

Composição do óleo essencial de rubim (*Leonurus sibiricus* L. – Lamiaceae)

ALMEIDA, L.F.R.¹, DELACHIAVE, M.E.A.¹, MARQUES, M.O.M.²

¹Departamento de Botânica - Caixa Postal 510 - Instituto de Biociências - UNESP - 18.618-000-Botucatu-SP;

²Secção de Fitoquímica - Centro de Recursos Genéticos Vegetais - IAC - Campinas (rolim@ibb.unesp.br)

RESUMO: Os óleos voláteis são encontrados na maioria das famílias do reino vegetal dentre elas, Lamiaceae. As flores e folhas de *Leonurus sibiricus* têm uso medicinal em resfriados, bronquite e reumatismo, sendo de fundamental importância a caracterização fitoquímica. Tendo em vista a importância dessa espécie e a escassez de estudos sobre os componentes voláteis, neste trabalho foi identificada a composição do óleo essencial de *L. sibiricus* L. (rubim). Para tanto, foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Os resultados indicaram que aproximadamente 70% dos compostos voláteis dessa espécie são constituídos por trans-cariofileno, alfa-humuleno e germacreno – D. Os outros compostos também identificados no óleo foram gama-cadineno, beta-bourboreno e alfa-humuleno.

Palavras-chave: *Leonurus sibiricus*, Lamiaceae, óleos voláteis, plantas medicinais, trans-cariofileno,

ABSTRACT: Composition of the essential oil of rubim (*Leonurus sibiricus* L. – Lamiaceae). The essential oils are found in a great number of Lamiaceae family species, but few researches were carried out on this subject. This work had as a goal to identify the *Leonurus sibiricus* L. (rubim) essential oil composition. Rubim leaves and flowers in infusion are able to avoid vomit, diarrhea, and are also indicated in cold, cough, bronchitis and rheumatism cases. In order to know what are the phytochemical compositions involved, it was used the gas chromatography techniques with mass spectrometry (GC-MS) as methodology. The results showed 70% volatility compound by trans-cariophyllene, alpha-humulene and germacrene-D. Other substances like gamma-cadinene, beta-bourborene and alpha-copaene were found like compounds of this essential oil species.

Key words: *Leonurus sibiricus*; Lamiaceae, oils volatile, medicinal plants, trans-cariophyllene.

INTRODUÇÃO

A erva-macaé ou rubim (*Leonurus sibiricus* L.) pertence à família Lamiaceae e ordem Lamiales, a qual produz terpenóides e substâncias fenólicas com efeitos alelopáticos (Larcher, 2000). Segundo Lorenzi (2002), a planta é considerada invasora em lavouras agrícolas, presente em áreas abandonadas e apresenta crescimento espontâneo em quase todo território brasileiro.

A utilização como erva medicinal é indicada, com base na tradição popular, para casos de resfriado, bronquite e reumatismo (Castellucci et al., 2000). A planta é usada na medicina popular, que recomenda as partes verdes na forma de chás nos casos de sangramento pós-parto, menstruação excessiva, bem como contra edema, abscessos e problemas renais (Bown, 1995). De acordo com Hoehne (1939), as folhas e flores, em infusão, também são capazes de

combater vômitos e diarreias. Enquanto, as espécies *Leonurus cardiaca* e *L. japonica* são eficazes no controle de disfunções cardíacas e anti-trombóticas (Bown, 1995).

Nos primeiros estudos fitoquímicos de *Leonurus sibiricus* foi isolado o alcalóide estaquidrina (Murakami, 1943), posteriormente, diterpenos (Savona et al., 1982) e furano-lactonas (Satoh et al., 2003) em suas folhas. Os compostos fenólicos, como o ácido cafeíco, também foram encontrados nas folhas, raízes e sementes (Almeida et al., 2002), que segundo (Suparna-Mandal & Mandal, 2001) aumenta a germinação de arroz, trigo e mostarda. Da mesma maneira, frações flavonoídicas de extrato hidroalcoólico reduzem a germinação e inibem o crescimento de raízes de pepino (Almeida et al., 2003). Estudos mostram que a diversidade de estruturas químicas possibilita diferentes atividades biológicas,

Recebido para publicação em 15/02/2004

Aceito para publicação em 09/06/2005

através do arranjo entre hidroxilas e carbonilas com esqueletos carbônicos (Bradow, 1991).

Os óleos voláteis que são liberados para o ambiente apresentam importante função no ecossistema, agindo como substâncias de sinalização, como defesa e inibição de crescimento. Para o reconhecimento desses compostos, é indispensável à realização de estudos fitoquímicos, o que possibilita maior compreensão das relações dos vegetais com o ambiente (Larcher, 2000). Nesse sentido, muitas espécies aromáticas são estudadas quimicamente por terem importância nas indústrias de perfume, cosmético e condimento (Endenshaw et al., 2000).

O estudo das substâncias voláteis, da família Lamiaceae pode colaborar para o conhecimento fitoquímico das plantas, bem como para evidenciar a diversidade biológica e química presentes nos vegetais. Portanto, o objetivo deste trabalho foi o de identificar a composição química dos compostos voláteis de folhas de rubim (*L. sibiricus*).

MATERIAL E MÉTODO

O presente estudo foi realizado no Departamento de Horticultura da UNESP, Campus de Botucatu e no Centro de Genética, Biologia Molecular e Fitoquímica do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC).

A espécie *Leonurus sibiricus* foi coletada e identificada em Botucatu e está depositada no herbário Botu com número 23.706. As folhas foram separadas, pesadas e colocadas em estufa de secagem a 40°C por 48 horas (40g). Esse material foi submetido a hidro-destilação em aparelho tipo Clevenger, por 60 min.

A extração dos compostos voláteis foi realizada com a adição de 0,5 mL de Acetato de Etila ("Dinâmica"; lote 7705), seguido do acondicionamento em frasco, contendo sulfato de sódio (P. A.; "Ecibra"; lote 1951).

Para análise cromatográfica dos constituintes identificados foi utilizada amostra de 10mL em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM, Shimadzu, QP-5000), operando em 70 eV, equipado com coluna capilar de sílica fundida DB-5 (J & Wiley Scientific, 30m x 0,25mm x 0,25mm), injetor e detector em 240°C e 230°C, com gás de arraste Hélio (1,0 mL min⁻¹), modo split 1/20 e gradiente de temperatura 60°C-240°C com 3°C min⁻¹. Através do cálculo dos índices de retenção dos compostos eluídos no sistema cromatográfico, comparação com os espectros de massas da biblioteca Nist 62:librar do sistema e dados da literatura (Mc Lafferty & Stauffer, 1989; Adams, 1995) foi possível identificar os constituintes do óleo de *L. sibiricus*.

RESULTADO E DISCUSSÃO

A análise por CG-EM do óleo de *Leonurus sibiricus* mostrou a presença de 13 compostos, sendo que dentre os identificados pode se observar a predominância dos sesquiterpenos trans-cariofileno (33,43%), alfa-humuleno (21,49%) e germacreno-D (24,95%) que são responsáveis por, 70% da composição do óleo, aproximadamente (Tabela 1 e Figura 1). Esses sesquiterpenos também foram encontrados, porém em pequenas quantidades, em *Ocimum selloi* em diferentes épocas do ano (Moraes et al., 2002). Essas substâncias apresentam esqueletos carbônicos com ampla atividade antibacteriana, anti-fúngica e inibidores enzimáticos (Abraham, 2001).

A presença de trans-cariofileno (pico 4) foi observada anteriormente no óleo essencial de *Phlomis lanata* (Couladis et al., 2000), *Cannabis sativa* (Novak et al., 2001) e *Piper duckei* (Abraham, 2001). Estudos comprovam a atividade desse sesquiterpeno como antimicrobiana, principalmente em fungos patogênicos e bactérias gram (+/-). A substância alfa-humuleno (pico 5), encontrada na maioria das espécies aromáticas, apresenta ampla atividade biológica como inseticida (Yang et al., 2003; Kim et al., 2003), antioxidante (Weel et al., 1999), antimicrobiano (Bougatsos et al., 2003), como também anticancerígena (Legault et al., 2003). Germacreno D (pico 6) foi encontrado também em *Artemisia parviflora* (Rana et al., 2003), *Piper friedrichsthalli* e *P. pseudollindenii* (Vila et al., 2003), *Mangifera indica* (Lalel et al., 2003) e em *Jupinerus turbinata* (Consentino et al., 2003) e *Lippia javanica*, mostrando atividade antibacteriana e fungicida (Ngassapa et al., 2003).

TABELA 1. Composição do óleo essencial de folhas de *Leonurus sibiricus*

Pico	Substância	% composição	Ikcal	IKlit
1	trícicleno	1,01	932	926
2	alfa-copaeno	1,55	1377	1376
3	beta-bourboreno	0,80	1386	1384
4	trans-cariofileno	33,43	1422	1418
5	alfa-humuleno	21,49	1456	1454
6	germacreno D	24,95	1484	1480
7	N. I.*	3,38	X	X
8	gama-cadineno	0,99	1516	1513
9	N. I.*	1,28	X	x
10	N. I.*	0,87	X	X
11	N. I.*	5,67	X	X
12	N. I.*	1,87	X	X
13	N. I.*	2,22	X	X

*N. I. = substância não identificada pelas bibliotecas consultadas. Ikcal = índice de retenção de Kovats calculado; IKlit = índice de retenção de Kovats da literatura

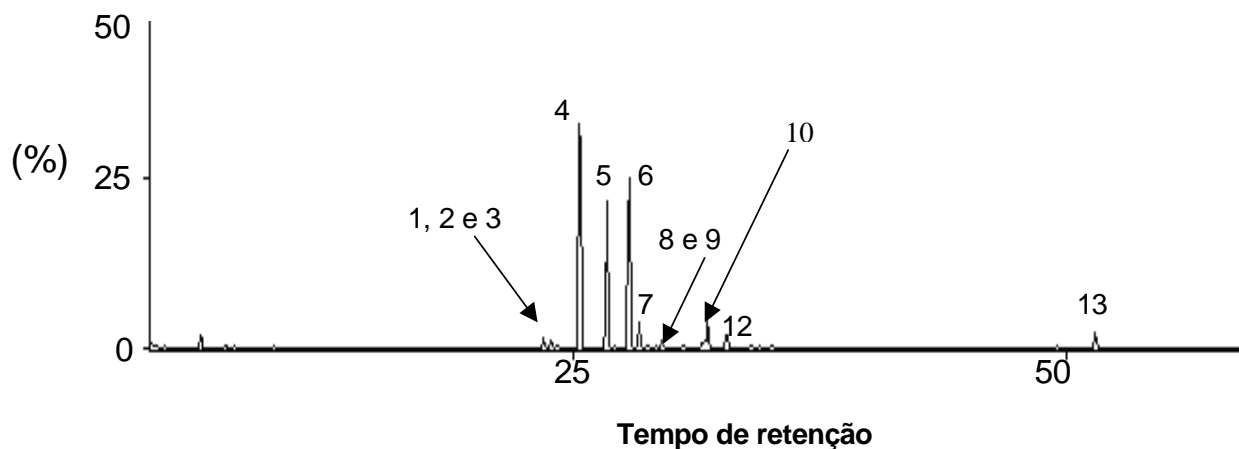


FIGURA 1. Cromatograma do óleo essencial de folhas de *Leonurus sibiricus*, onde os picos 4, 5 e 6 são: trans-cariofileno (33,43%), alfa-humuleno (21,49%), germacreno-D (24,95%) respectivamente.

Estudos fitoquímicos realizados com espécies da família Lamiaceae indicam grande diversidade química, sendo que *Mentha piperita* (Gershenzon et al., 2000), *Ocimum sp* (Zabaras & Wyllie, 2001) e *Mentha arvensis* (Mattos & Innecco, 2002) foram recentemente estudadas no âmbito fitoquímico e apresentaram quantidades expressivas de substâncias voláteis.

A abundância destes compostos provém da rota metabólica dos isoprenóides, que culmina na formação do sesquiterpeno cujo precursor é o farnesil-difostato. Esse precursor, com a ação de monoxigenases (enzimas ativadas pelo oxigênio) formam trans-cariofileno, germacreno-D, alfa-humuleno, entre outros (Bucchanam et al., 2002) e compõem a maioria dos compostos voláteis de *Leonurus sibiricus*, os quais segundo a literatura apresentam atividades antibacterianas, fungicidas e inseticidas.

As outras substâncias identificadas no óleo essencial de *L. sibiricus* como alfa-copaeno, beta-bourboreno e gama-cadineno, também foram observadas em *Cananga latifolium* (Idris & Toha, 1999), *Prangos heyneiae* e *Chaerophyllum aksekiense* (Baser et al., 2000 a, b), *Cedrela odorata* e *C. fissilis* (Maia et al., 2001), *Calophyllum inophyllum* (Samsudin et al., 1999) e *Salvia schimperii* (Endenshaw et al., 2000).

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABRAHAM, W.R. Bioactive sesquiterpenes produced by fungi: are they useful for humans as well? **Current Medicinal Chemistry**, v.8, p.583-606, 2001.
 ADAMS, R.P. **Identification of essential oil components by gas chromatography / mass spectroscopy**. 4. ed. Illinois: Allured Publishing Corporation, 1995. 659p.
 ALMEIDA, L.F.R.; VILEGAS, W.; DELACHIAVE, M.E.A. Investigação química do rubim (*Leonurus*

sibiricus) In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE PLANTAS MEDICINAIS, 17., 2002, Cuiabá. p.79

ALMEIDA, L.F.R. et al. Atividade alelopática de extratos e frações de folhas de *Leonurus sibiricus* na germinação e desenvolvimento inicial de pepino. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v.13, p.351, 2003.

BASER, K.H.C. et al. Composition of the essential oil of *Prangos heyneiae*, a new endemic from Turkey. **Flavour and Fragrance Journal**, v.15, p.47-9, 2000a.

BASER, K.H.C. et al. Composition of the essential oil of *Chaerophyllum aksekiense*, a recently described endemic from Turkey. **Flavour and Fragrance Journal**, v.15, p.43-4, 2000b.

BOUGATSOS, C. et al. Composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Helichrysum kraussii* SCH. BIG. and *H. rugulosum* LEBS. from South Africa. **Flavour and Fragrance Journal**, v.18, p.48-51, 2003.

BOWN, D. **The Herb Society of America: encyclopedia of herbs and their uses**. New York: Darling Kindersley Publ., 1995. 225p.

BRADOW, J.M. Relationships between chemical structure and inhibitory activity of C6 through C9 volatiles emitted by plant residues. **Journal of Chemical Ecology**, v.17, p.2193 - 2212, 1991.

BUCCHANAM, B.B.; GRUISSSEN, W.; JONES, R.L. **Biochemistry and molecular biology of plants**. 4. ed. Maryland: John Wiley & Sons, 2002. 1367p.

CASTELLUCCI, S. et al. Plantas medicinais relatadas pela comunidade residente na estação ecológica de Jataí, município de Luís Antônio/SP: uma abordagem etnobotânica. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v.3, p.51-60, 2000.

CONSENTINO, S. et al. Composition and antimicrobial properties of Sardinian *Juniperus* essential oils against foodborne pathogens and spoilage microorganisms. **Journal of Food Protection**, v.66, p.1288-91, 2003.

- COULADIS, M. et al. Essential oil *Plhomis lanata* growing in Greece: chemical composition and antimicrobial activity. **Planta Medica**, v.66, p.670-672, 2000.
- ENDENSHAW, M.M. et al. Volatile oil constituents of the Ethiopian plant *Salvia schimperi* Benth. **Flavour and Fragrance Journal**, v.15, p.27-30, 2000.
- GERSHENZON, J.; Mc CONKEY, M.E.; CROTEAU, R.B. Regulation of monoterpene accumulation in leaves of peppermint. **Plant Physiology**, v.122, p.205-13, 2000.
- HOEHNE, F.C. **Plantas e substâncias vegetais tóxicas e medicinais**. 2.ed. São Paulo: Graphicars, 1939. 355p.
- IDRIS, M.S.H.; TOHA, M.Y. Essential oil from flowers of two *Cananga* species. **Review of Biodiversity and Environmental Conservation**, p.1-4, 1999.
- KIM, E.H. et al. Acaricidal activity of clove bud oil compounds against *Tyrophagus putrescentiae* (Acari-Acaridae). **Applied Entomology and Zoology**, v.38, p.261-6, 2003.
- LALEL, H.J.D.; SINGH, Z.; TAN, B.C. Distribution of aroma volatile compounds in different parts of mango fruit. **Journal Horticultural Science and Biotechnology**, v.78, p.131-8, 2003.
- LARCHER, W. **Ecofisiologia vegetal**. 2. ed. Stuttgart: Eugen Ulmer, 2000. 531p.
- LEGAULT, J. et al. Antitumor activity of balsam oil: production of reactive oxygen species induced by alpha-humulene as possible mechanism of action. **Planta Medica**, v.69, p.402-7, 2003.
- LORENZI, H. **Plantas daninhas do Brasil: terrestres, aquáticas, parasitas, tóxicas e medicinais**. 2.ed. São Paulo: Nova Odessa, 2002. 425p.
- MAIA, B.H.L. et al. Essential oils of *Toona* and *Cedrela* species (Meliaceae): taxonomic and ecological implications. **Journal of Brazilian Chemistry**, v.11, p.629-629, 2001.
- MATTOS, S.H.; INNECCO, R. Idade ideal de corte de *Mentha arvensis* como produtora de óleo essencial de mentol para o Estado de Ceará, Brasil. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v.5, p.15-8, 2002.
- Mc LAFFERTY, F.W.; STAUFFER, D. **Registry of spectral data**. 3. ed., New York: John Wiley & Sons, 1989. 354p.
- MORAES, L.A.S. et al. Phytochemical characterization of essential oil from *Ocimum selloi*. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.74, p.183-6, 2002.
- MURAKAMI, S. Stachydrim in *Leonurus sibiricus* L. **Acta Phytochemichal**, v.13, p.161-84, 1943.
- NGASSAPA, O. et al. Composition and antimicrobial activity of essential oils of two populations of Tanzanian *Lippia javanica* (Burm. f.) Spreng. (Verbenaceae). **Flavour and Fragrance Journal**, v.18, p.221-4, 2003.
- NOVAK, J. et al. Essential oils of different cultivars of *Cannabis sativa* L. and their antimicrobial activity. **Flavour and Fragrance Journal**, v.16, p.259-62, 2001.
- RANA, V.S. et al. Essential oil composition of *Artemisia parviflora* aerial parts. **Flavour and Fragrance Journal**, v.14, p.342-4, 2003.
- SAMSUDIN, M.W.; IBRAHIM, M.N.; SAID, I. Composition of the steam volatile oil from *Calophyllum inophyllum*. **Review of Biodiversity and Environmental Conservation**, p.1-3, 1999.
- SATOH, M. et al. Studies on the constituents of *Leonurus sibiricus* L. **Chemical Pharmaceutical Bulletin**, v.51, p.341-2, 2003.
- SAVONA, G. et al. Diterpenoids from *Leonurus sibiricus*. **Phytochemistry**, v.21, p. 2699-2701, 1982.
- SUPARNA-MANDAL, O.; MANDAL, S. Allelopathic activity of root exudates from *Leonurus sibiricus* L. **Weed Biology and Management**, v.1, p.170-5, 2001.
- VILA, R. et al. Constituents of the essential oils from *Piper friedrichsthalii* C.DC. and *P. pseudolindenii* C. DC. from Central America. **Flavour and Fragrance Journal**, v.18, p.198-201, 2003.
- ZABARAS, D.; WYLLIE, S.G. The effect of mechanical wounding of the composition essential oil from *Ocimum minimum* L. leaves. **Molecules**, v.6, p.79-86, 2001.
- YANG, Y.C. et al. Ovicidal and adulticidal effects of *Eugenia caryophyllata* bud and leaf oil compound on *Pediculus capitatus*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p.4884-8, 2003.
- WEEL, K.G.C. et al. Antioxidant activity of horehound (*Massubium vulgare*) grown in Lithuania. **Fett-Lipid**, v.101, p.395-400, 1999.