

# ESTUDIO DE LOS ACIDOS GRASOS Y RESINICOS DE LA MADERA DE *PINUS SYLVESTRIS* DE DISTINTAS PROCEDENCIAS

M.C. GARCIA VALLEJO, E. CADAHIA, E. CONDE, B. FERNANDEZ DE SIMON

AREA DE INDUSTRIAS FORESTALES, INIA-CIFOR, APDO. 8111, 28080 MADRID.

## RESUMEN

Se estudian los ácidos grasos y resínicos de la madera de duramen de *Pinus sylvestris* de cinco estaciones diferentes: dos en el Sistema Central (El Poular y Valsaín), dos en el Sistema Ibérico (Navaleno y Quintanar de la Sierra) y una en el monte de Alava. Se han identificado y valorado 18 ácidos grasos y 25 ácidos resínicos. Entre los ácidos grasos destacan oleico (med. 9,57 %), linoleico (med. 3,00 %) y palmítico (med. 1,32 %); y entre los resínicos, dehidroabiético (med., 30,15 %), abiético (med. 13,06 %), pimárico (med. 9,43 %), palústrico y levopimárico, valorados conjuntamente (med. 8,12 %), isopimárico (med. 2,49 %), neoabiético (med. 1,58 %) y sandaracopimárico (med. 1,42 %). Las muestras de El Poular y Navaleno presentaron mayores contenidos totales de ácidos, mientras que las de Valsaín se diferenciaron del resto de las muestras por tener mayores concentraciones de ácidos grasos y menores de ácidos resínicos. Sin embargo, el origen de la muestra no afecta de forma significativa la composición de los dos grupos de ácidos.

P.C.: *Pinus sylvestris*, madera, ácidos grasos, ácidos resínicos.

## SUMMARY

Fatty and resin acids of heartwood of *Pinus sylvestris* from five different provenances in Spain are studied. 18 Fatty acids and 25 resin acids were detected and quantified. The main components were (average concentrations): oleic (9.75 %), linoleic (3.00 %) and palmitic (1.32 %) acids, among the fatty acids, and dehydroabietic (30.15 %), abietic (13.06 %), pimaric (9.43 %), palustric/levopimaric (8.12 %), isopimaric (2.49 %), neoabietic (1.58 %) and sandaracopimaric (1.42 %) acids, among the resin acids. The sample origin had no significant effects either to the fatty acid or resin acid concentrations.

K.W.: *Pinus sylvestris*, wood, fatty acids, resin acids.

## INTRODUCCION

Este trabajo se inscribe dentro del marco del amplio estudio que se ha llevado a cabo en el Centro de Investigación Forestal del INIA sobre la madera de *Pinus sylvestris* de los Sistemas Central e Ibérico. Entre los componentes de la madera objeto de estudio, además de los contenidos globales de extractivos, holocelulosa, lignina y pentosanos, hemos seleccionado los ácidos grasos y resínicos por el interés que estos compuestos tienen en el aprovechamiento industrial de la madera de coníferas (ARRABAL & CORTIJO , 1993).

LANGE *et al.* (1989) estudiaron la madera de 80 árboles de *Pinus sylvestris* de 4 regiones de Suecia y observaron diferencias considerables entre los rendimientos y la composición de los extractos de las muestras de madera de albura y duramen tomadas a distintas alturas del tronco. La madera de duramen fue mucho más rica en extractos y en ácidos grasos y resínicos libres que la de albura, y los contenidos globales, tanto de extractos como de cada uno de los grupos de ácidos, disminuyeron al aumentar la altura de toma de muestra en el tronco.

Los trabajos más completos sobre la composición de los ácidos grasos de la madera de *P. sylvestris* son los realizados por SARANPAA & NYBERG (1987) en árboles de Finlandia. Aunque los contenidos totales de ácidos grasos libres fueron más altos en la madera de duramen, la identificación de los distintos componentes la llevaron a cabo en la madera de albura. Los ácidos más importantes fueron C<sub>16:0</sub> (palmítico), C<sub>18:0</sub> (esteárico), C<sub>18:1</sub> (oleico), C<sub>18:2</sub> (linoleico) -el más abundante-, C<sub>18:3</sub> (linolénico) y C<sub>20:3</sub>.

No hemos encontrado información sobre la composición de los ácidos resínicos de los extractos de la madera de *P. sylvestris*, sin embargo estos compuestos han sido bastante estudiados en su oleoresina. Además de los ácidos presentes en las oleoresinas de la mayoría de las especies de *Pinus*: pimárico, sandaracopimárico, isopimárico, palútrico, levopimárico, dehidroabiético, abiético y neoabiético, han sido identificados dos isómeros del ácido secodehidroabiético y el ácido 19-*nor*-12-oxoabieta-3,5,8-trienoico (LANGE & JANEZIC, 1993).

En el estudio realizado por PARDOS *et al.* (1990) sobre las oleoresinas de *P. sylvestris* de 7 procedencias en España, estos autores llegan a la conclusión de que no existen diferencias significativas en la composición de los diterpenos (incluidos los ácidos resínicos), sólomente observan diferencias en los monoterpenos (aguarrás) cuando se comparan las oleoresinas de las poblaciones de la Península Ibérica con las del norte y este de Europa, éstas últimas ricas en 3-careno.

## MATERIAL Y METODOS

*Muestras estudiadas.*- Se eligieron tres árboles adultos, con edades comprendidas entre 85 y 183 años, en cada una de las cinco procedencias consideradas: El Paular (Madrid) y Valsaín (Segovia), en el Sistema Central, Navaleno (Soria) y Quintanar de la Sierra (Burgos), en el Sistema Ibérico, y monte de Alava.

Con el fin de evitar las variaciones debidas a la altura de toma de muestra en el tronco y al tipo de madera, se decidió trabajar sólomente con madera de duramen a una altura constante del tronco. De los árboles abatidos, se cortó un disco a 3 m de altura y se separó la madera de albura de la de duramen. La madera de duramen fue astillada molida y tamizada, determinándose la humedad en el serrín obtenido.

*Extracción de los ácidos.*- El serrín (10 g) fue extraído con diclorometano en un aparato "soxhlet", durante 5 h, siguiendo el procedimiento descrito en la norma Tappi T204 om-88. De la solución obtenida se eliminó el disolvente por destilación en rotavapor, a 30 °C. El extracto seco se disolvió en 100 mL de potasa alcohólica 0,5 N y se calentó a reflujo, durante 1 h. Después de enfriar la solución se añadieron 100 mL de agua y se extrajeron los componentes insaponificables con 20 mL de éter de petróleo (3 veces). Los ácidos grasos y resínicos fueron liberados por adición de ácido clorhídrico 1,5 N y extraídos con 20 mL de éter de petróleo (3 veces), destilando, a continuación, el disolvente en rotavapor, a 30 °C.

*Análisis cromatográfico.*- Se prepararon los trimetilsilil-derivados (TMS) de los ácidos grasos y resínicos, por tratamiento de la fracción ácida con N,O-bis-trimetilsililacetamida y trimetilclorosilano en piridina, y se analizaron por cromatografía de gases/espectrometría de

masas. Se utilizó un cromatógrafo de gases equipado con un detector selectivo de masas y una columna capilar PTE-5 (metil-fenil silicona) de 30 m x 0,25 mm con un espesor de película de 0,25 mm. Las condiciones de trabajo fueron: temperatura de la columna, 75-300 °C (10 °C/min) y temperaturas del inyector y el detector, 300 y 325 °C, respectivamente; gas portador He (0,5 mL/min), y energía de ionización, 70 eV.

Los compuestos fueron identificados por comparación de sus tiempos de retención cromatográficos y sus espectros de masas con los de patrones y/o los bibliográficos (Librería WILEY de espectros de masas; ZINKEL & HAN, 1986).

La concentración de cada compuesto se determinó por cromatografía de gases y se expresa como porcentaje de área del pico cromatográfico del TMS-derivado referido al área total del cromatograma.

*Análisis estadístico.*- Se utilizó el paquete estadístico BMDP y se realizaron análisis univariante (BMDP P7D) y multivariante discriminante (BMDP P7M). También se aplicó el test de comparación de medias dos a dos, con el fin de determinar el grado de significación de las diferencias de todas las variables agrupadas por procedencias.

## RESULTADOS Y DISCUSION

El valor medio del contenido total de ácidos de la madera de duramen fue 2,96 % (CV 41), referido a muestra seca. De esta fracción ácida ca. el 18 % corresponde a ácidos grasos y el resto a ácidos resínicos. Estos valores son del orden de los obtenidos por LANGE *et al.* (1989) para una muestra similar de madera de duramen, tomada a 5 m de altura, de un árbol de *P. sylvestris* de ca. 120 años.

En la Tabla 1 se muestran los ácidos grasos y resínicos identificados, junto a los tiempos de retención cromatográficos de sus TMS-derivados y las concentraciones medias y los coeficientes de variación obtenidos para las 15 muestras analizadas.

Se han identificado ácidos grasos saturados e insaturados de 14 a 22 átomos de carbono, tanto de número par como impar, a excepción de los C<sub>21</sub>. Los más abundantes son los ácidos oleico (C<sub>18:1</sub>), linoleico (C<sub>18:2</sub>), palmítico (C<sub>16</sub>) y linolénico (C<sub>18:3</sub>) que se encuentran, respectivamente, en una concentración media de 9,57, 3,00, 1,32 y 0,86 % del extracto ácido total. Esta composición difiere bastante de la citada por SARANPAA & NYBERG (1987) para la madera de albura.

Los ácidos resínicos que presentan una mayor concentración son: dehidroabiético (med., 30,15 %), abiético (med. 13,06 %), pimárico (med. 9,43 %), palústrico y levopimárico, valorados conjuntamente (med. 8,12 %), isopimárico (med. 2,49 %), neoabiético (med. 1,58 %) y sandaracopimárico (med. 1,42 %). También se encuentran en concentraciones apreciables los dos isómeros del ácido secodehidroabiético (med. 0,90 y 0,48 %) y los ácidos 19-nor-12-oxoabieta-3,5,8-trienoico (med. 0,69 %), 6,8,11,13-abietatetranoico (med. 0,55 %) y 7 $\alpha$ -hidroxidehidroabiético (med. 0,31 %). El resto de los ácidos resínicos no identificados, en concentraciones bajas, corresponden a tres grupos de compuestos: ácidos hidroxiresínicos, cuyos TMS-derivados dan espectros de masas con ion molecular M<sup>+</sup> 458, 460 ó 462; ácidos oxoresínicos, (TMS-derivados: M<sup>+</sup> 386 ó 388), y ácidos acetilresínicos (TMS-derivados: M<sup>+</sup> 416 ó 418). Aunque los ácidos resínicos presentes en el extracto de la madera y en la resina de *P. sylvestris* son los mismos, sus concentraciones varían considerablemente de un producto a otro; mientras en la madera los componentes mayoritarios son los ácidos dehidroabiético, abiético y pimárico, en la resina predominan los ácidos palústrico, levopimárico y neoabiético.

En la Tabla 2 se comparan los valores medios de los contenidos totales de ácidos y de las concentraciones de ácidos grasos y resínicos más característicos obtenidos para los árboles de cada una de las 5 procedencias consideradas. Las muestras de El Paular y Burgos dieron los valores máximos de ácidos totales, mientras que las muestras de Valsaín fueron las más ricas en ácidos grasos y, consiguientemente, las más pobres en ácidos resínicos.

El test de comparación de medias ha revelado la ausencia de diferencias significativas entre las cinco procedencias estudiadas para todos los componentes analizados, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos por PARDOS *et al.* (1990). Por otra parte, en el análisis multivariante sólo han resultado seleccionadas como variables discriminantes el ácido secodehidroabiético y el 6,8,11,13-abietatetranoico, que como se puede deducir de la Tabla 1, son ácidos resínicos minoritarios en las maderas analizadas. Además, la separación entre procedencias únicamente se ha producido en las poblaciones de Burgos y Alava, existiendo un importante solapamiento entre las dos poblaciones del Sistema Central y la de Soria.

Del estudio comparativo de los extractos de madera de *P. sylvestris* y *P. pinaster* (ARRABAL & CORTIJO, 1993) se deduce que no existen diferencias significativas en la composición de los ácidos resínicos y grasos de ambas especies. Los niveles más bajos de extractos encontrados en *P. pinaster* pueden ser debidos a la utilización de éter de petróleo como agente extractante, en lugar de diclorometano.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr.-Ing. D. Antonio Gutierrez Oliva el suministro de las muestras de madera, al Dr.-Ing. D. José Ramón González Adrados su asistencia en la realización de los análisis estadísticos y a D. Antonio Sánchez Rodríguez su ayuda en el procesado de las muestras y en la extracción de los ácidos.

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto SC93-165 del Plan Sectorial del MAPA.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ARRABAL MIGUEL, C. & CORTIJO MARTINEZ, M. (1993). Estimación de la producción teórica de compuestos resinosos en España por extracción de madera de *Pinus pinaster* Ait. In: F.J. SILVA-PANDO & G. VEGA ALONSO (Eds.), *Congreso Forestal Español Lourizan 1993* TomoIV: 297-302. Xunta de Galicia, Conselleria de Agricultura, Ganderia e Montes.

LANGE, W. & WEISSMANN, G. (1988). Die Zusammensetzung der Harzbalsame von *Pinus sylvestris* L. verschiedener Herkünfte. *Holz als Roh- und Werstoff* 46: 157-161.

LANGE, W. & WEISSMANN, G. (1989). Die Verteilung der Extraktstoffe im Stammholz von *Pinus sylvestris* L. *Holz als Roh- und Werstoff* 47:487-489.

LANGE, W. & JANEZIC, T.S. (1993). Chemical composition of some *Pinus sylvestris* L. oleoresins from Southern Serbia, Bosnia and Makedonia. *Holzforschung* 47:207-212.

PARDOS, J.A.; LANGE, W. & WEISSMANN, G. (1990). Morphological and chemical aspects of *Pinus sylvestris* L. from Spain. *Holzforschung* 44: 143-146.

SARANPAA, P. & NYBERG, H. (1987). Lipids and sterols of *Pinus sylvestris* L. sapwood and heartwood. *Trees Structure and Function* 1(2): 82-87.

ZINKEL, D.F. & HAN, J.S. (1986). GLC determination of the resin acid composition in rosins and oleoresins: State of the art. *Naval Stores Rev.* 96(2): 14-20.

Componente	t <sub>R</sub>	Conc. media, %	CV
<i>Acidos grasos</i>			
ac. tetradecanoico C <sub>14:0</sub>	15,70	0,17	54
ac. 13-metiltetradecanoico C <sub>15:0</sub>	16,51	0,19	63
ac. pentadecanoico C <sub>15:0</sub>	16,80	0,05	67
ac. 14-metilpentadecanoico C <sub>16:0</sub>	17,54	0,10	67
ac. palmitoleico C <sub>16:1</sub>	17,56	0,21	57
ac. 12-hexadecenoico C <sub>16:1</sub>	17,63	0,17	65
ac. palmítico C <sub>16:0</sub>	17,81	1,32	54
ac. heptadecanoico C <sub>17:0</sub>	18,52	0,59	63
ac. 9-heptadecenoico C <sub>17:1</sub>	18,78	0,09	121
ac. linolénico C <sub>18:3</sub>	19,32	0,86	82
ac. <i>trans</i> -linoleico C <sub>18:2</sub>	19,34	0,54	61
ac. linoleico C <sub>18:2</sub>	19,49	3,00	70
ac. oleico C <sub>18:1</sub>	19,56	9,57	51
ac. esteárico C <sub>18:0</sub>	19,74	0,21	45
ac. 9,12-nonadecadienoico C <sub>19:2</sub>	20,02	0,09	58
ac. 9-nonadecenoico C <sub>19:1</sub>	20,19	0,20	34
ac. eicosanoico C <sub>20:0</sub>	21,51	0,28	91
ac. behénico C <sub>22:0</sub>	23,12	0,45	49
<i>Acidos resínicos</i>			
ac. secodehidroabiético 1	19,89	0,90	32
ac. secodehidroabiético 2	20,09	0,48	33
ac. pimárico	20,73	9,43	19
ac. sandaracopimárico	20,85	1,42	15
ac. isopimárico	20,96	2,49	37
ac. palústrico + ac. levopimárico	21,11	8,12	28
ac. dehidroabiético	21,42	30,15	19
ac. abiético	21,70	13,06	41
ac. oxoresínico M <sup>+</sup> 388	21,79	0,21	81
ac. hidroxiresínico M <sup>+</sup> 462	21,88	0,21	82
ac. hidroxiresínico M <sup>+</sup> 462	21,96	0,28	71
ac. oxoresínico M <sup>+</sup> 388	22,01	0,16	59
ac. hidroxiresínico M <sup>+</sup> 458	22,08	0,27	75
ac. 6,8,11,13-abietatetranoico	22,17	0,55	31
ac. hidroxiresínico M <sup>+</sup> 460	22,26	0,39	53
ac. hidroxiresínico M <sup>+</sup> 458	22,40	0,91	18
ac. neoabiético	22,49	1,58	48
ac. hidroxiresínico M <sup>+</sup> 460	22,54	2,36	55
ac. 19-nor-12-oxoabieta-3,5,8-trienoico	22,63	0,69	31
ac. 7 $\alpha$ -hidroxidehidroabiético	22,67	0,31	42
ac. acetilresínico M <sup>+</sup> 416	22,76	0,84	21
ac. hidroxiresínico M <sup>+</sup> 462	22,92	0,33	31
ac. oxoresínico M <sup>+</sup> 386	23,12	0,44	49
ac. acetilresínico M <sup>+</sup> 418	23,22	0,69	47
ac. hidroxiresínico M <sup>+</sup> 462	23,49	0,09	102

t<sub>R</sub> = tiempo de retención cromatográfica;

Concentraciones medias y coeficientes de variación (CV) de 15 muestras

Tabla 1. Composición química de los ácidos grasos y resínicos de la madera de duramen de *Pinus sylvestris*, analizados como trimetilsilil-derivados.

	El Paular		Valsain		Soria		Burgos		Alava	
	media	CV	media	CV	media	CV	media	CV	media	CV
ácidos totales <sup>1</sup>	4,00	22	2,58	43	2,20	23	4,00	25	2,04	37
ac. palmítico <sup>2</sup>	0,72	24	1,48	56	1,27	0,4	1,31	73	1,82	56
ac. linoleico	2,92	45	4,52	22	2,14	97	4,43	72	1,01	40
ac. oleico	7,52	26	15,06	25	6,80	69	7,97	51	10,48	62
ac. esteárico	0,14	38	0,21	29	0,20	43	0,22	49	0,29	51
otros ácidos grasos	3,23	26	5,47	23	4,05	7	4,79	25	4,64	38
ac. pimárico	9,31	22	8,64	10	10,36	32	8,15	12	10,68	6
ac. sandaracopimárico	1,26	12	1,41	17	1,45	13	1,30	12	1,66	13
ac. isopimárico	2,20	33	1,78	54	2,41	26	3,32	14	2,76	52
ac. palústrico + ac. levopimárico	9,51	3	8,63	35	7,54	31	8,46	42	6,46	23
ac. dehidroabiético	32,51	1	28,79	18	31,13	19	26,12	25	32,19	28
ac. abiético	16,43	14	9,91	39	12,71	42	16,28	57	9,87	23
ac. neoabiético	1,63	14	1,31	57	1,84	48	2,10	58	1,02	34
otros ácidos resínicos	8,65	19	7,74	14	11,36	26	8,78	31	11,79	10

<sup>1</sup> expresados como g de la fracción ácida del extracto por 100 g de serrín seco.

<sup>2</sup> las concentraciones de todos los compuestos están expresadas como porcentajes de sus trimetilsilil-derivados en la fracción ácida. Los valores de media y coeficiente de variación (CV) corresponden a tres muestras.

Tabla 2. Variación del contenido de ácidos totales y de los principales ácidos grasos y resínicos con la procedencia de la muestra.