



Caracterización química de aceites esenciales y extractos de madera de dos especies de pinos del bosque La Primavera

Chemical characterization of essential oils and wood extracts from two pine species of *La Primavera* forest

Rosa María Iñíguez Guillén¹, Hilda Catalina Esqueda Reyes¹, Teófilo Escoto García¹,
Héctor Guillermo Ochoa¹, Antonio Rodríguez Rivas¹ y Héctor Jesús Contreras Quiñones¹

Resumen

En México los pinos constituyen el grupo de coníferas que sustenta la industria forestal, tanto en su aspecto maderable como no maderable; en este último sobresale el aprovechamiento de la resina. Se llevó a cabo la caracterización química de aceites esenciales y extractos de madera de *Pinus devoniana* y *P. oocarpa*, procedentes del bosque La Primavera, en el estado de Jalisco, mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Los componentes mayoritarios (alfa y beta pinenos, limoneno y longifoleno) estuvieron presentes en todas las fracciones, aunque en proporciones diferentes. Destaca el alto contenido de pinenos en los extractos de madera de las especies estudiadas, aproximadamente 80 %, equivalente a casi 1 % de la madera seca. Asimismo, cada una de las fracciones tiene compuestos que les son propios; en cuanto a *P. devoniana*, su aceite esencial se caracteriza por el acetato de borneol y metileugenol; su extracto por contener pinocanfona, alfa-terpineno y acrilato de isobornilo. Respecto a *P. oocarpa* en su aceite esencial se identifica verbenol y algunos de sus derivados, así como (+)-ciclosativeno; su extracto tiene sabineno y anetol. El rendimiento del aceite esencial, con relación a la madera base seca fue de 0.25 % para *P. devoniana* y 0.32 % en *P. oocarpa*; los rendimientos de extractos resultaron semejantes en las dos especies, con un promedio de 1.24 %.

Palabras clave: Aceite esencial, caracterización química, cromatografía de gases (CG-EM), extractos, *Pinus devoniana* Lindl., *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl.

Abstract

In Mexico, pine trees constitute the group of conifers that sustain the forest industry due to both its timber and non-timber products; outstanding among the latter is the exploitation of resin. The chemical characterization of essential oils and wood extracts from *Pinus devoniana* and *P. oocarpa* of the *La Primavera* forest, in the state of *Jalisco*, was carried out by gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS). The main components (alpha- and beta-pinenes, limonene and longifolene) were present in all the fractions, though in different proportions. The high content of pinenes in the wood extracts of the studied species stands out: approximately 80 %, equivalent to almost 1 % of the dry wood. Furthermore, each of the fractions has its own compounds. *P. devoniana*'s essential oil is characterized by its content of borneol acetate and methyl eugenol, and its extract can contain pinocamphe, alpha terpinene and isobornyl acrylate. Verbenol and some of its by-products, as well as (+)-cyclosativene are identified in *P. oocarpa*'s essential oil; its extract contains sabinene and anethole. The output of essential oil in relation to base dry wood was 0.25 % for *P. devoniana* and 0.32 % for *P. oocarpa*; the outputs of extracts were similar in both species, with an average of 1.24 %.

Key words: Essential oil, chemical characterization, gas chromatography (GC-MS), extracts, *Pinus devoniana* Lindl., *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl.

Introducción

Los pinos, con más de 100 especies todas originarias de los países del Hemisferio Norte (Farjon *et al.*, 1997), están representados en México con alrededor de 70 taxa; dentro de los bosques de coníferas del país son los árboles más abundantes. Comúnmente crecen juntas de tres a cinco especies en un mismo bosque, y 12 estados tienen, al menos, 10 de ellas cada uno (Bermejo y Pontones, 1999); por lo que es el país con mayor diversidad de pinos en el mundo.

En el territorio nacional los pinares constituyen el grupo que sustenta la industria forestal y su madera, con todos los usos que implica, es el producto más importante que se obtiene de los pinos; aunque no es el único (Sánchez, 2008). Los denominados “compuestos extraíbles” conforman parte de lo no maderable de los árboles, y en los pinos se distribuyen en las células del parénquima y en los canales resiníferos (Björklund y Nilvebrant, 2009).

La extracción de la resina de pino se concentra en los estados de Michoacán, Estado de México y Jalisco, en donde es una actividad de gran importancia económica para diversas comunidades, ya que su recolección permite que los comuneros tengan una fuente de ingreso individual, adicional y complementaria a los provenientes del aprovechamiento de la madera, y de las actividades agrícolas y ganaderas (Arias y Chávez, 2006).

La resina de pino es una mezcla compleja de terpenos, lignanas, silbanas, flavonoides y otros compuestos aromáticos, grasas, ceras, ácidos grasos, alcoholes y esteroides, así como hidrocarburos de cadena larga. Los terpenos son compuestos volátiles que forman parte de los aceites esenciales, y son los responsables del olor característico del pino; representan una gran variedad de productos naturales, y se han identificado más de 7 500 estructuras (Fengel y Wegener, 1989). Tienen aplicaciones muy diversas, y gran demanda por parte de la industria química-farmacéutica, cosmética, textil y para la elaboración de artículos de limpieza (Bakkali *et al.*, 2008; Raut y Karuppayil, 2014).

Así, para llevar a cabo un aprovechamiento integral de los recursos forestales es necesario contar con una caracterización química detallada de los extraíbles de los diferentes taxa (Kelkar *et al.*, 2006). En el presente estudio el interés está centrado en la madera de pinos del Occidente de México; aclaración importante, pues el contenido y composición de los extraíbles varía entre las diferentes partes del árbol (xilema, raíces, corteza, ramas y hojas), especie, e incluso hay variaciones en función del sitio geográfico y la estación del año (Sjöström, 1993).

Introduction

Pine trees, with more than 100 species, all of them native to countries in the Northern Hemisphere (Farjon *et al.*, 1997), are represented in Mexico with about 70 taxa; in the country's conifer forests they are the most abundant trees. Generally, three to five species grow together in the same forest, and 12 states have at least 10 of each (Bermejo and Pontones, 1999), so it is the country with the greatest diversity of pine trees in the world.

In the national territory, pine groves constitute the group that sustains the forest industry, and wood, with all the uses it entails, is the most important product obtained from pine trees, although not the only one (Sánchez, 2008). The so-called “extractable compounds” make up part of the non-wood products from the trees. In the pine trees, they are distributed in the cells of the parenchyma and in the resin channels (Björklund and Nilvebrant, 2009).

Extraction of pine resin is concentrated in the states of Michoacán, Jalisco and the State of Mexico, where this activity bears great economic importance for various communities, since it allows the people to have a source of additional individual income to complement the income from the exploitation of wood and from farming and livestock-related activities (Arias and Chávez, 2006).

Pine resin is a complex mix of terpenes, lignans, stilbenes, flavonoids and other aromatic compounds, fats, waxes, alcohols, and steroids, as well as long-chain hydrocarbons. Terpenes are volatile compounds that are part of the essential oils; they are responsible for the pine trees' characteristic smell. They represent a great variety of natural products and more than 7 500 structures have been identified (Fengel and Wegener, 1989). They have very diverse applications and are in high demand by several industries (chemical-pharmaceutical, cosmetic, textile and for the production of cleaning products) (Bakkali *et al.*, 2008; Raut and Karuppayil, 2014).

Thus, to carry out a comprehensive exploitation of forest resources it is necessary to have a thorough chemical characterization of the extractable compounds of the various taxa (Kelkar *et al.*, 2006). The present study focuses on pine wood from trees in Western Mexico. It is important to note this, since the content and composition of the extractable compounds vary between the different parts of the tree (xylem, roots, bark, branches and leaves) and between different species; there are even variations in terms of the geographical site and the season of the year (Sjöström, 1993).



Materiales y Métodos

Se cortaron dos troncos de *Pinus devoniana* Lindl. y dos de *P. oocarpa* Schiede ex Schltdl. procedentes del Bosque Escuela de la Universidad de Guadalajara, ubicado en el bosque de La Primavera, municipio Tala, Jalisco, México (20°34'57.66" N y 103°37'57.63" O), en un intervalo altitudinal de 1 380 a 1 580 m. Los pinos se seleccionaron sin plagas o algún daño físico, a partir del aclareo que necesitaba la zona. Los árboles tenían una edad aproximada de 18 años.

Los troncos se descortezaron con machete. Se tomaron diferentes muestras a todo lo largo, las cuales incluyeron albura y duramen (para garantizar la representatividad de los resultados) y enseguida se astillaron en un equipo *Bruks Mekanika* AB tipo 980 AH. El material obtenido se tamizó en un tamiz OY *Lorentzen Wettre* AB tipo FI 117, y se eligió el que quedó entre las mallas 3 y 4, del que se tomaron muestras para la determinación del contenido de humedad.

Se obtuvieron por duplicado los aceites esenciales de *P. devoniana* y *P. oocarpa*, mediante destilación de astillas de madera por arrastre de vapor en agua destilada, técnica usada para separar sustancias orgánicas insolubles en agua y ligeramente volátiles, de otras no volátiles presentes en la muestra (Graikou *et al.*, 2012). Se usaron 1 000 g de astillas de madera, base húmeda, en un reactor conectado a un condensador recto con trampa de vapor; se dejó en ebullición alrededor de 4 a 5 horas. El aceite esencial obtenido se cuantificó y determinó el rendimiento, a partir de la relación entre la cantidad de aceite esencial con el material tratado, base seca. Este aceite se analizó directamente para determinar su composición química.

La obtención de extractos se llevó a cabo también por duplicado, mediante una extracción con solvente orgánico (éter etílico) (Holmbom, 1999); se utilizaron 500 g de astillas base húmeda, en un reactor de vidrio de boca ancha con tapa de vidrio de cuatro entradas, conectado a un condensador recto y trampa de vapor. El solvente inundó completamente las astillas, y se llevó el sistema a ebullición con una mantilla de calefacción con regulador; esta condición y reflujo se mantuvo por 5 horas. La mezcla extracto-solvente orgánico se separó con un Rotavapor RE120.

La determinación de la composición química de las fracciones se hizo mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), en un equipo Varian modelo 320 GC/MS/MS, de la Universidad de Santiago de Compostela, España; se empleó una columna DB-WAX de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 mm de espesor de película. Debido a la presencia de compuestos de tipo volátil en las muestras analizadas, se trabajó con el modo de inyección *Headspace*, con una temperatura y tiempo de incubación de 80 °C y 30 min, respectivamente.

Materials and Methods

Two *Pinus devoniana* Lindl. and two *P. oocarpa* Schiede ex Schltdl. stems were cut. They came from the School Forest (*Bosque Escuela*) of the *Universidad de Guadalajara*, located in the *La Primavera* forest, in the municipality of *Tala, Jalisco, México* (20°34'57.66" N and 103°37'57.63" W), in an altitudinal interval between 1 380 and 1 580 m. The pines selected were aged 18 years and they were free of pests or any physical damage; they cutting was based on the thinning required in the area.

The bark was stripped from the stems with a machete. Different samples were taken longitudinally, including sapwood and heartwood, to ensure the representativeness of the results; immediately afterwards they were chipped in a *Bruks Mekanika* AB tipo 980 AH equipment. The material obtained was sieved in an OY *Lorentzen Wettre* AB FI 117 type sieve. Samples were taken from the material that remained between meshes 3 and 4 in order to determine the moisture content.

P. devoniana and *P. oocarpa*'s essential oils were obtained in duplicate by subjecting the wood chips to steam distillation in distilled water; this technique is used to separate slightly volatile organic substances that are not soluble in water from other non-volatile substances present in the sample (Graikou *et al.*, 2012). One thousand (1 000) g of wood chips, wet basis, were used in a reactor connected to a straight condenser with a steam trap; it was left to boil for 4 to 5 hours. The essential oil obtained was quantified and its output determined, according to the relation between the amount of essential oil and the material treated, dry base. This oil was analyzed directly to determine its chemical composition.

The extracts was also obtained in duplicate, using an organic solvent (ethylic ether) (Holmbom, 1999); 500 g of wet basis chips were used in a large mouth glass reactor with a 4-inlet glass lid connected to a straight condenser with a steam trap. The chips were thoroughly drenched in the solvent, and the system was brought to boil in a heating blanket with a regulator; this condition and reflux were maintained during 5 hours. The extract-organic solvent mix was separated with a Rotavapor RE120.

Determination of the chemical composition of the fractions was carried out by means of gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS), in a 320 model GC/MS/MS Varian equipment from the *Universidad de Santiago de Compostela* in Spain. A 30 m long DB-WAX column with a 0.25 mm internal diameter and a 0.25-mm-thick film was used. Due to the presence of volatile compounds in the analyzed samples, the *Headspace* injection mode was used, with a temperature of 80 °C and an incubation time of 30 min. The operating conditions were the following: temperature of the syringe, 80 °C; electronic impact in complete scanning mode, 40 to 350 um; electron energy, 70 eV;

Las condiciones de operación del equipo fueron las siguientes: temperatura de la jeringa, 80 °C; impacto electrónico en modo de barrido completo, 40 a 350 uma; energía de electrones, 70 eV; presión de la fuente de iones, 12 mtorr; temperatura de la fuente de iones, 250 °C; temperatura de la línea de transferencia, 280 °C; gas de arrastre helio, flujo: 1 mL min⁻¹, split 1:50.

Los programas computacionales del equipo muestran los espectros de masas de cada compuesto, e indican su tiempo de retención, y las mejores tres correlaciones con los espectros almacenados en la base de datos del sistema de análisis. Estas bases de datos son *Wiley Registry of Mass Spectral Data* 9th Edition (McLafferty, 2009) y una colección de Aromas de la Universidad de Santiago de Compostela, España. Las tres mejores correlaciones son propuestas sobre la identidad del compuesto, no son asignaciones, por lo que deben revisarse cuidadosamente; para ello se cotejaron, además, los espectros de masas con la espectróteca computarizada *The Mass Spectral Search Program*, versión 2.0f (NIST, 2009), reconocida y muy utilizada para esas actividades.

Resultados y Discusión

Se tuvo un rendimiento de 0.25 %, respecto al material base seca; valor que se considera dentro de los intervalos normales para este tipo de materiales (Callaham, 1956; Jucžentier è et al., 2006).

Al respecto, los aceites esenciales de conos correspondientes a cinco especies de pino tuvieron rendimientos de 0.13 % (*Pinus sylvestris* L.) a 0.48 % (*P. brutia* Ten.); y tres registraron rendimientos semejantes a los aquí obtenidos, 0.19 % para *P. pinea* L., 0.20 % en *P. halepensis* Mill. y 0.30 % de *P. nigra* J. F. Arnold (Tumen et al., 2010).

En la Figura 1 se muestra el cromatograma del aceite esencial de *Pinus devoniana*, a un intervalo de tiempo de 0.13 a 61.07 minutos. Se tiene una gran variedad de picos; sobresalen los de 4.130 y 6.148 minutos; el primero corresponde alfa-pineno, uno de los principales componentes de los extraíbles de pino (Fengel y Wegener, 1989). En el Cuadro 1 se consignan los compuestos identificados en esta fracción, ordenados por abundancia y con su número de identificación CAS, pues cada uno de ellos puede tener hasta 10 sinónimos.



ion source pressure, 12 mTorr; temperature of the ion source, 250 °C; temperature of the transference line, 280 °C; helium carrier gas, flow: 1 mL min⁻¹, split 1:50.

The equipment's software shows the mass spectrum of each compound; it also indicates the retention time and the three best correlations with the spectra stored in the database of the analysis system. These databases are *Wiley Registry of Mass Spectral Data*, 9th Edition (McLafferty, 2009) and a collection of aromas from the *Universidad de Santiago de Compostela* in Spain. The three best correlations concerning the identity of the compound are suggested. They are not assignments, so they have to be checked very carefully; that is why the mass spectra were also cross checked with the digitalized spectrum database *The Mass Spectral Search Program*, version 2.0f (NIST, 2009), widely renowned and used for this type of activities.

Results and Discussion

There was a 0.25 % output, with respect to the dry base. This figure corresponds to the normal intervals for this type of materials (Callaham, 1956; Jucžentier è et al., 2006).

In relation to this, the essential oils of cones corresponding to five species of pine trees had the following outputs: 0.13 % (*Pinus sylvestris* L.) to 0.48 % (*P. brutia* Ten.), and all three recorded outputs that were similar to the ones obtained here: 0.19 % for *P. pinea* L., 0.20 % for *P. halepensis* Mill. and 0.30 % for *P. nigra* J. F. Arnold (Tumen et al., 2010).

Figure 1 shows the chromatogram of *Pinus devoniana* essential oil, at a time interval between 0.13 to 61.07 minutes. There is a wide variety of peaks. The ones that stand out correspond to minutes 4.130 and 6.148. The first one is an alpha-pinene, one of the main components of the extractable compounds from pine trees (Fengel and Wegener, 1989). Table 1 shows the compounds identified in this fraction, ordered according to their abundance and with their CAS identification number, since each of them can have up to 10 synonyms.



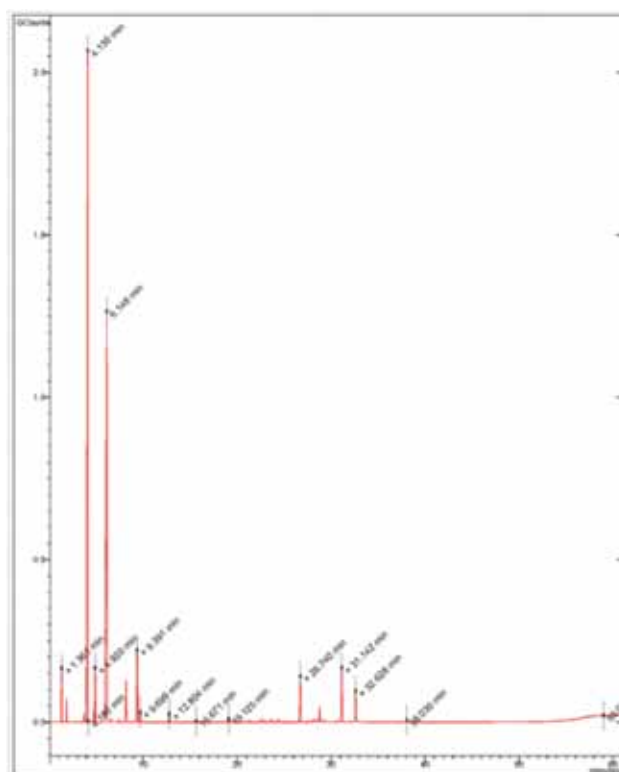


Figura 1. Cromatograma de aceite esencial de madera de *Pinus devoniana* Lindl., intervalo total de 0 a 62 min.

Figure 1. Chromatogram of *Pinus devoniana* Lindl. wood essential oil, total interval - 0 to 62 min.

Cuadro 1. Compuestos presentes en el aceite esencial de madera de *Pinus devoniana* Lindl.

Table 1. Compounds present in the *Pinus devoniana* Lindl. wood essential oil.

Número	Nombre	CAS	Fórmula	% en aceite
1	alfa-Pineno	80-56-8	C ₁₀ H ₁₆	43.022
2	beta-Pineno	127-91-3	C ₁₀ H ₁₆	35.515
3	Limoneno	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	3.908
4	Estragol	140-67-0	C ₁₀ H ₁₂ O	2.758
5	Longifoleno	475-20-7	C ₁₅ H ₂₄	2.696
6	Mirceno	123-35-3	C ₁₀ H ₁₆	2.124
7	L-alfa-Terpineol	10482-56-1	C ₁₀ H ₁₈ O	1.813
8	Canfeno	79-92-5	C ₁₀ H ₁₆	1.643
9	4-Terpineol	562-74-3	C ₁₀ H ₁₈ O	0.731
10	beta-Felandreno	555-10-2	C ₁₀ H ₁₆	0.505
11	o-Cimeno	527-84-4	C ₁₀ H ₁₄	0.488

continúa Cuadro 1...

Continuación Cuadro 1...

Número	Nombre	CAS	Fórmula	% en aceite
12	Triciclono	508-32-7	$C_{10}H_{16}$	0.365
13	D-Canfeno	5794-03-6	$C_{10}H_{16}$	0.333
14	L-Pinocarveol	547-61-5	$C_{10}H_{16}O$	0.261
15	L-Fenchona	7787-20-4	$C_{10}H_{16}O$	0.177
16	alfa-Longipineno	5989-08-2	$C_{15}H_{24}$	0.165
17	(-)-Alcanfor	464-48-2	$C_{10}H_{16}O$	0.155
18	exo-Fenchol	22627-95-8	$C_{10}H_{18}O$	0.154
19	Longiciclono	1137-12-8	$C_{15}H_{24}$	0.151
20	Acetato de fenchilo	13851-11-1	$C_{12}H_{20}O_2$	0.129
21	Deshidrosabineno	36262-09-6	$C_{10}H_{14}$	0.120
22	Mirtenal	564-94-3	$C_{10}H_{14}O$	0.108
23	Deshidro- <i>p</i> -cimeno	1195-32-0	$C_{10}H_{12}$	0.105
24	<i>p</i> -Cimen-8-ol	1197-01-9	$C_{10}H_{14}O$	0.104
25	Acetato de borneol	92618-89-8	$C_{12}H_{20}O_2$	0.086
26	3-Metilcanfenilanol	465-31-6	$C_{10}H_{18}O$	0.083
27	(+)-Sativen	3650-28-0	$C_{15}H_{24}$	0.069
28	Terpinoleno	586-62-9	$C_{10}H_{16}$	0.061
29	alfa-Felandren-8-ol	1686-20-0	$C_{10}H_{16}O$	0.039
30	Ciclosativeno	22469-52-9	$C_{15}H_{24}$	0.038
31	<i>cis</i> -3-Pinanona	15358-88-0	$C_{10}H_{16}O$	0.034
32	3-(4-metil-3-pentenil)-furano	539-52-6	$C_{10}H_{14}O$	0.031
33	Hidrato de alfa-Fencheno	514-02-3	$C_{10}H_{18}O$	0.024
34	L-Verbenona	1196-01-6	$C_{10}H_{14}O$	0.024
35	alfa-Tujeno	2867-05-2	$C_{10}H_{16}$	0.022
36	1,8-Cineol	470-82-6	$C_{10}H_{18}O$	0.019
37	Metileugenol	93-15-2	$C_{11}H_{14}O_2$	0.019
38	Bornileno	464-17-5	$C_{10}H_{16}$	0.018
39	beta-Farneseno	18794-84-8	$C_{15}H_{24}$	0.010

CAS = Identificación numérica única para compuestos químicos, *Chemical Abstracts Services*.

CAS = Unique numerical identification for chemical compounds, *Chemical Abstracts Services*.

El componente mayoritario es el alfa-pineno, con casi 43 % del aceite esencial, además se identificó el beta-pineno, con un contenido importante, pero menor al alfa-pineno (Adams, 2007). Estos dos isómeros del pineno conforman casi 80 % del aceite esencial de pino. En las regiones dominadas por coníferas, los monoterpenos son el compuesto mayoritario en la

The main component is alpha-pinene: almost 43 % of the essential oil; an important content of beta-pinene was also identified, but not as significant as that of alpha-pinene (Adams, 2007). These two pinene isomers make up almost 80 % of the pine tree essential oil. In regions dominated by conifers, monoterpenes constitute the main component of the emission of volatile biogenetic organic

emisión de los compuestos orgánicos volátiles biogénicos, Y son los responsables de aproximadamente 10 % de la emisión de los monoterpenos a nivel mundial (Amin *et al.*, 2013). Otros pinos, cuyo componente principal es el alfa-pineno son *P. nigra* (45.36 %), y *P. halepensis* (47.09 %) 2010), valores muy parecidos al obtenido para *P. devoniana*.

También destacan limoneno, estragol, longifoleno, mirceno, L-alfa-terpineol, canfeno y 4-terpineol, compuestos representativos de los extraíbles de pino aunque en menores cantidades (Ro, 2011). El tercer compuesto más abundante es el limoneno, con 3.908 %, característico de los pinos mexicanos (Mirov, 1954); llama la atención la presencia de 3-(4-metil-3-pentenil)-furano, que parece ser producto de la reacción de algunos de los componentes del aceite esencial con el solvente. Un compuesto que solo aparece en el aceite esencial de *P. devoniana*, es el acetato de borneol (compuesto número 25 en el Cuadro 1); *Pinus peuce* Griseb. posee un compuesto semejante, en el que se ha identificado acetato de bornilo (Koukos *et al.*, 2000).

Caracterización del extracto de madera de *Pinus devoniana*

En la Figura 2 sobresalen los picos que corresponden a 1.473 y 4.099 minutos.

En el Cuadro 2 se anotan los compuestos identificados en el extracto de madera de *P. devoniana*, ordenados por abundancia y número de identificación CAS. El pico más alto, a 1.473 minutos fue de éter etílico, solvente residual del proceso de extracción, con un contenido de 59.942 %. Los valores del Cuadro 2 están corregidos para dar el porcentaje de compuestos en el extracto sin solvente.



compounds, and they are responsible of approximately 10 % of the emission of monoterpenes worldwide (Amin *et al.*, 2013). Other pine species whose main component is alpha-pinene include *P. nigra* (45.36 %) and *P. halepensis* (47.09 %) 2010), with very similar values to those obtained for *P. devoniana*.

Other predominant compounds include: limonene, estragole, longifolene, myrcene, L-alpha-terpineol, camphene and 4-terpineol, which are representative compounds of pine-tree extractable products, although in lower amounts. (Ro, 2011). The third compound is limonene (83.908 %), which is characteristic of Mexican pine trees (Mirov, 1954). The presence of 3-(4-methyl-3-pentenyl)-furan is worth noting: it appears to be the product of the reaction between some of the essential oil components and the solvent. A compound that appears only in the *P. devoniana* essential oil is borneol acetate (compound number 25 in Table 1). *Pinus peuce* Griseb. has a similar compound, in which bornyl acetate has been identified (Koukos *et al.*, 2000).

Characterization of *Pinus devoniana* wood extract

In Figure 2, the peaks that correspond to minutes 1.473 and 4.099 are the most prominent.

Table 2 shows the compounds identified in the *Pinus devoniana* wood extract, ordered according to their abundance and with their CAS identification number. The highest peak, at minute 1.473, corresponded to ethylic ether, residual solvent from the extraction process, with a content of 59.942 %. The figures in Table 2 are corrected to show the percentage of compounds in the extract, without solvent.

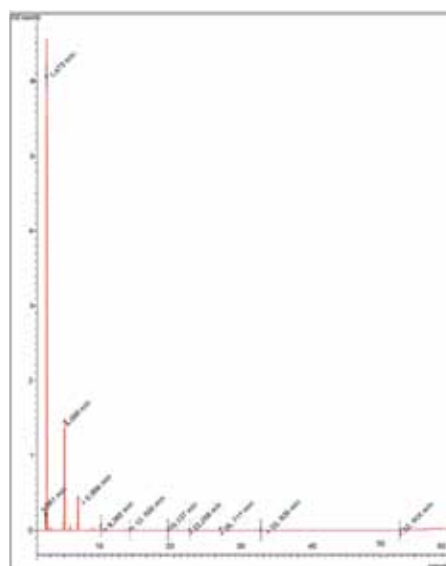


Figura 2. Cromatograma de extracto de madera de *Pinus devoniana* Lindl., intervalo total de 0 a 62 min.

Figure 2. Chromatogram of *Pinus devoniana* Lindl. wood extract, total interval 0 to 62 min.

Cuadro 2. Compuestos presentes en el extracto de madera de *Pinus devoniana* Lindl.

Table 2. Compounds present in the *Pinus devoniana* Lindl. wood extract.

Número	Nombre	CAS	Fórmula	% en extracto
1	alfa-Pineno	80-56-8	C ₁₀ H ₁₆	59.731
2	beta-Pineno	127-91-3	C ₁₀ H ₁₆	22.917
3	Limoneno	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	2.693
4	Canfeno	79-92-5	C ₁₀ H ₁₆	2.149
5	Mirceno	123-35-3	C ₁₀ H ₁₆	1.612
6	Longifoleno	475-20-7	C ₁₅ H ₂₄	1.431
7	D-Canfeno	5794-03-6	C ₁₀ H ₁₆	0.590
8	Triciclono	508-32-7	C ₁₀ H ₁₆	0.577
9	Terpinoleno	586-62-9	C ₁₀ H ₁₆	0.506
10	beta-Felandreno	555-10-2	C ₁₀ H ₁₆	0.368
11	4-Terpineol	562-74-3	C ₁₀ H ₁₈ O	0.309
12	L-alfa-Terpineol	10482-56-1	C ₁₀ H ₁₈ O	0.253
13	(-)-Alcanfor	464-48-2	C ₁₀ H ₁₆ O	0.220
14	o-Cimeno	527-84-4	C ₁₀ H ₁₄	0.204
15	L-Fenchona	7787-20-4	C ₁₀ H ₁₆ O	0.179
16	alfa-Longipineno	5989-08-2	C ₁₅ H ₂₄	0.120
17	Longiciclono	1137-12-8	C ₁₅ H ₂₄	0.089
18	Pinocanfona	547-60-4	C ₁₀ H ₁₆ O	0.077
19	Deshidrosabineno	36262-09-6	C ₁₀ H ₁₄	0.074
20	Estragol	140-67-0	C ₁₀ H ₁₂ O	0.074
21	alfa-Terpineno	99-86-5	C ₁₀ H ₁₆	0.069
22	gamma-Terpineno	99-85-4	C ₁₀ H ₁₆	0.059
23	alfa-Felandreno	99-83-2	C ₁₀ H ₁₆	0.046
24	cis-3-Pinanona	15358-88-0	C ₁₀ H ₁₆ O	0.043
25	Bornileno	464-17-5	C ₁₀ H ₁₆	0.041
26	(+)-Sativén	3650-28-0	C ₁₅ H ₂₄	0.041
27	Metilcanfenilanol	465-31-6	C ₁₀ H ₁₈ O	0.041
28	2,6-di-terc-butyl-p-Cresol	128-37-0	C ₁₅ H ₂₄ O	0.041
29	alfa-Tujeno	2867-05-2	C ₁₀ H ₁₆	0.031
30	Acrilato de isobornilo	5888-33-5	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	0.031
31	Acetato de fenchilo	13851-11-1	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.028
32	Frontalina	28401-39-0	C ₈ H ₁₄ O ₂	0.026

CAS = Identificación numérica única para compuestos químicos, Chemical Abstracts Services.

CAS = Unique numerical identification for chemical compounds, Chemical Abstracts Services.

El contenido de alfa y beta pinenos es alto, lo que hace a la madera del *P. devoniana* una buena fuente de estos compuestos, juntos y por sí solos representan alrededor de 82 % con un rendimiento de 1.27 %; es decir, casi 1 % de la madera seca. En cuanto al rendimiento de extraíbles en solvente orgánico, en los pinos es muy variable; Fengel y Wegener (1989) indican que se pueden tener valores de 0.5 hasta 10 % en extracciones con etanol-benceno, según la especie. Backlund *et al.* (2014) obtuvieron rendimientos de extractos 0.5 a 3.5 %, en *Pinus contorta* Douglas, en una plantación, con hexano como solvente. El valor aquí documentado está dentro de lo normal para extraíbles de pino.

Respecto a los otros compuestos, sobresalen el limoneno, canfeno, mirceno y longifoleno, sustancias también presentes en el aceite esencial. En contraste, hay tres compuestos del extracto de madera que no se identificaron en el aceite esencial: bornileno, alfa-felandreno, alfa y gama terpinenos; los cuales constituyen alrededor de 0.2 % del extracto, los que se han citado para otras especies. Latta *et al.* (2000) indican que además del alfa y beta pinenos, el limoneno y mirceno son los más abundantes en *Pinus ponderosa* Douglas ex C. Lawson; además hay cantidades detectables de canfeno, gama terpineno y beta-felandreno.

Es importante enfatizar que los compuestos comunes en las diferentes fracciones, así como los que son únicos, y la presencia de ciertas sustancias, o incluso de sus isómeros indican el tipo de pino, y si está siendo atacado por insectos (Seybold *et al.*, 2006), hongos (Krauze-Baranowska *et al.*, 2002; Amri *et al.*, 2012), o bien se trata de una respuesta a la contaminación ambiental (Shpak *et al.*, 2007; Kupcinskiene *et al.*, 2008).

Caracterización del aceite esencial de madera de *Pinus oocarpa*

En la Figura 3 se observa una gran variedad de picos, sobresalen los de 4.130 y 6.148 minutos. Los más prominentes corresponden a tiempos de retención de 4.232 y 4.229 minutos. Al igual que en el aceite esencial de *P. devoniana* pertenece al alfa-pineno, componente mayoritario del aceite esencial, con 72.85 % (Cuadro 3). Es el más alto de las tres muestras estudiadas; en los casos anteriores la mezcla de alfa y beta pineno era alrededor de 80 %, mientras que en *P. oocarpa* es superior a 70 %. Resultado interesante, si se considera que los terpenoides no solo son los compuestos que dan el olor característico a los pinos, sino que también tienen propiedades biológicas (Raut y Karuppayil, 2014).



The content of alpha and beta pinenes is high, which renders *P. devoniana* a good source of these compounds; together and by themselves they represent about 82 % of the content with an output of 1.27 %, i.e., almost 1 % of the dry wood. As for the output of extractable compounds in an organic solvent, it is very variable in pine trees. Fengel and Wegener (1989) note that one might come across figures between 0.5 % and 10 % in extractions with ethanol-benzene, according to the species. Backlund *et al.* (2014) got an output of extractable compounds between 0.5 % and 3.5 % in a plantation of *Pinus contorta* Douglas, using hexane as solvent. The value documented here is within the normal range for pine tree extractable compounds.

Other predominant compounds, including limonene, camphene, myrcene and longifolene, are also present in the essential oil. In contrast, there are compounds from the wood extract that were not identified in the essential oil: bornilene, alpha-phellandrene, alpha and gamma terpinenes; these constitute about 0.2 % of the extract and they have been noted in other species. Latta *et al.* (2000) point out that besides alpha and beta pinenes, limonene and myrcene are the most abundant compounds in *Pinus ponderosa* Douglas ex C. Lawson; there are also detectable amounts of camphene, gamma terpinene and beta-phellandrene.

It is worth noting that the common compounds in the different fractions, as well as the ones that are unique, and the presence of certain substances, or even of their isomers, point to the type of pine tree and indicate whether it is being attacked by insects (Seybold *et al.*, 2006) or fungi (Krauze-Baranowska *et al.*, 2002; Amri *et al.*, 2012), or whether it's a response to environmental pollution (Shpak *et al.*, 2007; Kupcinskiene *et al.*, 2008).

Characterization of *Pinus oocarpa* wood essential oil

Figure 3 shows a wide variety of peaks, among which the ones corresponding to minutes 4.130 and 6.148 stand out. The most prominent ones correspond to retention times of 4.232 and 4.229 minutes. As in the case of the *P. devoniana* essential oil, alpha-pinene is the main component of *Pinus oocarpa* essential oil, 72.85 % (Table 3). It is the highest figure in the three samples studied. In the previous cases, the mix of alpha and beta pinenes corresponded to about 80 %, while in *P. oocarpa* it is above 70 %. This is an interesting result, if it is considered that terpenoids are not only the compounds that give pine trees their characteristic smell, but they also display other biological properties (Raut and Karuppayil, 2014).



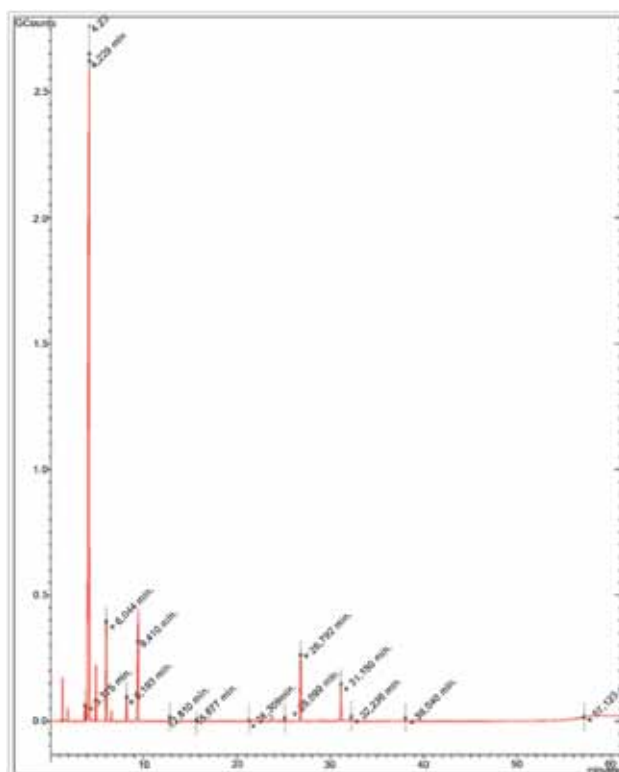


Figura 3. Cromatograma de aceite esencial de madera de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl., intervalo total de 0 a 62 min.

Figure 3. Chromatogram of *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl wood essential oil, total interval 0 to 62 min.

Cuadro 3. Compuestos presentes en el aceite esencial de madera de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl.

Table 3. Compounds present in the *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl wood essential oil.

Número	Nombre	CAS	Fórmula	% en aceite
1	alfa-Pineno	80-56-8	$C_{10}H_{16}$	72.849
2	L-Limoneno	5989-54-8	$C_{10}H_{16}$	7.394
3	beta-Pineno	127-91-3	$C_{10}H_{16}$	4.821
4	Longifoleno	475-20-7	$C_{15}H_{24}$	4.428
5	Estragol	140-67-0	$C_{10}H_{12}O$	1.854
6	Canfeno	79-92-5	$C_{10}H_{16}$	1.673
7	Mirceno	123-35-3	$C_{10}H_{16}$	1.134
8	Triciclono	508-32-7	$C_{10}H_{16}$	0.856
9	Longiciclono	1137-12-8	$C_{15}H_{24}$	0.463
10	Deshidrosabineno	36262-09-6	$C_{10}H_{14}$	0.440
11	alfa-Longipineno	5989-08-2	$C_{15}H_{24}$	0.363
12	L-Verbenona	1196-01-6	$C_{10}H_{14}O$	0.307

continúa Cuadro 3...

Continuación Cuadro 3...

Número	Nombre	CAS	Fórmula	% en aceite
13	Verbenol	473-67-6	$C_{10}H_{16}O$	0.269
14	<i>o</i> -Cimeno	527-84-4	$C_{10}H_{14}$	0.225
15	L-Pinocarveol	547-61-5	$C_{10}H_{16}O$	0.183
16	<i>p</i> -Cimen-8-ol	1197-01-9	$C_{10}H_{14}O$	0.163
17	(+)-Sativén	3650-28-0	$C_{15}H_{24}$	0.161
18	L-alfa-Terpineol	10482-56-1	$C_{10}H_{18}O$	0.146
19	Mirtenal	564-94-3	$C_{10}H_{14}O$	0.103
20	(+)-Ciclosativén	22469-52-9	$C_{15}H_{24}$	0.100
21	alfa-Felandren-8-ol	1686-20-0	$C_{10}H_{16}O$	0.064
22	Deshidro- <i>p</i> -cimeno	1195-32-0	$C_{10}H_{12}$	0.048
23	D-Canfeno	5794-03-6	$C_{10}H_{16}$	0.044
24	Carvona	99-49-0	$C_{10}H_{14}O$	0.040
25	(-)-Alcanfor	464-48-2	$C_{10}H_{16}O$	0.037
26	4-Terpineol	562-74-3	$C_{10}H_{18}O$	0.032
27	3-(4-metil-3-pentenil)-furano	539-52-6	$C_{10}H_{14}O$	0.025
28	<i>cis</i> -3-Pinanona	15358-88-0	$C_{10}H_{16}O$	0.025
29	<i>trans</i> -acetato de Verbenilo	33522-69-9	$C_{12}H_{18}O_2$	0.024
30	beta-Felandreno	555-10-2	$C_{10}H_{16}$	0.021
31	1,8-Cineol	470-82-6	$C_{10}H_{18}O$	0.018
32	beta-Farneseno	18794-84-8	$C_{15}H_{24}$	0.018
33	Ilangeno	14912-44-8	$C_{15}H_{24}$	0.017
34	L-Fenchona	7787-20-4	$C_{10}H_{16}O$	0.012
35	3-Metilcanfenilanol	465-31-6	$C_{10}H_{18}O$	0.011
36	2-metoxi- <i>p</i> -Cimeno	6379-73-3	$C_{11}H_{16}O$	0.009

CAS = Identificación numérica única para compuestos químicos, Chemical Abstracts Services.

CAS = Unique numerical identification for chemical compounds, Chemical Abstracts Services.

En dos aspectos se tuvo un comportamiento diferente a *P. devoniana*. En primer lugar, un rendimiento ligeramente mayor de 0.32 % con respecto al peso de las astillas base seca, que sigue estando en concordancia por lo señalado en la literatura; Krauze-Baranowska *et al.* (2002) obtuvieron valores de 0.3 % para *Pinus ponderosa*, y 0.4 % en *P. strobus*. En segundo lugar, aunque el alfa-pineno es el componente mayoritario, el segundo es el L-limoneno, con 7.4 %; evidentemente, si se desea la obtención de limoneno para aplicaciones industriales, *P. oocarpa* será una mejor elección.

Two aspects displayed a behavior different from that of *P. devoniana*. In the first place, there was an output slightly above 0.32 % with respect to the weight of the dry-base chips, which is still in accordance with what has been reported in the literature. Krauze-Baranowska *et al.* (2002) obtained values of 0.3 % for *Pinus ponderosa* and of 0.4 % for *P. strobus*. In the second place, even though alpha-pinene is the main component, the second one is L-limonene, 7.4 %; therefore, it is evident that if limonene is extracted for industrial applications, *P. oocarpa* will be a better choice.

Se identificaron concentraciones importantes de longifoleno, estragol, canfeno, mirano, tricideno, longicideno y deshidrosabineno; es decir, contiene casi todos los compuestos del aceite esencial de *P. devoniana*, aunque en proporciones diferentes, y una sustancia única, el deshidro-p-cimeno.

Caracterización del extracto de madera de *Pinus oocarpa*

En la Figura 4 se observa una gran variedad de picos, resalta el de 1.480 minutos que corresponde al solvente utilizado en la extracción, éter etílico, del que se tiene una gran cantidad, 65 %. Como en *P. devoniana*, del total del extracto obtenido se consideró que 65 % era solvente, con lo que el rendimiento corregido fue de 1.21 %, muy parecido al extracto de madera de *P. devoniana*. Las concentraciones anotadas en el Cuadro 4 también se corrigieron para expresar la concentración de los compuestos en porcentaje con respecto a la madera seca.

Important concentrations of the following compounds were also found: longifolene, estragole, camphene, myrcene, tricyclene, longicidene and dehydro-sabinene. In other words, *P. oocarpa* contains almost all the compounds present in *P. devoniana* essential oil, although in different proportions, as well as a unique substance: dehydro-p-cimene.

Characterization of *Pinus oocarpa* wood extract

Figure 4 shows a great variety of peaks; the one at minute 1.480 stands out and corresponds to the solvent used in the extraction -ethylic ether-, which was very abundant (65 %). As in the case of *P. devoniana*, it was considered that out of the total of extract obtained, 65 % was solvent, and so the corrected output was 1.21 %, which is very similar to that of the *P. devoniana* wood extract. The concentrations noted in Table 4 were also corrected to express the concentration of the compounds in percentages with respect to the dry wood.

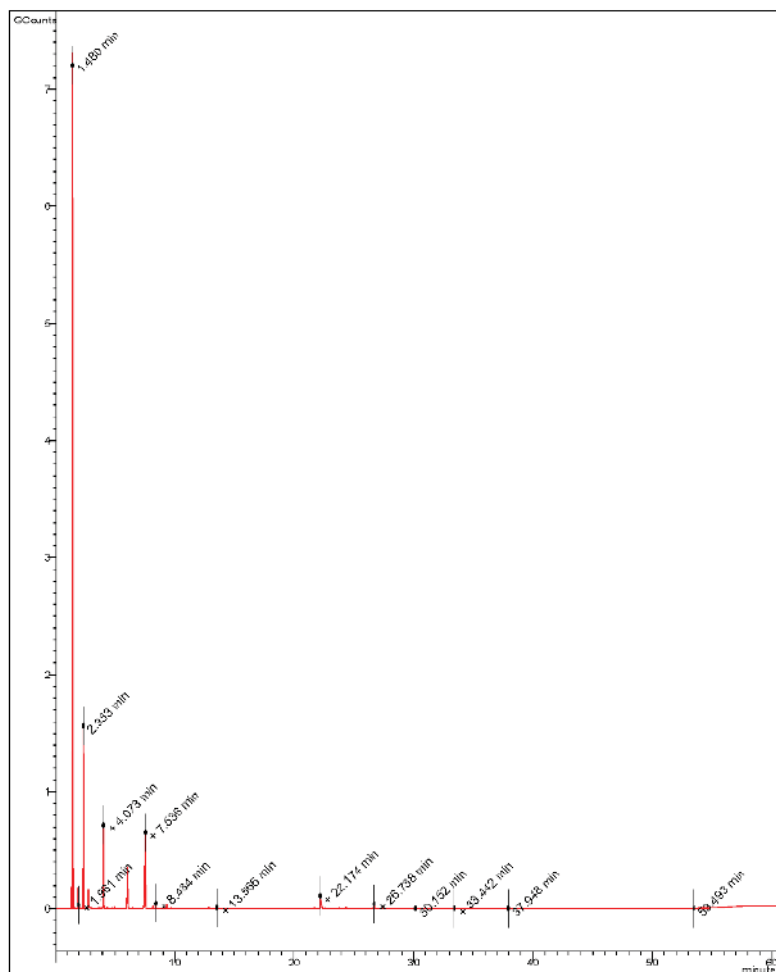


Figura 4. Cromatograma de extracto de madera de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl., intervalo total de 0 a 62 min.

Figure 4. Chromatogram *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl wood extract, total interval 0 to 62 min.

Cuadro 4. Compuestos presentes en el extracto de madera de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl.Table 4. Compounds present in the *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl wood extract.

Número	Nombre	CAS	Fórmula	% en extracto
1	alfa-Pineno	80-56-8	$C_{10}H_{16}$	64.529
2	beta-Pineno	127-91-3	$C_{10}H_{16}$	16.541
3	o-Cimeno	527-84-4	$C_{10}H_{14}$	2.922
4	Longifoleno	475-20-7	$C_{15}H_{24}$	2.350
5	L-Limoneno	5989-54-8	$C_{10}H_{16}$	2.227
6	Mirceno	123-35-3	$C_{10}H_{16}$	1.010
7	Terpinoleno	586-62-9	$C_{10}H_{16}$	0.699
8	alfa-Tujeno	2867-05-2	$C_{10}H_{16}$	0.495
9	Sabineno	3387-41-5	$C_{10}H_{16}$	0.491
10	Canfeno	79-92-5	$C_{10}H_{16}$	0.445
11	cis-Óxido de limoneno	4680-24-4	$C_{10}H_{16}O$	0.280
12	beta-Felandreno	555-10-2	$C_{10}H_{16}$	0.265
13	Longiciclono	1137-12-8	$C_{15}H_{24}$	0.253
14	Triciclono	508-32-7	$C_{10}H_{16}$	0.242
15	alfa-Longipineno	5989-08-2	$C_{15}H_{24}$	0.242
16	p-Cimen-8-ol	1197-01-9	$C_{10}H_{14}O$	0.230
17	alfa-Felandren-8-ol	1686-20-0	$C_{10}H_{16}O$	0.165
18	D-Canfeno	5794-03-6	$C_{10}H_{16}$	0.161
19	gamma-Terpineno	99-85-4	$C_{10}H_{16}$	0.142
20	(+)-Sativén	3650-28-0	$C_{15}H_{24}$	0.100
21	Anetol	104-46-1	$C_{10}H_{12}O$	0.081
22	Caproaldehído	66-25-1	$C_6H_{12}O$	0.065
23	Verbeneno	4080-46-0	$C_{10}H_{14}$	0.065
24	Ciclosativeno	22469-52-9	$C_{15}H_{24}$	0.065

CAS = Identificación numérica única para compuestos químicos, Chemical Abstracts Services.

CAS = Unique numerical identification for chemical compounds, Chemical Abstracts Services.

El compuesto con mayor cantidad fue el alfa-pineno (64.5 %). Le sigue el beta-pineno, ambas sustancias representan 81 % del extracto de madera, con un rendimiento, de casi 1 % de la madera, base seca. Es un buen contenido, por lo que esta especie es una buena fuente de esos terpenos.

Los otros componentes mayoritarios del extracto de madera de *P. oocarpa* son el o-cimeno, longifoleno, L-limoneno, mircenol, terpinoleno, alfa-tujeno, sabineno y canfeno. El extracto tuvo la naturaleza química que se esperaba, y los compuestos no identificados en el aceite esencial fueron

The most abundant compound was alpha-pinene (64.5 %), followed by beta-pinene; both substances account for 81 % of the wood extract, with an output of almost 1 % of the dry-base wood. Such high contents render *Pinus oocarpa* a good source of these monoterpenes.

The other main components of the *Pinus oocarpa* wood extract include: ocimene, longifolene, L-limonene, myrcenol, terpinolene, alpha-thujene, sabinene and camphene. The extract displayed the chemical nature expected, and the unidentified compounds in the essential oil were anethole, a by-product of limonene; cis-limonene oxide; sabinene, and verbenene.

anetol, un derivado del limoneno; el *cis*-óxido de limoneno; sabineno y verbeneno.

En comparación con el extracto de *P. devoniana*, su contenido fue casi 5 % más de alfa-pineno, diferencia menor en comparación con los aceites esenciales de estos pinos. Algunas de sus diferencias son sutiles, con alguna forma isomérica de compuestos; por ejemplo, el extracto de *P. devoniana* tiene alfa-felandreno, mientras que el de *P. oocarpa* alfa-felandren-8-ol.

Comparación de los aceites esenciales y extractos de *P. devoniana* y *P. oocarpa*

No obstante que sus aceites esenciales y extractos muestran componentes comunes, las proporciones entre ellos suelen ser diferentes, como era de esperarse por ser especies diferentes. Las dos se consideran buenas fuentes de alfa y beta pinenos, aunque *P. oocarpa* tiene más, por lo que debe ser la mejor opción. A pesar de que las concentraciones de los aceites esenciales y extraíbles fueron pequeñas en la madera de pino, constituyen sustancias de alto valor; por ejemplo, el alfa-pineno, presente en todas las fracciones estudiadas, se usa principalmente como materia prima para la manufactura de reactivos químicos y resinas, así como fragancias y saborizantes (Björklund y Nilvebrant, 2009).

Además de los omnipresentes alfa y beta pineno hay siete compuestos en todas las muestras, la mayoría en las concentraciones más altas: limoneno, *o*-cimeno, canfeno, mirceno, alfa-longipineno, longifoleno y beta-felandreno. Entre ellos, el limoneno ha adquirido una singular importancia en años recientes, debido a su demanda como disolvente biodegradable e industrial. También tiene aplicaciones como componente aromático y es ampliamente usado para sintetizar nuevos compuestos (Kerton y Marriott, 2009).

Por otro lado, hay compuestos que solo se identificaron en una de las fracciones estudiadas. En cuanto a *P. devoniana*, su aceite esencial se caracteriza por la presencia de acetato de borneol y metil-eugenol; su extracto por contener pinocanfona, alfa-terpineno y acrilato de isobornilo. Respecto a *P. oocarpa* su aceite esencial contiene verbenol y algunos de sus derivados, así como (+)-ciclosativeno; y su extracto sabineno y anetol.

En las especies de pinos estudiadas el componente mayoritario es el alfa-pineno, mientras que en otras especies, como *Pinus brutia* Ten. es el beta-pineno; en *P. pinea* y en *Pinus heldreichii* Christ es el limoneno (Tumen et al., 2010; Graikou et al., 2012).



Compared to the *P. devoniana* extract, its content amounted to almost 5 % more alpha-pinene, a minor difference in terms of these pine trees' essential oils. Some of their differences are subtle, like an isomeric form of a compound. For example, the *P. devoniana* extract contains alpha-phellandrene, while the *P. oocarpa* extract contains alpha-phellandren-8-ol.

Comparison of the *P. devoniana* and *P. oocarpa* essential oils and extracts

Although their essential oils and extracts show common components, the proportions of these substances tend to be different, as expected since they are different species. Both are considered good sources of alpha- and beta- pinenes, even though *P. oocarpa* has more, making it the best choice. Although essential oils and extracts are found in low concentrations in pine wood, they are highly valued products. For example, alpha-pinene, present in all the fractions studied, is mainly used as a raw material for the production of chemical reagents and resins, as well as fragrances and flavoring food additives (Björklund and Nilvebrant, 2009).

Besides the omnipresent alpha- and beta-pinenes, there are seven compounds present in all the samples, most of them in very high concentrations: limonene, ocimene, camphene, myrcene, alpha-longipinene, longifolene and beta-phellandrene. Among these, limonene has become quite important in recent years, due to its demand as a biodegradable industrial solvent. It also has applications as an aromatic component and is widely used to synthesize new compounds (Kerton and Marriott, 2009).

On the other hand, certain compounds were identified only in one of the studied fractions. In the case of *P. devoniana*, its essential oil is characterized by the presence of borneol acetate and methyl-eugenol, and its extract is characterized by the presence of pinocamphene, alpha-terpinene and isobornyl acrylate. *P. oocarpa*'s essential oil contains verbenol and some of its by-products, as well as (+)-cyclosativene; its extract has sabinene and anethole.

The main component found in the pine tree species studied is alpha-pinene, whereas in other species, such as *Pinus brutia* Ten., it is beta-pinene; in *P. pinea* and *Pinus heldreichii* Christ, it is limonene (Tumen et al., 2010; Graikou et al., 2012).

Conclusions

The characterization of *Pinus devoniana* and *P. oocarpa* essential oils and extracts provides a chemical profile that allows to distinguish between both species. Although alpha-pinene is the main component in both species, the content of this substance is significantly different in both species: 43 % in the case of *P. devoniana* essential oil and almost 73 % in the case of *P. oocarpa* essential oil. The differences are also

Conclusiones

La caracterización de los aceites esenciales y extractos de *Pinus devoniana* y *P. oocarpa* proporcionan un perfil químico que permite distinguir entre ambas especies. Aunque el alfa-pineno es el componente mayoritario en las dos especies, su contenido es significativamente desigual de 43 % (aceite esencial de *P. devoniana*) a casi 73 % (aceite esencial de *P. oocarpa*). Las diferencias también implican compuestos que solo aparecen en alguna de las dos fracciones, como el acetato de borneol (aceite esencial de *P. devoniana*), bornileno, alfa-terpineno y alfa-felandreno (extracto de *P. devoniana*), deshidro-p-cimeno (aceite esencial de *P. oocarpa*), anetol, cis-óxido de limoneno, sabineno y verbeneno (extracto de *P. oocarpa*).

El limoneno, mirceno, canfeno, o-cimeno, longifoleno, alfa-longipineno y beta-felandreno se identifican en todas las fracciones de ambas especies. Estos, junto con sus proporciones complementan el perfil químico de *Pinus devoniana* y *P. oocarpa*, y más específicamente, a sus individuos ubicados en el Occidente de México.

Así, se ha generado información útil para un aprovechamiento integral de los pinos estudiados, específicamente en lo que se refiere a la parte no maderable. Los cuadros con los componentes presentes en los aceites esenciales y extractos de la madera de *Pinus devoniana* y *P. oocarpa*, así como su contenido, sin duda son de gran valor para plantear un esquema de explotación. A simple vista destaca el alto contenido de pinenos en los extractos, aproximadamente 80 %, equivalente a casi 1 % de la madera seca.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

Contribución por autor

Rosa María Iñiguez Guillén: obtención de aceites esenciales y de extractos de *Pinus devoniana*, cálculos, redacción y corrección del documento; Hilda Catalina Esqueda Reyes: obtención de aceites esenciales y de extractos de *Pinus oocarpa*, cálculos, redacción y corrección del documento; Teófilo Escoto García: asesoría, preparación de la madera para extracción, revisión y corrección de cálculos; Héctor Guillermo Ochoa: diseño de tamaño experimental, revisión de resultados experimentales, redacción y corrección del documento; Antonio Rodríguez Rivas: selección, corte y transporte de *Pinus devoniana* y *Pinus oocarpa*, redacción y corrección del manuscrito; Héctor Jesús Contreras Quiñones: diseño de trabajo experimental, asesoría y revisión de resultados experimentales, redacción y corrección del documento.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Secretaría de Educación Pública, que mediante el Programa para el Fortalecimiento de los Cuerpos Académicos de PROMEP, apoyó el proyecto: Diagnóstico y manejo de plantaciones forestales de pino en fase latizal: protección y estudios preliminares para un aprovechamiento integral (Clave CA-193).

related to compounds that are present only in one of the fractions: borneol acetate (*P. devoniana* essential oil) bornilene, alpha-terpinene and alpha-phellandrene (*P. devoniana* extract), dehydro-p-cimene (*P. oocarpa* essential oil), anethole, cis-limonene oxide, sabinene and verbenene (*P. oocarpa* extract).

Limonene, myrcene, camphene, ocimene, longifolene, alpha-longipinene and beta-phellandrene were identified in all of the fractions of both species. These, along with their proportions, complete the chemical profile of *Pinus devoniana* and *P. oocarpa*, and more specifically, of the individuals located in Western Mexico.

Thus, useful information has been produced for the whole use of the studied pines, in particular in regard to the non-wood part. The tables are the components present in the essential oils and wood extractives of *Pinus devoniana* and *P. oocarpa*, as well as its content, undoubtedly are of great importance to propose an exploitation scheme. At a first sight, the high content of pinenes in the extractives is outstanding, around 80%, which is equivalent to almost 1% of dry wood.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests.

Contribution by author

Rosa María Iñiguez Guillén: procurement of *Pinus devoniana* essential oils and extracts, calculations, writing and editing of the paper; Hilda Catalina Esqueda Reyes: procurement of *Pinus oocarpa* essential oils and extracts, calculations, writing and editing of the paper; Teófilo Escoto García: consultancy, preparation of wood for extraction, review and correction of calculations; Héctor Guillermo Ochoa: design of experimental size, review of experimental results, writing and editing of the paper; Antonio Rodríguez Rivas: selection, cutting and transportation of *Pinus devoniana* and *Pinus oocarpa*, writing and editing of the paper; Héctor Jesús Contreras Quiñones: design of experimental word, consultancy, review of experimental results, writing and editing of the paper.

Acknowledgements

The authors wish to express their gratitude to the Secretaría de Educación Pública, which supported the project "Diagnosis and management of forest plantations of pine trees in pole stage: protection and preliminary studies for a comprehensive exploitation" (Diagnóstico y manejo de plantaciones forestales de pino en fase latizal: protección y estudios preliminares para un aprovechamiento integral - Clave CA-193) through PROMEP's Program for the Strengthening Academic Bodies (Programa para el Fortalecimiento de los Cuerpos Académicos).

End of the English version



Referencias

- Adams, R. P. 2007. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/mass Spectrometry. Allured Publishing Company, Carol Stream, IL, USA. 804 p.
- Amin, H. S., R. S. Russo, B. Sive, E. R. Hoebeke, C. Dodson, I. B. McCubbin, A. G. Hallar and K. E. Huff Hartz. 2013. Monoterpene emissions from bark beetle infested Engelmann spruce trees. *Atmospheric Environment* 72: 130-133.
- Amri, I., S. Gargouri, L. Hamrouni, M. Hanana, T. Fezzani and B. Jamoussi. 2012. Chemical composition, phytotoxic and antifungal activities of *Pinus pinea* essential oil. *Journal of Pest Science* 85: 199-207.
- Arias T., A. A. y A. Chávez L. 2006. Resina: entre la madera y el desarrollo comunitario integral. *Biodiversitas* 65: 1-7.
- Backlund, I., M. Arshadi, A. J. Hunt, C. R. McElroy, T. M. Attard and U. Bergsten. 2014. Extractive profiles of different lodgepole pine (*Pinus contorta*) fractions grown under a direct seeding-based silvicultural regime. *Industrial Crops and Products* 58: 220-229.
- Bakkali, F., S. Averbeck, A. Averbeck and M. Idaomar. 2008. Biological effects of essential oils - a review. *Food and Chemical Toxicology* 46: 446-475.
- Bermejo, B. y J. B. Pontones. 1999. Los pinos mexicanos y su utilización como especies introducidas de alto potencial en varios países del mundo. In: Segundo Simposio sobre Avances en la Producción de Semillas Forestales en América Latina. CATIE. 18 a 22 de octubre de 1999. Santo Domingo, República Dominicana. pp. 249-253.
- Björklund, J. M. and N. O. Nilvebrant. 2009. Wood extractives, Chapter 7. In: Ek, M., G. Gellerstedt and G. Henriksson (eds.). *Pulp and Paper Chemistry and Technology* Vol. 1. Wood Chemistry and Wood Biotechnology. Walter de Gruyter GmbH & Co. Berlin, Germany. pp. 147-172.
- Callahan, R. Z. 1956. Needles Oils of Three Pine Species and Species Hybrids. *Forest Science* 2(2): 101-105.
- Farjon, A., J. A. Pérez de la Rosa and B. T. Styles. 1997. Guía de campo de los pinos de México y América Central. The Royal Botanic Gardens. Kew Publishing. London, UK. 147 p.
- Fengel, D. and G. Wegener. 1989. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter De Gruyter Inc. New York, NY, USA. 613 p.
- Graikou, K., O. Gortzi, G. Mantanis and I. Chinou. 2012. Chemical composition and biological activity of the essential oil from the wood of *Pinus heldreichii* Christ. var. *leucodermis*. *European Journal of Wood and Wood Products* 70: 615-620.
- Holmbom, H. 1999. Extractives, Chapter 5. In: Sjöström, E. and R. Alén (eds.). *Analytical methods in wood chemistry, Pulping and Papermaking*. Springer Series in Wood Chemistry. Berlin, Germany. pp. 125-148.
- Judžentienė, A., J. Šližytė, A. Stiklienė and E. Kupčinskienė. 2006. Characteristics of essential oil composition in the needles of young Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) stands growing along an aerial ammonia gradient. *Chemija* 17(4): 67-73.
- Kelkar, V. M., B. W. Geils, D. R. Becker, S. T. Overby and D. G. Neary. 2006. How to recover more value from small pine trees: Essential oils and resins. *Biomass and Bioenergy* 30: 316-320.
- Kerton, F. M. and R. Marriott. 2009. *Alternative solvents for green chemistry*, 2nd edition. RSC Green Chemistry Series No. 20. The Royal Society of Chemistry. London, UK. 350 p.
- Koukos, P. K., K. I. Papadopoulou, D. Th. Patiaka and A. D. Papagiannopoulos. 2000. Chemical composition of essential oils from needles and twigs of Balkan pine (*Pinus peuce* Grisebach) grown in Northern Greece. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 1266-1268.
- Krauze-Baranowska, M., M. Mardarowicz, M. Wiwart, M. Poblocka and M. Dynowska. 2002. Antifungal Activity of the Essential Oils from Some Species of the Genus *Pinus*. *Zeitschrift für Naturforschung* 57(5): 478-482.
- Kupcinskiene, E., A. Stiklienė and A. Judžentienė. 2008. The essential oil qualitative and quantitative composition in the needles of *Pinus sylvestris* L. growing along industrial transects. *Environmental Pollution* 155: 481-491.
- Latta, R. G., Y. B. Linhart, L. Lundquist and M. A. Snyder. 2000. Patterns of monoterpene variation within individual trees in ponderosa pine. *Journal of Chemical Ecology* 26(6): 1341-1357.
- National Institute of Standards and Technology (NIST). 2009. The Mass Spectral Search Program, version 2.0f. Gaithersburg, MD, USA. s/p.
- McLafferty, F. W. 2009. *Wiley Registry of Mass Spectral Data Multimedia DVD*. 9th edition. John Wiley and Sons Inc. New York, NY, USA. CD-Rom. s/p.
- Mirov, N. T. 1954. Composición de las trementinas de los pinos mexicanos. *Unasylva* 8(4): 186-192.
- Raut, J. S. and S. M. Karuppayil. 2014. A status review on the medicinal properties of essential oils. *Industrial Crops and Products* 62: 250-264.
- Ro, D. K. 2011. Terpenoid Biosynthesis, Chapter 8. In: Ashihara, H., A. Crozier and A. Komamine (eds.). *Plant metabolism and biotechnology*. John Wiley & Sons. London, UK. pp. 217-240.
- Sánchez-González, A. 2008. Una visión actual de la diversidad y distribución de los pinos de México. *Madera y Bosques* 14(1): 107-120.
- Seybold, S. J., D. P. W. Huber, J. C. Lee, A. D. Graves and J. Bohlmann. 2006. Pine monoterpenes and pine bark beetles: a marriage of convenience for defense and chemical communication. *Phytochemistry Reviews* 5: 143-178.
- Shpak, S. I., S. A. Lamotkin and A. I. Lamotkin. 2007. Chemical composition of *Pinus sylvestris* essential oil from contaminated areas. *Chemistry of Natural Compounds* 43(1): 55-58.
- Sjöström, E. 1993. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. 2nd edition. Academic Press. San Diego, CA, USA. 293 p.
- Tumen, I., H. Hafizoglu, A. Kilic, I. E. Dönmez, H. Sivrikaya and M. Reunanen. 2010. Yields and constituents of essential oil from cones of *Pinaceae* spp. Natively Grown in Turkey. *Molecules* 15: 5797-5806.

