

## CONSTITUENTES QUÍMICOS VOLÁTEIS DAS FOLHAS E GALHOS DE *Zanthoxylum syncarpum* Tull.

Mariano George Sousa Vieira, João Vito Barroso de Freitas, Manoel Nelson de Lima Neto e Nilce Viana Gramosa\*

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, CP 6021, 60455-760 Fortaleza - CE, Brasil

Edson Paula Nunes

Departamento de Biologia, Universidade Federal do Ceará, CP 6021, 60455-760 Fortaleza - CE, Brasil

Recebido em 5/5/08; aceito em 22/8/08; publicado na web em 26/1/09

VOLATILE CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE LEAVES AND TWIGS FROM *Zanthoxylum syncarpum* Tull. The essential oils of the leaves and twigs from *Zanthoxylum syncarpum* Tull. were examined by GC/MS and GC-FID. Variation in the oil composition relative to the harvesting time was also described. The major components in the leaves oils were limonene (23.1-47.3%) and myrcene (4.8-10.8%). In the oils of twigs, the main components were ar-curcumene (12.8-18.1%), *E*- $\beta$ -farnesene (9.1-9.7%) and  $\beta$ -caryophyllene (9.2-9.3%). This paper describes for the first time the composition of the essential oil of the twigs from *Z. syncarpum*.

Keywords: *Zanthoxylum syncarpum*; essential oil composition; Rutaceae.

### INTRODUÇÃO

O gênero *Zanthoxylum* (Rutaceae) compreende cerca de 200 espécies de árvores, arbustos e lianas com distribuição principalmente pantropical.<sup>1</sup> Este gênero tem sido objeto de estudo devido principalmente às suas propriedades febrífugas,<sup>1-3</sup> sudoríferas<sup>3,4</sup> e diuréticas.<sup>3,5</sup> Os constituintes majoritários encontrados mais frequentemente nos óleos essenciais de espécies de *Zanthoxylum* descritos na literatura são limoneno,<sup>6-11</sup> germacreno D,<sup>2,12-14</sup>  $\alpha$ -pineno<sup>14-17</sup> e  $\beta$ -cariofileno.<sup>14,18</sup> O limoneno foi encontrado em teores significativos nos óleos das sementes de *Z. armatum*,<sup>12</sup> dos frutos de *Z. piperitum*,<sup>6,9</sup> *Z. limolella*<sup>8</sup> e *Z. simulans*<sup>10</sup> e do pericarpo de *Z. schinifolium*.<sup>7</sup> Das atividades descritas para óleos essenciais de *Zanthoxylum* destacam-se: repelente contra o mosquito *Aedes aegypti* para *Z. limonella*<sup>19</sup> e contra insetos para *Z. bungenum*<sup>20</sup> e *Z. piperitum*,<sup>21</sup> bem como, as atividades larvicida,<sup>8</sup> inseticida,<sup>22,23</sup> antimalárica,<sup>24</sup> anti-helmíntica,<sup>25</sup> ictiotóxica<sup>26</sup> e antimicrobiana.<sup>4,27</sup>

No Brasil são descritas 25 espécies de *Zanthoxylum*,<sup>28</sup> dentre estas, a espécie *Z. syncarpum* Tull. conhecida popularmente por limãozinho,<sup>3</sup> distribuída na região Nordeste, especialmente nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco.<sup>29</sup> Relatos anteriores referentes aos óleos essenciais desta espécie descrevem os sesquiterpenos  $\beta$ -elemeno, germacreno D e  $\beta$ -cariofileno como constituintes majoritários no óleo das folhas, enquanto que no óleo das raízes foram identificados: guai-6(7)-en-11-ol, *trans*- $\beta$ -guaieno, patchouli álcool e guai-7(11)-en-10-ol.<sup>3,30</sup>

O presente trabalho descreve a avaliação dos componentes dos óleos essenciais das folhas e galhos de *Z. syncarpum*, coletados em duas épocas do ano.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

As folhas de *Z. syncarpum* coletadas em fevereiro e em julho de 2007 forneceram óleos essenciais com rendimentos de 0,07% (OEF1) e 0,1% (OEF2), respectivamente. Foram identificados 25 componentes nestes óleos: 2 álcoois alifáticos, 8 hidrocarbonetos monoterpênicos, 2 monoterpênicos oxigenados, 7 hidrocarbonetos sesquiterpênicos e 6 sesquiterpenos oxigenados. Algumas diferenças

foram encontradas nas composições dos óleos OEF1 e OEF2 em função do período da coleta. Os álcoois alifáticos foram observados em pequenos teores no óleo de julho (2,2%) e ausentes no óleo de fevereiro, enquanto que houve um decréscimo considerável no teor de monoterpênicos do óleo coletado em fevereiro (85,6%) para o coletado em julho (54,5%). O teor dos componentes majoritários de OEF1, limoneno (47,3%),  $\alpha$ -felandreno (14,2%) e mirceno (10,8%), diminuiu consideravelmente no óleo OEF2 para 23,1%, ausente e 4,8%, respectivamente. Já a composição sesquiterpênica de OEF1 teve os teores de  $\beta$ -elemeno (2,5%) e espatulenol (ausente) aumentados para 12,6 e 11,4%, respectivamente, em OEF2.

Os galhos coletados em fevereiro e em julho de 2007 forneceram óleos essenciais amarelados com rendimentos bastante semelhantes, compreendendo 0,006% para OEG1 e 0,005% para OEG2, respectivamente. Estes óleos não mostraram variações significativas no rendimento e na sua composição em função da época da coleta e, ainda, mostraram ser ricos em sesquiterpenos, diferentemente dos óleos das folhas, ricos em monoterpênicos. Dois álcoois alifáticos correspondendo a 2,5% do total foram identificados somente no óleo coletado em julho, semelhante ao observado para o óleo das folhas. Houve uma pequena variação no teor de sesquiterpenos do óleo obtido em fevereiro (90,2%) com relação ao obtido em julho (84,3%). O constituinte majoritário identificado foi o ar-curcumeno com teores de 12,8 e 18,1% para OEG1 e OEG2, respectivamente. O germacreno D foi identificado com teor de 9,1% em OEG1 e não foi identificado em OEG2.

A constituição química dos óleos das folhas OEF1 e OEF2 é coerente com os dados descritos na literatura para óleos essenciais de *Zanthoxylum*, já que o limoneno é constituinte majoritário em vários óleos deste gênero.<sup>6-11</sup> De acordo com Petrakis *et al.*,<sup>31</sup> o limoneno funciona como sinalizador fundamental na interação entre plantas e insetos. Não foram encontrados registros na literatura da presença do ar-curcumeno como constituinte principal.

A variação quantitativa e qualitativa da composição dos óleos das folhas e galhos de *Z. syncarpum* em estudo pode estar relacionada com uma série de fatores que influenciam sua composição, tais como, fatores ecológicos, estágio de desenvolvimento da planta, sua fisiologia, a idade das folhas, dentre outros.<sup>32-34</sup> O fator geográfico não pode ser considerado, já que os óleos estudados foram obtidos do mesmo exemplar da espécie.

\*e-mail: nilce@dqi.ufc.br

**Tabela 1.** Composição dos óleos essenciais das folhas e galhos de *Z. syncarpum*

Componentes <sup>a</sup>	IK-1 <sup>b</sup>	IK-2 <sup>c</sup>	OEF1	OEF2	OEG1	OEG2
<i>Álcoois alifáticos</i>			-	2,2	-	2,5
Z-3-hexenol	867	859	-	1,2	-	-
E-2-hexen-1-ol	869	ND	-	-	-	1,3
n-hexanol	877	871	-	1,0	-	1,2
<i>Monoterpenos</i>			85,6	54,5	4,8	6,8
α-tujeno	917	930	0,7	-	-	-
α-pineno	934	939	1,4	1,9	-	-
sabineno	970	975	1,5	1,5	-	-
mirceno	988	991	10,8	4,8	-	1,0
α-felandreno	1000	1003	14,2	-	-	-
p-cimeno	1021	1025	0,8	10,1	-	-
limoneno	1023	1029	47,3	23,1	-	-
β-felandreno	1026	1030	-	-	2,0	2,3
trans-β-ocimeno	1044	1050	6,9	-	-	0,7
linalool	1098	1097	2,0	6,7	2,8	2,8
criptona	1183	1186	-	6,4	-	-
<i>Sesquiterpenos</i>			12,6	41,6	93,7	88,0
α-copaeno	1379	1377	-	7,0	5,4	3,9
β-bourboneno	1387	1388	-	1,2	-	-
α-duprezianeno	1395	1389	-	-	3,5	3,0
β-elemeno	1398	1391	2,5	12,6	5,4	3,2
α-cis-bergamoteno	1420	1413	-	-	4,9	4,8
β-cariofileno	1425	1419	0,9	-	9,3	9,2
β-duprezianeno	1435	1423	-	-	-	0,7
α-trans-bergamoteno	1440	1435	-	-	6,9	6,6
E-β-farneseno	1460	1457	-	-	9,7	9,1
sesquisabineno	1463	1460	-	-	-	1,1
ar-curcumeno	1482	1481	-	-	12,8	18,1
germacreno D	1483	1485	5,4	-	9,1	-
epi-cubebol	1494	1494	-	1,7	-	-
biciclogermacreno	1500	1500	1,6	-	3,6	1,2
cubebol	1515	1515	0,7	-	-	-
β-curcumeno	1516	1516	-	-	2,1	2,3
δ-cadineno	1523	1523	0,8	-	9,9	7,6
hidrato de cis-sesquisabineno	1548	1544	-	-	-	1,4
E-nerolidol	1566	1563	-	-	1,2	1,2
espatulenol	1571	1578	-	11,4	3,9	2,4
óxido de cariofileno	1576	1583	-	4,3	3,2	4,4
globulol	1585	1585	-	-	-	1,5
viridiflorol	1592	1593	0,7	1,9	1,5	-
1-epi-cubenol	1614	1629	-	-	-	1,9
cubenol	1627	1647	-	-	-	1,5
α-cadinol	1636	1654	-	1,5	1,3	0,8
β-bisabolol	1647	1675	-	-	-	2,1
<i>Total</i>	-	-	98,2	98,3	98,5	97,3

<sup>a</sup>Componentes listados de acordo com a ordem de eluição em coluna OV-5. <sup>b</sup>Índices de Kovat corrigidos. <sup>c</sup>Índices de Kovat da literatura<sup>35</sup>. ND = Não descrito.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Material vegetal

As folhas e galhos de *Z. syncarpum* foram coletadas de um exemplar desta espécie localizado (coordenadas 03°42'45,4" S e 38°38'30,6" W) no Parque Botânico do Ceará em Caucaia, CE. Foram realizadas coletas das folhas e dos galhos em fevereiro e julho de 2007. O espécime estudado foi identificado pelo Prof. E. P. Nunes, Depto. de Biologia, Universidade Federal do Ceará (UFC) e a exsiccata depositada no Herbário Prisco Bezerra-UFC sob número 39.817.

### Obtenção dos óleos essenciais

As folhas e os galhos frescos foram moídos e submetidos ao processo de hidrodestilação utilizando um aparelho tipo Clevenger durante 3 h. Os óleos essenciais obtidos foram acondicionados em frascos de vidro e mantidos sob refrigeração a -3 °C até serem analisados. Os óleos obtidos das folhas foram denominados OEF1 e OEF2, referentes às coletas em fevereiro e julho, respectivamente, assim como os óleos dos galhos, denominados OEG1 e OEG2.

### Instrumentação e procedimentos experimentais

#### *Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM)*

A análise qualitativa do óleo essencial foi realizada utilizando um cromatógrafo gasoso Shimadzu QP5050 equipado com coluna capilar de sílica fundida OV-5 (30 m; 0,25 mm; 0,25 µm) acoplado a espectrômetro de massa. O espectro de massa foi obtido com a voltagem de ionização de 70 eV (temperatura da fonte 250 °C). A rampa de temperatura foi programada de 40-180 °C a 4° C/min e de 180-280 °C a 20 °C/min e mantido um isoterma por 7 min. O gás de arraste utilizado foi o hélio com um fluxo de 1,0 mL/min.

#### *Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC)*

A análise quantitativa foi realizada em cromatógrafo gasoso FID Trace GC Ultra (Thermo Electron Corporation), equipado com uma coluna capilar OV-5 (30 m; 0,25 mm; 0,25 µm), operando sob as mesmas condições descritas para o CG-EM, e um detector de ionização de chama. Os dados quantitativos foram obtidos das percentagens das áreas do cromatograma do CG-DIC sem o uso de fatores de correção.

### Identificação dos constituintes químicos dos óleos essenciais

Os constituintes foram identificados por comparação de seus espectros de massa com aqueles do banco de dados WILEY229 e confirmados por seus índices de Kovat, que foram calculados em relação aos tempos de retenção de uma série homóloga de n-alcenos.<sup>35</sup>

### AGRADECIMENTOS

À FUNCAP/CNPq/PPP, CNPq, FINEP, PRONEX, PADCT e CAPES pelo apoio financeiro e pelas bolsas concedidas.

### REFERÊNCIAS

- Rout, P. K.; Naik, S. N.; Rao, Y. R.; Jadeja, G.; Maheshwari, R. C.; *J. Supercrit. Fluids* **1990**, *42*, 334.
- Moura, N. F.; Strapazzon, J. O.; Loro, F.; *J. Essent. Oil Res.* **2006**, *18*, 4.
- Morais, S. M.; Facundo, V. A.; Braz-Filho, R.; *J. Essent. Oil Res.* **2002**, *14*, 274.
- Setzer, W. N.; Schmidt, J. M.; Eiter, L. C.; Haber, W. A.; *J. Essent. Oil Res.* **2005**, *17*, 333.
- Ngane, A. N.; Biyiti L.; Zollo, P. H. A.; Bouchet, P.; *J. Ethnopharmacol.* **2000**, *70*, 335.
- Choochote, W.; Chaithong, U.; Kamsuk, K.; Jitpakdi, A.; Tippawangkosol, P.; Tuetun, B.; Champakaew, D.; Pitasawat, B.; *Fitoterapia* **2007**, *78*, 359.
- Iseli, V.; Potterat, O.; Hagmann, L.; Egli, J.; Hamburger, M.; *Pharmazie* **2007**, *62*, 396.
- Pitasawat, B.; Champakew, D.; Choochote, W.; Jitpakdi, A.; Chaithong, U.; Kanjanapothi, D.; Rattanachanpichai, E.; Tippawangkosol, P.; Riyong, D.; Tuetun, B.; Chaiyasit, D.; *Fitoterapia* **2007**, *78*, 205.
- Lihua, J.; Kikue, K.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 4197.
- Charnng-Cherng, C.; Jeng-Leun, M.; Chung-May, W.; *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 1096.
- Ahmad, A.; Misra, L. N.; Gupta, M. M.; *J. Nat. Prod.* **1993**, *56*, 456.
- Moura, N. F.; Strapazzon, J. O.; Loro, F.; Morel, A. F.; Flach, A.; *J. Essent. Oil Res.* **2006**, *18*, 627.
- Gonzaga, W. A.; Weber, A. D.; Giacomelli, S. R.; Simionatto, E.; Dalcol, I. I.; Dessoy, E. C. M.; Morel, A. F.; *Planta Med.* **2003**, *69*, 773.
- Brophy, J. J.; Goldsack, R. J.; Forster, P. I.; Hutton, I.; *J. Essent. Oil Res.* **2000**, *12*, 285.
- Simionatto, E.; Porto, C.; Dalcol, I. I.; da Silva, U. F.; Morel, A. F.; *Planta Med.* **2005**, *71*, 759.
- Ngassoum, M. B.; Essia-Ngang, J. J.; Tatsadjieu, L. N.; Jirovetz, L.; Buchbauer, G.; Adjoudji, O.; *Fitoterapia* **2003**, *74*, 284.
- Menut, C.; Lamaty, G.; Bessiere, J. M.; Molangui, T.; Ayedoun, M. A.; Sossou, P. V.; Sohounhloue, K. D.; Djossou, L.; Houenon, J. G.; *J. Essent. Oil Res.* **2000**, *12*, 33.
- Facundo, V. A.; Rezende, C. M.; Pinto, A. C.; de Morais, S. M.; *J. Essent. Oil Res.* **2003**, *15*, 402.
- Trongtokit, Y.; Rongsriyam, Y.; Komalamisra, N.; Apiwathnasorn, C.; *Phytother. Res.* **2005**, *19*, 303.
- Bowers, W. S.; Ortego, F.; Xiaoqing, Y.; Evans, P. H.; *J. Nat. Prod.* **1993**, *56*, 935.
- Kamsuk, K.; Choochote, W.; Chaithong, U.; Jitpakdi, A.; Tippawangkosol, P.; Riyong, D.; Pitasawat, B.; *Parasitol. Res.* **2007**, *100*, 339.
- Lu, X.; Zhang, Y.; Zhao, K.; Lu, Y.; Liu, Y.; *Zhongguo Liangyou Xuebao* **1996**, *11*, 12.
- Marr, K. L.; Tang, C. S.; *Biochem. Syst. Ecol.* **1992**, *20*, 209.
- Weenen, H.; Nkunya, M. H. H.; Bray, D. H.; Mwasumbi, L. B.; Kinabo, L. S.; Kilimali, V. A. E. B.; Wijnberg, J. B. P. A.; *Planta Med.* **1990**, *56*, 371.
- Navarrete, A.; Hong, E.; *Planta Med.* **1996**, *62*, 250.
- Sukari, M.; Aspollah, R.; Rahmani, M.; Choo, N. G. B.; Haron, M. D. J.; Ali, J. H.; Ahmad, F. B. H.; *Orient. J. Chem.* **1996**, *12*, 135.
- de Moura, N. F.; Giancomelli, S. R.; Machado, E. C. S.; Morel, A. F.; Silveira, S. F. S.; Bittencourt, C. F.; *Fitoterapia* **1996**, *69*, 271.
- <http://flora.cria.org.br>, acessada em Julho 2008.
- Melo, M. F. F.; Zickel, C. S.; *Acta Bot. Bras.* **2004**, *18*, 73.
- Facundo, V. A.; Morais, S. M.; Machado, M. I. L.; Matos, F. J. A.; Frota, L. C. M.; *J. Essent. Oil Res.* **1999**, *11*, 426.
- Petrakis V. P.; Roussis, V.; Papadimitriou, D.; Vagias, C.; Tsitsimpikou, C.; *Behavioural Processes* **2005**, *69*, 303.
- Bellakhdar, J.; Idrissi, A. I.; Canigual, S.; Iglesias, J.; Vila, R.; *J. Essent. Oil Res.* **1994**, *6*, 523.
- Santos-Gomes, P. C.; Fernandes-Ferreira, M.; Vicente, A. M. S.; *J. Essent. Oil Res.* **2005**, *17*, 73.
- Zygadlo, J. A.; Lamarque, A. L.; Maestri, D. M.; Guzmán, C. A.; Lucini, E. I.; Grosso, N. R.; Ariza-Espinar, L.; *J. Essent. Oil Res.* **1994**, *6*, 407.
- Adams, R. P.; *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy*, Allured Publishing Corporation: Illinois, 2001.