

## Estudio preliminar del aceite esencial de *Pistacia terebinthus* L.

*Preliminary study of the essential oil of Pistacia terebinthus L.*

FERNÁNDEZ, A. M.<sup>1</sup>, CAMACHO, A. M.<sup>2</sup>, FERNÁNDEZ, C.<sup>1</sup>, PÉREZ, P.<sup>3</sup> Y ALTAREJOS, J.<sup>4</sup>

Departamentos de <sup>1</sup>Biología Animal, Vegetal y Ecología, <sup>2</sup>Ciencias de la Salud, y <sup>4</sup>Química Inorgánica y Orgánica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, 23071 Jaén, España.

<sup>3</sup>Destilaciones García de la Fuente-Universal Fragrances S.A., Apdo. de Correos nº 69, 18080 Granada, España.

### RESUMEN

Se ha estudiado la composición química del aceite esencial de partes aéreas de *Pistacia terebinthus* L. mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas, habiéndose identificado 36 componentes que representan el 34,7% del total de la esencia. Los componentes mayoritarios son los hidrocarburos monoterpénicos *trans*-ocimeno (15,0 %) y  $\alpha$ -pineno (7,9 %), y un desconocido de  $t_r$  36,87 (17,7 %). Además, se han identificado en cantidades menores T-muurolol (2,6 %), *trans*-nerolidol (1,5 %) y  $\beta$ -pineno (1,5 %).

PALABRAS CLAVES: *Pistacia terebinthus*, Anacardiaceae, composición aceite esencial, terpenos, análisis CG-EM.

### ABSTRACT

Chemical composition of the aerial parts essential oil from *Pistacia terebinthus* L. has been studied by means of gas chromatography-mass spectrometry, 36 components (accounting for 34,7 % of the oil) being identified. The dominant constituents are the monoterpene hydrocarbons *trans*-ocimene (15,0 %) and  $\alpha$ -pinene (7,9 %), and an unknown with a  $R_t$  36,87 (17,7 %). Besides, lesser amounts of T-muurolol (2,6 %), *trans*-nerolidol (1,5 %) and  $\beta$ -pinene (1,5 %) have been identified.

KEY WORDS: *Pistacia terebinthus*, Anacardiaceae, essential oil composition, terpenes, GC-MS analysis.

### INTRODUCCIÓN

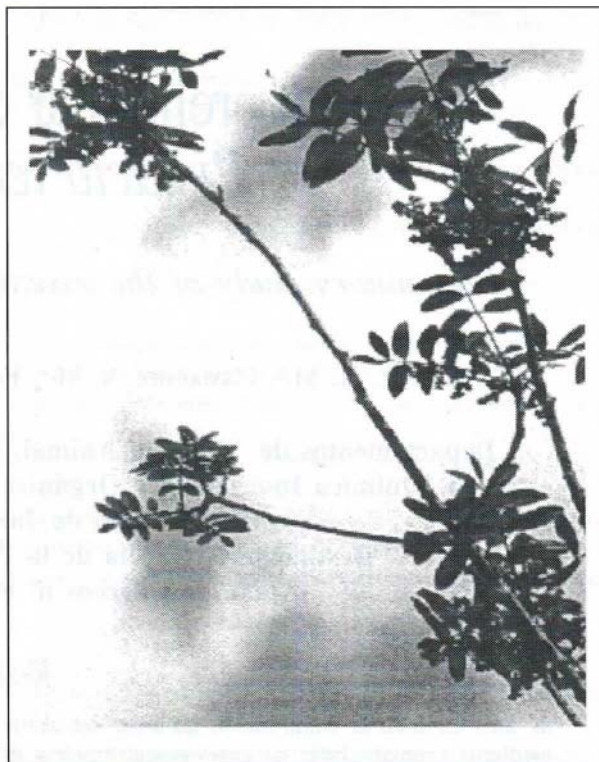
*Pistacia terebinthus* L. (Anacardiaceae) es un arbusto dioico, de hoja caduca, que crece entre peñascales, derrumbaderos y laderas pedregosas de montañas, preferentemente de terrenos calcáreos, del área mediterránea y también de Portugal (1). Florece desde principios de Abril y maduran sus frutos hacia el mes de Julio, resultando frecuente encontrarlo en zonas montañosas de la Península Ibérica, desde la costa hasta los Pirineos y Cordillera Cantábrica (2).

Son numerosos los usos populares que se atribuyen a esta planta. Sus peculiares agallas en

forma de corneta han sido utilizadas tradicionalmente como curtientes, así como las hojas (3). Además, la planta en general, se cita en la bibliografía etnobotánica contra afecciones bucales, como antidiarreico (2,4), y como alimento de alto valor nutricional para el ganado (5,6). Su madera es bastante apreciada, ya que la resina que posee la convierte en un excelente combustible (3,5). Es utilizada en cestería para hacer canastos y con las ramas más largas, se hacen varas para la época de la recolección de la aceituna (6).

Parte de las utilidades atribuidas a esta planta pueden quedar bien justificadas si atendemos a los datos existentes sobre composición química de la misma, ya que son conocidos los altos contenidos de taninos en hojas y corteza (7), y supuestamente también en agallas (2), y de lípidos en frutos y semillas (8,9,10). También se sabe que las hojas contienen mezclas de hidrocarburos alifáticos, alcoholes triterpénicos, esteroides y poliisoprenos (11,12) y que las agallas poseen una resina formada principalmente por triterpenos tetra- y pentacíclicos con esqueletos de eufano, oleanano y damarano, cuyo componente principal es el tirucalol (13,14,15). Además, se ha descrito la presencia en la oleoresina obtenida por sangrado de la corteza, así como en la de las agallas, de cierta cantidad de esencia cuya composición no es bien conocida (2).

Tratando de contribuir al conocimiento de los componentes volátiles de esta planta hemos llevado a cabo un estudio preliminar de la esencia de partes aéreas de *Pistacia terebinthus* L., exponiendo a continuación la metodología seguida y los resultados obtenidos.



## MATERIAL Y MÉTODOS

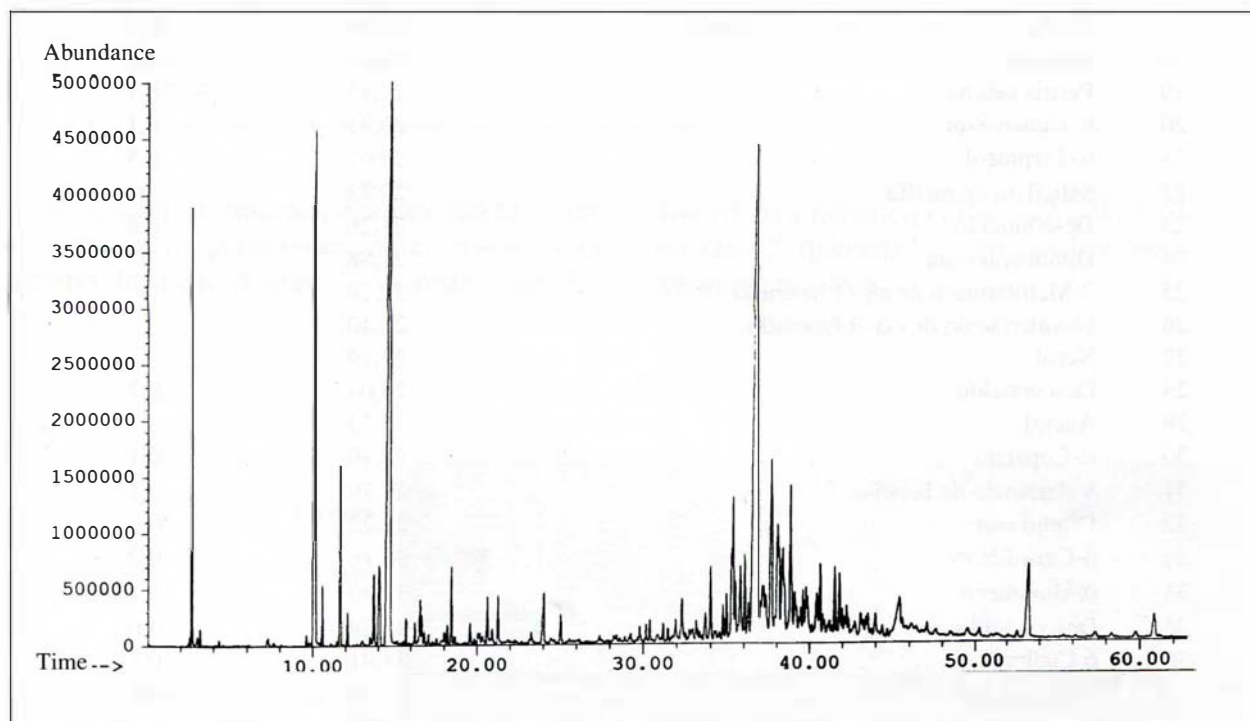
La muestra analizada se recolectó en Julio de 1996, y consiste en una mezcla de hojas, ramas jóvenes y frutos inmaduros de un ejemplar femenino de *Pistacia terebinthus* L., localizado en la Sierra de las Cuatro Villas (30SWH1123), Provincia de Jaén. Una muestra de la planta se encuentra depositada en el Herbario de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Jaén (JAEN 961232). La muestra vegetal se deja secar en una habitación ventilada, exenta de humedad y a temperatura ambiente, durante siete días. Posteriormente se trocea (99,00 g) y somete a una destilación por arrastre con vapor de agua en un aparato tipo Clevenger durante 8 horas. La esencia acumulada se recoge sobre éter dietílico, se deja secar sobre sulfato sódico anhidro, durante cinco minutos, se decanta y elimina el disolvente con ayuda de una corriente de nitrógeno. El aceite esencial así obtenido (376,9 mg, 0,38 %) se conserva en un recipiente de vidrio a  $-4^{\circ}\text{C}$  hasta su posterior análisis.

El estudio cualitativo y cuantitativo de los constituyentes de la esencia se ha efectuado en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890, conectado a un espectrómetro de masas Hewlett-Packard 5970B. La separación de componentes se llevó a cabo en una columna capilar con fase estacionaria tipo DB-5 (30mX0,25mmX0,25 $\mu\text{m}$ ), siguiendo una programación de temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$  (0 min) a  $200^{\circ}\text{C}$  (20 min), con gradiente de  $3,5^{\circ}\text{C}$  por minuto, y utilizando helio como gas portador (30 cm/s). El volumen de muestra inyectado fue de 0,1  $\mu\text{l}$  en régimen de split (1:60). Las temperaturas del inyector y de la fuente de iones fueron de  $240^{\circ}\text{C}$  y  $230^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, y el voltaje de ionización de 70 eV. Los componentes identificados presentaron espectros de masas y tiempos de retención idénticos a los de muestras auténticas, y los porcentajes de aparición vienen dados directamente por las proporciones relativas de áreas de pico presentes en el cromatograma de iones total, registrado en las condiciones indicadas anteriormente.

## RESULTADOS

La Figura 1 muestra el cromatograma de iones total (TIC) de la esencia obtenida por arrastre con vapor de agua de partes aéreas de un ejemplar femenino de *Pistacia terebinthus* L. en estado de prefructificación. El análisis

realizado mediante la técnica combinada de cromatografía de gases-espectrometría de masas ha permitido la identificación de 36 componentes, los cuales representan el 34,7 % del total del aceite esencial.



**Figura 1.** Cromatograma (TIC) del aceite esencial de partes aéreas de *Pistacia terebinthus* L.

En la Tabla 1 se recogen todos aquellos picos conocidos, incluidos los encontrados en niveles de trazas, y también aquellos otros desconocidos cuyo porcentaje de aparición es superior al 0,5 %. De entre los picos identificados, la mayoría son de naturaleza monoterpénica (15 hidrocarburos y

9 compuestos oxigenados), en menor número de naturaleza sesquiterpénica (4 hidrocarburos y 2 alcoholes), identificándose también otros 6 minoritarios con función éster. Los constituyentes mayoritarios conocidos son *trans*-ocimeno y  $\alpha$ -pineno, representando en conjunto el 22,9% del total del aceite.

**Tabla 1.-** Composición del aceite esencial de partes aéreas de *Pistacia terebinthus* L.

Pico <sup>(1)</sup>	Componente	t <sub>R</sub> <sup>(2)</sup>	% <sup>(3)</sup>
1	Triciclono	9,59	0,1
2	$\alpha$ -Pineno	10,15	7,9
3	Canfeno	10,58	0,4
4	Sabineno	11,49	t
5	$\beta$ -Pineno	11,68	1,5
6	Mirceno	12,11	0,2
7	$\alpha$ -Felandreno	12,70	t
8	$\Delta$ -3-Careno	12,95	t

Tabla 1. Continuación

9	<i>p</i> -Cimeno	13,51	0,1
10	Limoneno + $\beta$ -Felandreno	13,73	0,7
11	<i>cis</i> -Ocimeno	14,06	1,1
12	<i>trans</i> -Ocimeno	14,78	15,0
13	$\gamma$ -Ter ineno	15,05	t
14	Terpinoleno	16,24	0,2
15	Desconocido	16,56	0,5
16	Linalol	16,66	0,2
17	2,3-Epoxi-2-metil-6-metilén-7-octeno	18,45	0,6
18	Borneol	19,56	0,2
19	<i>Perilla cetona</i>	19,83	0,1
20	<i>p</i> -Cimen-8-ol	20,31	0,1
21	$\alpha$ -Terpineol	20,61	0,5
22	Salicilato de metilo	20,73	t
23	Desconocido	21,26	0,5
24	Dihidrocarvona	21,88	t
25	2-Metilbutirato de <i>cis</i> -3-hexenilo	22,26	t
26	Isovalerianato de <i>cis</i> -3-hexenilo	22,40	t
27	Nerol	23,19	t
28	Desconocido	24,04	0,7
29	Anetol	25,73	t
30	$\alpha$ -Copaeno	28,40	0,1
31	Valerianato de bencilo	28,89	0,1
32	Difenil éter	29,22	0,1
33	$\beta$ -Cariofileno	30,16	0,2
34	$\alpha$ -Humuleno	31,46	0,1
35	Desconocido	32,29	0,6
36	$\delta$ -Cadineno	34,01	0,8
37	Desconocido	34,97	0,5
38	Desconocido	35,27	0,9
39	<i>trans</i> -Nerolidol	35,37	1,5
40	Desconocido	35,49	0,6
41	Desconocido	35,79	1,2
42	Desconocido	36,06	0,9
43	Desconocido	36,29	0,6
44	Desconocido	36,87	17,7
45	Desconocido	37,12	0,7
46	Desconocido	37,21	0,6
47	Desconocido	37,32	0,7
48	Desconocido	37,71	3,3
49	Desconocido	38,08	2,0
50	Desconocido	38,15	0,7
51	Desconocido	38,39	1,9
52	Desconocido	38,47	0,5
53	T-Muurolol	38,86	2,6
54	Desconocido	39,10	0,7
55	Desconocido	39,60	0,5
56	Desconocido	39,78	0,7
57	Desconocido	39,87	0,7
58	Desconocido	40,45	0,9
59	Desconocido	40,66	1,0
60	Desconocido	41,53	0,9
61	Desconocido	41,82	0,8
62	Benzoato de Bencilo	42,24	0,3

**Tabla 1.** Continuación

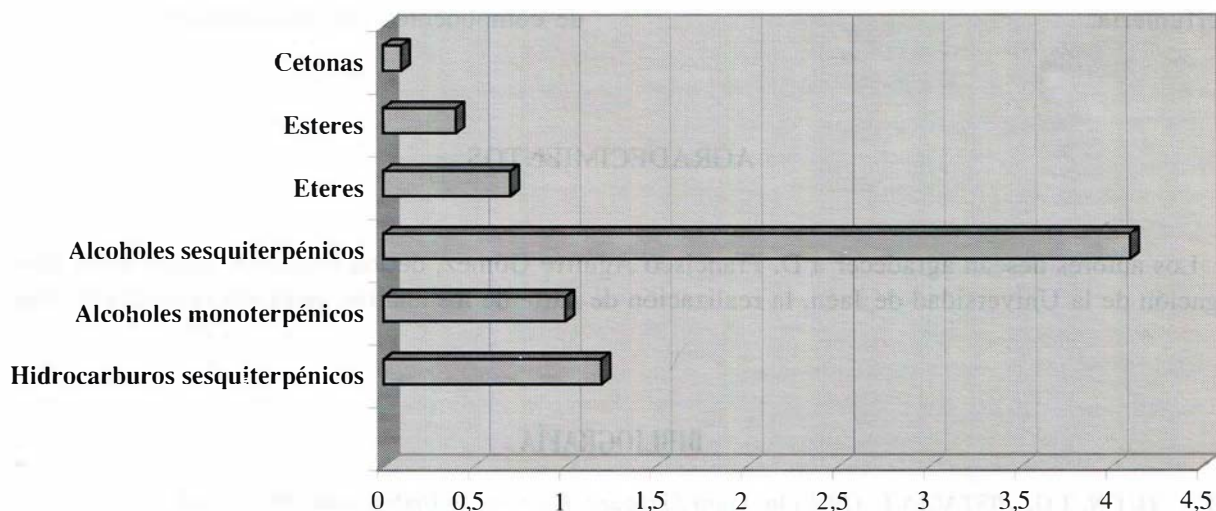
63	Desconocido	43,07	0,5
64	Desconocido	45,42	1,5
65	Desconocido	46,13	0,5
66	Desconocido	53,33	1,8

- (1) Orden de elución en una columna capilar tipo DB-5. Se incluyen los picos de aquellos componentes desconocidos cuya presencia en el aceite es superior al 0,5%.
- (2) Tiempo de retención, expresado en minutos.
- (3) Porcentaje de aparición de cada componente en el total del aceite. Una presencia inferior al 0,1% se indica con una t (traza).

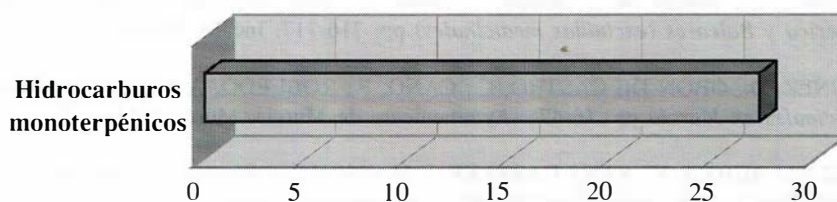
Si se analizan los componentes identificados en términos de porcentajes, en el global de la muestra de aceite (Figura 2), se deduce que hi-

drocarburos monoterpénicos (27,2 %) y alcoholes sesquiterpénicos (4,1 %) son los componentes predominantes.

%



%



**Figura 2.** Porcentajes de aparición, referidos al total de esencia de *P. terebinthus* L., de componentes identificados, clasificados por tipo de grupo funcional.

Además del estudio que se acaba de describir se han analizado esencias de otras muestras de *Pistacia terebinthus* recogidas en localizaciones y fechas distintas, observándose diferencias apreciables en los perfiles cromatográficos obtenidos; así por ejemplo, en alguna de ellas desaparecen casi por completo los picos de naturaleza desconocida que muestra la Figura 1 a tiempos

de retención superiores a 32 minutos, y también se aprecian diferencias en la zona de monoterpenos no oxigenados, con la aparición de picos nuevos y cambios en los porcentajes de los componentes mayoritarios. Ello parece indicar que la composición en volátiles de esta especie vegetal se ve fuertemente influenciada por su ecología y estado fenológico.

## CONCLUSIONES

El estudio realizado supone la primera contribución al conocimiento de la composición química del aceite esencial de *Pistacia terebinthus*, un arbusto de amplia distribución en nuestro país, al que se le ha prestado escasa atención desde un punto de vista químico, a pesar de su interés en medicina popular y potencialmente también en la industria de la perfumería.

A partir de los datos obtenidos en el análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas del aceite esencial, en el que se han identificado 36 componentes (34,7 % del total de esencia) de entre más de 70 picos presentes, se pone de manifiesto la necesidad de llevar a cabo un estudio más detallado que permita la determinación estructural de ese porcentaje importante de componentes aún desconocidos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a D. Francisco Aguirre Gómez, de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Jaén, la realización de parte de los análisis por cromatografía de gases.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) TUTIN, T.G., PISTACIA L. (1968) In: *Flora Europaea, Rosaceae to Umbelliferae*. Vol. 2, (eds. T.G. Tutin, V.H. Heywood, N.A. Burges, D.M. Moore, D.H. Valentine, S.M. Walters, D.A. Webb) p. 237. Cambridge University Press, Cambridge.
- (2) FONT QUER, P. (1962) *Plantas medicinales. El Dioscórides renovado* p. 442, Labor, Barcelona.
- (3) RIVERA NÚÑEZ, D., OBÓN DE CASTRO, C. (1991) *La guía Incafo de las plantas útiles y venenosas de la Península Ibérica y Baleares (excluidas medicinales)* pp. 716-717, Incafo, Madrid.
- (4) RIVERA NÚÑEZ, D., OBÓN DE CASTRO, C., CANO, F., ROBLEDO, A. (1994) *Introducción al mundo de las plantas medicinales en Murcia* pp. 46-47, Ayuntamiento de Murcia, Murcia.
- (5) FERRÁNDEZ PALACIO, J. V., SANZ CASALES, J. M. (1993) *Las plantas en la medicina popular de la comarca de Monzón (Huesca)* p. 306, Instituto de Estudios Altoaragoneses, Huesca.
- (6) FERNÁNDEZ OCAÑA, A.M., FERNANDEZ LOPEZ, C., ORTUÑO, I., MARTOS, A.I. (1996) Saber y utilización de plantas en la Provincia de Jaén. Campaña de 1993: *Boletín del Instituto de Estudios Giennenses* **161**:197-318.
- (7) MUKKO, D., DJOKOVIC, G. (1983) Contribution to a better understanding of *Pistacia* tannin materials. *Glas Hem Tehnol Bosne Hercegovine* **27-28**:109-113. [Chem Abstr (1984), **101**:3969n].

- (8) YAZICIOGLU, T. (1950) Composition of the fruits of Turkish Pistacia varieties and the properties of their seed oils. *Fette u Seifen* **52**:6-9.  
[*Chem abstr* (1950), **44**:6659i].
- (9) MARCOPOULOS, C.A. (1965) Seeds and seed oils of *Pistacia terebinthus* and *Pistacia lentiscus*. *J Am Oil Chemists' Soc* **42**:1-2.
- (10) AGAR, I.T., KASKA, N. , KAFKAS, S. (1995) Characterization of lipids in Pistacia species grown in Turkey. *Acta Hortic* **419**:417-422.
- (11) TABACIK-WLOTZKA, Ch., PISTRE, P. (1967) Isolation of polyisoprenols from the neutral extract of *Pistacia terebinthus*. II. *Phytochemistry* **6**:597-603.
- (12) TABACIK-WLOTZKA., Ch., IMBERT, J.L., PISTRE, P. (1967) *Pistacia lentiscus* and *Pistacia terebinthus*. Comparative study of the compounds extracted with petroleum ether. *C R Acad Sci, Paris, Ser D* **265**:708-710.  
[*Chem Abstr* (1968), **68**:19523y].
- (13) MONACO, P., CAPUTO, R., PALUMBO, G., MANGONI, L. (1973) Neutral triterpenes from the galls of *Pistacia terebinthus*. *Phytochemistry* **12**:939-942.
- (14) MONACO, P., CAPUTO, R., PALUMBO, G., MANGONI, L. (1974) Anacardiaceae. IV. Triterpene components of galls on the leaves of *Pistacia terebinthus*, produced by *Pemphigus semilunarius*. *Phytochemistry* **13**:1992-1993.
- (15) CAPUTO, R., MANGONI, L., MONACO, P., PALUMBO, G. (1975) Anacardiaceae. V. Triterpenes of galls of *Pistacia terebinthus*. Galls produced by *Pemphigus utricularius*. *Phytochemistry* **14**:809-811.