

VARIAÇÃO SAZONAL DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Myrcia salzmannii* Berg. (Myrtaceae)

Martins Dias de Cerqueira, Edson de Jesus Marques, Dirceu Martins, Nídia F. Roque e Frederico Guaré Cruz*

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador - BA, Brasil

Maria Lenise da Silva Guedes

Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador - BA, Brasil

Recebido em 19/8/08; aceito em 28/1/09; publicado na web em 3/7/09

SEASONAL VARIATION OF THE COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL FROM *Myrcia salzmannii* Berg. (Myrtaceae). This work report the seasonal variation of composition of the volatile oils from leaves and from flowers of *Myrcia salzmannii* harvested in the sand dunes of Salvador, Bahia, northeastern region of Brazil in the years 2001 and 2003. The oils were analyzed by GC-FID and GC-MS being identified 49 components. Nine essential oil samples of leaves collected on different months and years and one sample of flowers were analyzed. β -Caryophyllene and α -humulene were the only compounds present in all of the samples being the first the majority compound.

Keywords: *Myrcia salzmannii*; essential oil; terpenes.

INTRODUÇÃO

As plantas aromáticas têm sido utilizadas desde a Antigüidade como antissépticos e agentes anti-infecciosos, para dar aroma a perfumes e cosméticos e como flavorizantes em alimentos e bebidas. Suas propriedades biológicas estão diretamente relacionadas com a composição química, a qual pode ser afetada pelas variações ambiental, geográfica, sazonal e circadiana.

As espécies da família Myrtaceae são particularmente ricas em óleos essenciais. Essa família é constituída de 140 gêneros e aproximadamente 3000 espécies¹ com dois principais centros de desenvolvimento, a América tropical e a Austrália, embora ocorram em outras regiões no mundo.² O gênero *Myrcia* é um dos maiores da família com cerca de 300 espécies e muito bem representado em todo o território brasileiro. Espécies desse gênero têm sido utilizadas na medicina popular como adstringentes, diuréticos, contra o *Diabetes mellitus*, para estancar hemorragias e no tratamento de hipertensão e úlceras.³

Relativamente ao seu grande número, são poucas as publicações acerca da química das espécies do gênero *Myrcia*. Em *M. citrifolia*, foi relatada a ocorrência de eucaliptina, uma flavona C-metilada.⁴ O extrato metanólico de *M. multiflora* mostrou potente atividade inibitória da aldose redutase,^{5,6} uma enzima que está relacionada com algumas complicações do *Diabetes mellitus*.^{7,8} O fracionamento desse extrato levou ao isolamento de flavanonas glicosiladas (myrciacitrinas I e II) e acetofenonas glicosiladas (myrciafenonas A e B). Os óleos essenciais de 17 espécies do gênero já foram estudados e ficou demonstrado que os sesquiterpenos foram predominantes em todos eles exceto em *M. myrtifolia*,⁹ em que houve uma larga predominância de monoterpenos e *M. acuminatissima* e *M. bombycina*, nos quais o conteúdo de monoterpenos foi apenas ligeiramente maior que o de sesquiterpenos.¹⁰⁻¹²

Neste trabalho descrevemos a variação na composição química dos óleos essenciais extraídos das folhas de *M. salzmannii* coletadas em diferentes meses dos anos de 2001 e 2003. Adicionalmente, relatamos a composição química do óleo essencial extraído das flores coletadas em fevereiro de 2003.

PARTE EXPERIMENTAL

Material vegetal

As coletas foram realizadas em diferentes meses dos anos de 2001 e 2003 em dois espécimes de *M. salzmannii* presentes no Parque Metropolitano da Lagoa do Abaeté, Salvador, BA. As flores foram coletadas de um dos espécimes no mês de fevereiro de 2003. As folhas e flores depois de coletadas foram cuidadosamente separadas e acondicionadas sob refrigeração (-20°C) até a extração. Uma exsicata está depositada no Herbário Alexandra Leal Costa, no Instituto de Biologia da Universidade Federal da Bahia (UFBA), sob o número ALCB - 04761.

Análise dos óleos essenciais

Os óleos essenciais foram obtidos por hidrodestilação com uma aparelhagem tipo Clevenger adaptada, por um período de ebulição de 3 h. As análises por cromatografia a gás foram feitas em um cromatógrafo HP 5890, equipado com uma coluna capilar DB-5 (30 m x 0,25 mm e filme de 0,25 μm de espessura) e detector de ionização de chama. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio com fluxo de 1 mL/min. A temperatura de trabalho do detector foi de 300°C , sendo a mistura de gases de queima constituída de hidrogênio, com fluxo de 30 mL/min, nitrogênio, com fluxo de 30 mL/min e ar sintético, com fluxo de 300 mL/min. A temperatura do injetor foi mantida em 220°C durante toda a análise. A temperatura do forno foi programada para iniciar com 60°C e aumentar a uma taxa de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 240°C e manter-se por 10 min nesta temperatura. Os cromatogramas de íons totais e os espectros de massas das substâncias contidas nos óleos essenciais foram obtidos utilizando-se um cromatógrafo a gás HP 6890 equipado com uma coluna capilar HP-5MS (30 m x 0,25 mm e filme de 0,25 μm de espessura), interfaciado com um detector seletivo de massas HP 5973 operando com energia de ionização de 70 eV. O gás de arraste utilizado foi o hélio, com uma vazão de 1 mL/min, o volume de injeção foi de 1 μL de solução do óleo em diclorometano com uma taxa de divisor de fluxo de 1:100. A programação de temperatura do forno foi a mesma utilizada nas análises por CG-DIC, sendo a temperatura do injetor mantida 200°C .

*e-mail: fguare@ufba.br

As substâncias foram identificadas por comparação dos seus espectros de massas com os espectros da base de dados NIST 98 (*NIST Mass Spectral Library*, 1998) e os registrados na literatura^{13,14} e por comparação de seus índices de retenção, obtidos a partir do algoritmo de Kovats modificado^{15,16} utilizando como padrões uma série homóloga de hidrocarbonetos lineares de C₉H₂₀ (nonano) a C₂₆H₅₄ (hexacosano), com os índices de retenção registrados na literatura.^{13,14}

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A região de Salvador, BA, pode ser caracterizada, basicamente, por duas estações climáticas: o “verão”, com temperaturas variando entre 26 e 34 °C, no qual ocorrem apenas chuvas ocasionais não prolongadas com início em meados de setembro estendendo-se até o final de fevereiro, e o “inverno”, com temperaturas variando entre 20 e 28 °C, com longos e frequentes períodos chuvosos, iniciando-se em março e estendendo-se, às vezes, até setembro.

Para verificar a influência do clima na composição do óleo essencial (OE) de *M. salzmannii* foram realizadas análises do OE das folhas coletadas no final de fevereiro de 2001, final do “verão” e do OE das folhas coletadas no início de outubro de 2001, final do “inverno”. As composições dos dois óleos foram qualitativa e quantitativamente diferentes (Tabela 1). No OE de fevereiro de 2001 foram detectados 15 componentes, dos quais 13 foram identificados, já no OE de outubro de 2001 foram detectados 9 componentes e foram identificados 6. Nos dois casos o principal constituinte foi o β-cariofileno que em fevereiro de 2001 estava presente na concentração de 41,5% e em outubro de 2001 na concentração de 24,1%. Onze dos 15 compostos detectados em fevereiro de 2001 não estavam presentes no OE de outubro do mesmo ano. Dentre eles destacam-se o eucaliptol, o germacreno D, o α-cadineno, o selina-3,7(11)-dieno, o α-calacoreno, o álcool cariofilênico e o óxido de cariofileno, todos com concentrações maiores do que 2%. No OE de outubro de 2001, três dos seis componentes identificados, o α-pineno, o terpineol e o α-copaeno não estavam presentes no OE de fevereiro. Deve-se ainda destacar que o α-humuleno, o segundo maior componente do OE de outubro com 10,8%, estava presente com apenas 3,8% no OE de fevereiro. Nas duas amostras de óleo os sesquiterpenos foram largamente predominantes, porém, no OE de fevereiro de 2001 a quantidade de sesquiterpenos foi muito maior do que no OE de outubro de 2001.

Estes resultados sugeriram que a diferença na composição dos OE poderia ser atribuída às variações climáticas próprias das duas estações. Para verificar essa hipótese foram realizadas análises com amostras coletadas bimestralmente a partir de fevereiro até dezembro de 2003 (Tabela 1).

A comparação da composição dos OE de fevereiro e outubro de 2001 com os de fevereiro e outubro de 2003, respectivamente, mostra que os OE são qualitativa e quantitativamente diferentes. Oito componentes, com mais de 2%, presentes em fevereiro de 2001 não estavam presentes em fevereiro de 2003 e seis componentes presentes nesta amostra de óleo não estavam presentes em fevereiro de 2001. Já as composições dos OE de outubro foram, aproximadamente, semelhantes.

De maneira geral pôde-se verificar que existe uma tendência de o α-pineno se apresentar em maiores concentrações de abril a dezembro, estando ausente em fevereiro. O β-cariofileno foi sempre o componente em maior concentração apresentando concentração máxima em fevereiro de 2001 e mínima em abril de 2003. Outro componente marcante nos OE foi o α-humuleno. Excetuando-se os meses de fevereiro de 2001 e abril de 2003 sua concentração foi relativamente alta e entre 10,3 e 13,2% (Figura 1). Em geral, as espécies do gênero *Myrcia*, na Lagoa do Abaeté, florescem de

outubro a dezembro e as flores permanecem por dois ou três dias. Anormalmente, nós encontramos um espécime florido em fevereiro de 2003. No OE das flores foram detectados vinte e oito componentes (Tabela 1) dos quais vinte foram identificados. Cinco componentes destacaram-se pela sua maior concentração: o β-cariofileno, o mais abundante deles com (13,8%), o α-humuleno (10,9%) e três outros não identificados com índices de retenção de 1582 (10,0%), 1586 (12,6%) e 1602 (7,1%).

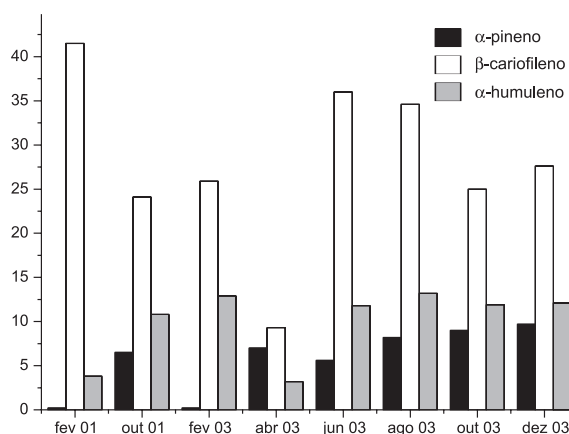


Figura 1. Variação percentual dos principais componentes do óleo essencial obtido das folhas de *Myrcia salzmannii* em diferentes coletas

Pelo fato da espécie *M. salzmannii* apresentar-se como pequenos arbustos no local de coleta, a quantidade de material (folhas e flores) coletada foi sempre pequena, ao redor de 100 g. Com isso, não foram obtidas quantidades de OE suficientes para se avaliar o rendimento com os métodos disponíveis.

CONCLUSÃO

Foram identificados 49 compostos sendo o β-cariofileno o componente majoritário em todas as amostras (Tabela 1). Em relação à concentração dos componentes majoritários, excetuando-se o OE de fevereiro de 2001 e o OE das flores, a concentração do β-cariofileno foi sempre de duas a três vezes a concentração do α-humuleno. Houve uma predominância de sesquiterpenos em todas as amostras, o que está de acordo com os resultados obtidos anteriormente para a maioria das espécies de *Myrcia*.¹⁰⁻¹² Um exame da Tabela 1 indica que houve variações qualitativas e quantitativas na composição do óleo essencial ao longo dos meses de 2003. No entanto, quando se consideram as médias das concentrações de abril, junho e agosto, meses de “inverno”, e as médias de outubro, dezembro e fevereiro, meses de “verão”, do ano de 2003, observam-se valores próximos de concentração para os três componentes principais identificados: α-pineno, 6,9 e 6,2%, cariofileno, 26,3 e 26,1%, α-humuleno, 9,4 e 12,3%, respectivamente. Porém, outros componentes como os não identificados (NI) de maior concentração: NI com IK de 1582, NI com IK de 1586 e NI com IK de 1602 tiveram a média de suas concentrações nos meses de verão aproximadamente o dobro da média de suas concentrações no inverno. É possível, portanto, inferir que o regime de chuvas pode influir na concentração de alguns componentes e não na de outros. No entanto, as variações observadas nos resultados obtidos para cada amostra são indicativos de que uma rede complexa de fatores e/ou condições ambientais, tais como temperatura, umidade, duração e intensidade das irradiações solares, interações com polinizadores e predadores,¹⁷⁻¹⁹ estão influenciando a composição do óleo e não apenas do regime de chuvas.

Tabela 1. Composição química dos óleos voláteis obtidos das folhas de *M. salzmannii*

| Substância | IK | fev/2001 | out/2001 | fev/2003 | abr/2003 | jun/2003 | ago/2003 | out/2003 | dez/2003 | Flores – fev/2003 |
|---------------------------------------|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------------|
| E-2-hexenal | 854 | - | - | - | 3,4 | - | T | 1,5 | - | - |
| α -pineno | 931 | - | 6,5 | T | 7,0 | 5,6 | 8,2 | 9,0 | 9,7 | 0,3 |
| β -pineno | 976 | - | - | T | 0,9 | - | T | - | - | - |
| β -myrceno | 989 | - | - | T | - | - | - | - | - | - |
| limoneno | 1027 | 1,5 | - | T | 0,4 | - | 0,4 | - | - | - |
| eucaliptol | 1031 | 6,7 | - | - | 0,4 | - | 0,4 | - | 0,3 | - |
| terpinoleno | 1087 | - | - | - | 0,1 | - | - | - | - | T |
| linalool | 1099 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| nonanal | 1103 | - | - | - | 0,5 | - | - | - | - | - |
| <i>trans</i> -pinocarveol | 1138 | 1,2 | - | - | 0,6 | - | - | - | 0,5 | - |
| pinocarvona | 1160 | - | - | - | - | 0,8 | - | - | - | - |
| terpinen-4-ol | 1175 | - | - | - | 0,4 | - | - | - | - | - |
| α -terpineol | 1188 | - | 1,9 | T | 0,4 | - | T | - | 0,8 | - |
| salicilato de metila | 1192 | - | - | - | - | - | 1,5 | - | - | - |
| myrtanal | 1194 | - | - | - | T | - | - | - | - | - |
| α -cubebeno | 1347 | - | - | - | 0,3 | 1,2 | 0,9 | - | - | - |
| ciclosativeno | 1364 | - | - | - | 0,3 | - | - | - | - | - |
| α -ylangeno | 1375 | - | 1,0 | 0,9 | 2,6 | - | - | - | - | 1,5 |
| β -bourboneno | 1382 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,5 |
| β -elemeno | 1389 | - | - | - | 0,5 | - | - | - | - | 0,4 |
| β -cariofileno | 1417 | 41,5 | 24,1 | 25,9 | 9,3 | 36,0 | 34,6 | 25,0 | 27,6 | 13,8 |
| γ -elemeno | 1437 | - | - | 0,5 | - | 0,4 | 0,3 | - | 0,7 | - |
| aromadendreno | 1439 | - | - | 0,4 | - | - | - | - | - | T |
| α -humuleno | 1452 | 3,8 | 10,8 | 12,9 | 3,2 | 11,8 | 13,2 | 11,9 | 12,1 | 10,9 |
| <i>trans</i> -cadina-1(6),4-dieno | 1472 | - | - | 1,3 | 1,0 | 2,5 | 0,4 | - | - | 1,1 |
| γ -gurjuneno | 1474 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,4 |
| γ -muuroleño | 1477 | - | - | 3,5 | 0,7 | 2,2 | 1,8 | 1,4 | 1,5 | 4,1 |
| germacreno D | 1480 | 2,7 | - | 0,6 | 0,5 | 0,6 | 0,5 | - | 0,6 | - |
| <i>trans</i> -muuroleña-1(14),5-dieno | 1487 | - | - | - | - | - | 0,8 | - | - | - |
| β -selineno | 1492 | 2,0 | 1,2 | - | - | - | - | - | - | - |
| viridifloreño | 1495 | - | - | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | - | - | - |
| α -muuroleño | 1496 | - | - | T | - | - | - | - | - | 0,3 |
| γ -cadineno | 1509 | - | - | - | - | - | 1,1 | - | - | - |
| N.I. (M.W. = 204) | 1520 | - | - | 0,3 | 3,8 | 0,5 | 0,8 | - | - | 0,9 |

Tabela 1. Continuação

| Substância | IK | fev/2001 | out/2001 | fev/2003 | abr/2003 | jun/2003 | ago/2003 | out/2003 | dez/2003 | Flores – fev/2003 |
|-------------------------------------|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------------|
| δ -cadineno | 1523 | - | - | 2,7 | 3,9 | 4,1 | 1,7 | 1,6 | - | 3,4 |
| <i>trans</i> -cadinina-1(2),4-dieno | 1528 | - | - | - | - | - | 1,8 | - | - | - |
| <i>trans</i> -calameneno | 1530 | 2,0 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| α -cadineno | 1535 | 2,4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| selina-3,7(11)-dieno | 1542 | 3,2 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| α -calacoreno | 1544 | 3,8 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| álcool cariofilênico | 1571 | 2,1 | - | - | - | - | - | - | 0,4 | - |
| N.I. (M.W. = 222) | 1582 | - | 5,0 | 11,7 | 2,4 | 1,2 | 5,6 | 9,4 | 1,9 | 10,0 |
| N.I. (M.W. = 220) | 1586 | - | - | 14,2 | 4,4 | 5,4 | 1,8 | 2,5 | 4,3 | 12,6 |
| óxido de cariofileno | 1587 | 9,2 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <i>cis</i> - β -elemona | 1592 | - | - | - | - | - | - | - | - | 6,2 |
| N.I. (M.W. = 222) | 1602 | - | 5,2 | 10,0 | 2,9 | 2,6 | 3,4 | 5,5 | 3,3 | 7,1 |
| 1,2-epóxido de humuleno | 1607 | - | - | - | - | - | - | - | - | 3,0 |
| N.I. (M.W. = 220) | 1623 | 1,6 | - | - | 1,2 | 0,9 | 1,0 | 1,2 | 0,5 | 1,9 |
| N.I. (M.W. = 220) | 1626 | 1,4 | 2,6 | - | 2,5 | 1,6 | 1,2 | 2,0 | 1,7 | 3,0 |
| cariofla-4(14),8(15)-dien-5-ol | 1634 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,1 |
| <i>epi</i> - α -muurolool | 1640 | - | - | 4,3 | - | - | - | - | - | 3,2 |
| α -muurolool | 1643 | - | - | 1,3 | - | - | - | - | - | 1,5 |
| α -cadinol | 1652 | - | - | 4,5 | - | - | - | - | - | 3,7 |
| 14-OH-9 <i>epi</i> -E-cariofileno | 1668 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,4 |
| cadaleno | 1670 | - | - | - | 0,9 | - | - | - | - | - |
| N.I. (M.W. = 220) | 1678 | - | - | - | 9,0 | - | - | - | 1,0 | 0,8 |
| N.I. (M.W. = 220) | 1707 | - | - | - | 0,6 | - | - | - | 0,3 | 0,7 |
| N.I. (M.W. = 220) | 1734 | - | - | - | 4,0 | - | - | - | 0,3 | - |
| Compostos não terpênicos | | - | - | - | 3,9 | - | 1,5 | 1,5 | - | - |
| Monoterpenos hidrocarbonetos | | 1,5 | 6,5 | T | 8,4 | 5,6 | 8,6 | 9,0 | 9,7 | 0,3 |
| Monoterpenos oxigenados | | 7,9 | 1,9 | T | 2,3 | 0,8 | 0,4 | - | 1,6 | - |
| Sesquiterpenos hidrocarbonetos | | 61,4 | 37,1 | 49,2 | 23,6 | 59,1 | 57,4 | 39,9 | 42,5 | 36,4 |
| Sesquiterpenos oxigenados | | 11,3 | - | 10,1 | - | - | - | - | 0,4 | 20,1 |
| N.I. = Não Identificado | | 3,0 | 13,3 | 36,2 | 30,8 | 12,5 | 13,8 | 20,6 | 13,3 | 38,6 |
| Total | | 85,1 | 58,8 | 95,5 | 69,0 | 78,0 | 81,7 | 71,0 | 67,5 | 95,4 |

T = traços

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES, FINEP e FAPESB pelos auxílios e bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

1. Ribeiro, J. E. L. da S.; Hopkins, M. J. G.; Vicentini, A.; Sothers, C. A.; Costa, M. A. Da S.; de Brito, J. M.; de Souza, M. A. D.; Martins, L. H. P.; Lohmann, L. G.; Assunção, P. A. C. L.; Pereira, E. da C.; da Silva, C. F.; Mesquita, M. R.; Procópio, L. C.; *Flora da Reserva Ducke – Guia de Identificação das plantas vasculares de uma floresta de terra firme na Amazônia Central*, INPA: Manaus, 1999.
2. Joly, A. B.; *Introdução à taxonomia vegetal*, CEN: São Paulo, 1979.
3. Russo, E. M. K.; Reichelt, A. A. J.; Desa, J. R.; Furlanetto, R. P.; Moises, R. C. S.; Kasamatsu, T. S.; Chacra, A. R.; *Braz. J. Med. Biol. Res.* **1990**, *23*, 11.
4. Gottlieb, O. R.; da Silva, M. L.; Maia, J. G. S.; *Phytochemistry* **1972**, *11*, 1185.
5. Yoshikawa, M.; Shimada, H.; Nishida, N.; Li, Y.; Toguchida, I.; Yamahara, J.; Matsuda, H.; *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *46*, 113.
6. Matsuda, H.; Nishida, N.; Yoshikawa, M.; *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, *50*, 429.
7. Srivastava, S. K.; Ramana, K. V.; Chandra, D.; Srivastava, S.; Bhatnagar, A.; *Chem. Biol. Interact.* **2003**, *143*, 333.
8. Robison, W. G.; Lavert, N. M.; Lou, M. F.; *Progress in Retinal and Eye Research* **1995**, *14*, 593.
9. De Cerqueira, M. D.; Souza-Neta, L. C.; Passos, M. G. V. M.; Lima, E. O.; Roque, N. F.; Martins, D.; Guedes, M. L. S.; Cruz, F. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 998.
10. Henriques, A. T.; Sobral, M.; Bridi, R.; Vérin, P.; Menut, C.; Lamaty, G.; Bessièrre, J. M.; *J. Essent. Oil Res.* **1997**, *9*, 13.
11. Zoghbi, M. D.; Andrade, E. H. A.; da Silva, M. H. L.; Carreira, L. M. M.; Maia, J. G. S.; *Flavour Frag. J.* **2003**, *18*, 421.
12. Limberger, R. P.; Sobral, M.; Henriques, A. T.; Menut, C.; Bressièrre, J. M.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 916.
13. Adams, R. P.; *Identification of Essencial Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy*, Allured Publishing Corp: Carol Stream, IL, USA, 2001.
14. Joulain, D.; Köning, W. A.; *The atlas of spectral data of sesquiterpene hydrocarbons*, E. B. – Verlag: Hamburg, 1998.
15. Kovats, E.; *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 1915.
16. Van den Dool, H.; Kratz, P. D.; *J. Chromatogr.* **1963**, *11*, 463.
17. Sangwan, N. S.; Farooqi, A. H. A.; Shabih, F.; Sangwan, R. S.; *Plant Growth Regulation* **2001**, *34*, 3.
18. Lopes, N. P.; Kato, M. J.; Andrade, E. H. A.; Maia, J. G. S.; Yoshida, M.; *Phytochemistry* **1997**, *46*, 689.
19. Carvalho Filho, J. L. S.; Blank, A. F.; Alves, P. B.; Ehlert, P. A. D.; Melo, A. S.; Sócrates C. H. Cavalcanti, S. C. H.; Arrigoni-Blank, M. F.; Silva-Mann, R.; *Rev. Bras. Farmacog.* **2006**, *16*, 24.