0.03b	0.22±0.147ab	0.32±0.21a	0.40±0.20a	0.05±0.03b	0.17±0.11ab

Media y desviación standard ($x \pm sd$) se calcularon con el número de muestras disponible en cada región de procedencia. Letras diferentes para un mismo compuesto en las regiones de procedencia, indican diferencias significativas con un nivel de confianza del 95%.

Tabla 3.- Evolución de polifenoles de bajo peso molecular ($\mu\text{g/g}$ de madera) en madera de *Q. pyrenaica*, durante el secado natural

Meses de secado	0	12	18
Número de muestras	26	8	8
Componente	$x \pm sd$	$x \pm sd$	$x \pm sd$
Acido gálico	305 ± 265 a	222 ± 156a	266 ± 177a
Acido vainíllico	5.32 ± 1.65 a	4.94 ± 1.18 a	4.48 ± 2.91 a
Acido siríntrico	6.31 ± 2.45 a	5.17 ± 1.81a	5.36 ± 1.38 a
Acido lágico	698 ± 203 a	862 ± 217 a	710 ± 159 a
Aldehído vainíllico	6.43 ± 1.93 a	7.48 ± 1.78 a	7.13 ± 1.23 a
Aldehído siríntrico	8.03 ± 2.42 a	10.77 ± 4.42 a	8.43 ± 1.21 a
Aldehído coniferflico	3.76 ± 1.62 ab	4.98 ± 1.13 a	2.88 ± 0.71 b
Aldehído sinápico	4.87 ± 1.64 b	6.22 ± 1.13 a	3.50 ± 1.07 c
Escopoletina	0.90 ± 0.83 a	0.92 ± 1.38 a	0.44 ± 0.31 a

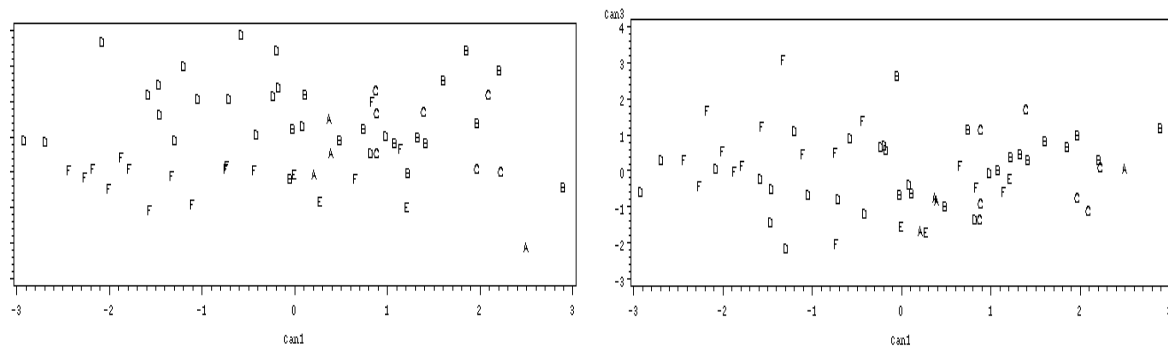
Media y desviación standard ($x \pm sd$) se calcularon con el número de muestras disponible en cada momento del secado. Letras diferentes para un mismo compuesto, indican diferencias significativas con un nivel de confianza del 95%.

Tabla 4.- Evolución de elagitaninos (mg/g de madera) en madera de *Q. pyrenaica*, durante el secado natural

Meses de secado	0	12	18
Número de muestras	26	8	8
Componente	$x \pm sd$	$x \pm sd$	$x \pm sd$
Castalagina	11.45 ± 4.32 a	9.93 ± 4.88 a	10.94 ± 4.12 a
Vescalagina	4.60 ± 2.64 a	5.72 ± 5.58 a	8.43 ± 5.18 a
Roburina E	5.86 ± 2.39 a	5.05 ± 2.92 a	6.87 ± 4.36 a
Grandinina	5.40 ± 1.55 a	3.47 ± 1.19 b	5.01 ± 0.87 a
Roburina A + B	1.74 ± 0.69 a	1.81 ± 0.74 a	1.77 ± 0.60 a
Roburina D	2.07 ± 0.75 a	1.43 ± 1.00 ab	1.26 ± 0.36 b
Roburina C	0.34 ± 0.19 a	0.47 ± 1.04 a	0.77 ± 0.35 a

Media y desviación standard ($x \pm sd$) se calcularon con el número de muestras disponible en cada momento del secado. Letras diferentes para un mismo compuesto, indican diferencias significativas con un nivel de confianza del 95%.

Figura 1.- Análisis discriminante canónico de los polifenoles de bajo peso molecular en madera verde de *Q. pyrenaica*, de diferentes regiones de procedencia de Castilla y León. (A=región 3; B=región 4; C= región 6; D=región 8;E=región 9; F=región 11) (Porcentaje de varianza explicada: 93.19%. Correlación estructura canónica total: 0.7495 -Can 1-, 0.6668 -Can 2- y 0.4471 -Can 3-. Variables correlacionadas: Can 1: vainillina, ácido elágico. Can 2: ácidos gálico y vainílico. Can 3: vainillina y



ácido vainílico)

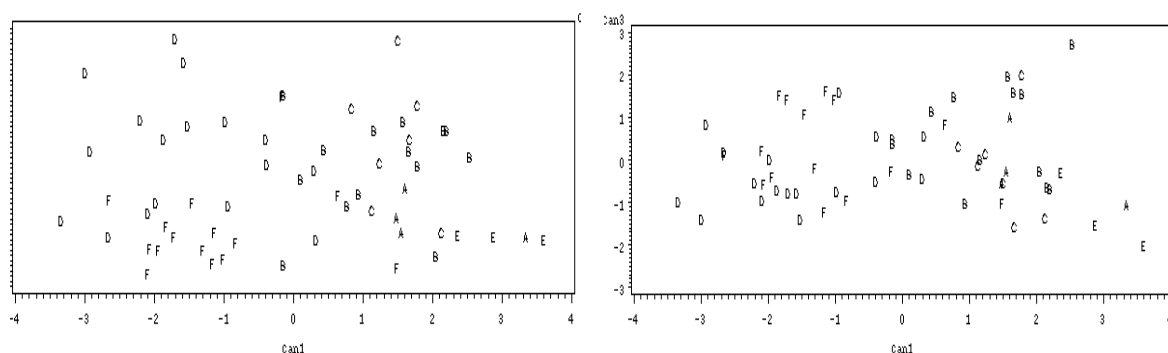


Figura 2.- Análisis discriminante canónico de los elagitaninos en madera verde de *Q. pyrenaica*, de diferentes regiones de procedencia de Castilla y León. (A=región 3; B=región 4; C=región 6; D=región 8; E=región 9; F=región 11) (Porcentaje de varianza explicada: 98.36%. Correlación estructura canónica total: 0.8450 -Can 1-, 0.5841 -Can 2- y 0.4392 -Can 3-. Variables correlacionadas. Can 1: grandinina, roburina A. Can 2: roburina C, roburina E. Can 3: vescalagina, roburina D)

Figura 3.- Análisis discriminante canónico de los polifenoles de bajo peso molecular (izquierda) y elagitaninos (derecha) en madera de *Q. pyrenaica*, con diferentes grados de secado (A= madera verde; B= madera a los 12 meses de secado; C= madera a los 18 meses de secado) (Polifenoles: Correlación estructura canónica total: 0.7228 -Can 1-, 0.6470 -Can 2-. Variables correlacionadas: Can 1: ácido sirínico y vainillina; Can 2: aldehídos coniferílico y sinápico)(Elagitaninos: Correlación estructura canónica total: 0.7607 -Can 1-, 0.6014 -Can 2-. Variables correlacionadas: Can 1: roburina D y vescalagina; Can 2: grandinina)

