

Composición química de los aceites esenciales de *Piper dilatatum* L.C. Rich. y *Piper tuberculatum* Jacq. de Mérida, Venezuela

Flor D. Mora^{1*}, Jhon Peña¹, Luis B. Rojas², Alfredo Usubillaga² y Pablo Meléndez¹

¹Departamento de Farmacognosia. ²Instituto de Investigaciones. Facultad de Farmacia y Bioanálisis, Universidad de los Andes (ULA), Mérida, Venezuela.

Recibido: 10-04-07 Aceptado: 13-09-08

Resumen

La composición química del aceite esencial de las especies *Piper dilatatum* L.C. Rich. y *Piper tuberculatum* Jacq., provenientes de dos localidades del estado Mérida, Venezuela, fue determinada. Los aceites esenciales fueron obtenidos por hidrodestilación de las hojas frescas de la planta y analizados por espectrometría de gases-masa. En el aceite de *P. dilatatum* se identificaron 23 componentes que constituyen el 86,9% del aceite, de los cuales se encuentran en mayor proporción el β -Pino (17,2 %), el α -Pino (10,8%) y el *cis*-Ocimeno (10,3%). En el aceite esencial *P. tuberculatum* se identificaron un total de 11 compuestos que conforman el 96,6% de la muestra, siendo el fenil propanoide dilapiol el componente mayoritario (72,4%). Esta especie representa una variedad quimiotaxonomica diferente a las reportadas en la literatura.

Palabras claves: *Piper dilatatum*, *Piper tuberculatum*, aceite esencial.

Chemical composition of the essential oils of *Piper dilatatum* L.C. Rich. and *Piper tuberculatum* Jacq. from Mérida, Venezuela

Abstract

Chemical composition of essential oils belonging to the species *Piper dilatatum* L.C. Rich. and *Piper tuberculatum* Jacq. from two different locations of Mérida State-Venezuela was determined. The essential oils were obtained by hydrodistillation of plant fresh leaves. Chemical analysis was performed by GC-MS. In the essential oil of *P. dilatatum* essential oil 23 compounds were identified made up 86,9% of the oil. The major components for this oil are β -Pinene (17,2%), α -Pinene (10,8%) and *cis*-Ocimene (10,3%). In *P. tuberculatum*'s essential oil, 11 compounds were identified representing 96,6 % of the oil. Dilapiol was the mayor component (72,4%).

Key words: *Piper dilatatum*, *Piper tuberculatum*, essential oil.

* Autor para la correspondencia. E-mail: flormv@ula.ve.

Introducción

El género *Piper* pertenece a la familia Piperaceae, la cual posee alrededor de 700 especies distribuidas en todo el planeta. En Venezuela, una de las especies de mayor distribución geográfica es *Piper aduncum*, y se encuentran otras especies como *P. dilatatum*, *P. tuberculatum* y *P. hispidum* (1). La fitoquímica de diversas especies de *Piper*, principalmente *P. aduncum*, ha sido ampliamente investigada (2) y gran número de compuestos fisiológicamente activos, tales como alcaloides, amidas, propenilfenoles, lignanos, neolignanos, terpenos, esteroides, flavonas, entre otros, han sido identificados (3-6).

Derivados prenilados del ácido benzoico, algunos con actividad antifúngica contra *Cladosporium cucumerinum*, así como chalconas, han sido aislados de la especie *P. dilatatum* (7). Hojas del arbusto *P. tuberculatum* han mostrado actividad de repelencia contra hormigas de la especie *Atta cephalotes*, lo cual ha llevado a la identificación de tres derivados ácidos: piplartina, dimetoxi-piplartina y piplaróxido, con moderada actividad (8). Así mismo, extractos de esta planta han mostrado actividad biocida sobre *Diatraea sacharalis* (9). Amidas aisladas de las hojas de *P. tuberculatum* han mostrado actividad ansiolítica y antidepresiva, antifúngica y contra el gusano del frijol terciopelo (10-13).

Se han reportado análisis del aceite esencial de *P. tuberculatum* de varias localidades de Brasil, siendo el β -cariofileno (25-40%) el componente mayoritario observado y, dependiendo del lugar de colección, en menor proporción están presentes α -cadinol, α -pineno, β -pineno y D-germacreno (12-15). Este aceite se caracteriza por presentar actividad antifúngica (14). El aceite esencial de *Piper dilatatum* de dos diferentes localidades de Brasil ha mostrado diferencias en su composición: en el área del noreste de Brasil contiene principalmente α -felandreno (22,53%) y δ -3-careno (10,2%),

mientras que en el área de Brasilia está dominado por *cis*- β -ocimeno (19,6%) y β -cariofileno (11,3%) (16). Como parte de un proyecto de investigación de la Facultad de Farmacia de la Universidad de los Andes, el objetivo de este trabajo fue estudiar la composición química de los aceites esenciales de *Piper dilatatum* y *Piper tuberculatum*, familia Piperaceae, provenientes de dos localidades del estado Mérida (Venezuela), para ampliar la información científica sobre la composición química del aceite esencial de estas especies y compararla con estudios similares realizados en Brasil.

Materiales y métodos

Recolección de las muestras

Hojas de *P. dilatatum* fueron recolectadas en enero del año 2000 en el sector La Chorrera de las González del municipio Campo Elías del estado Mérida, Venezuela, a 18°35'27,66" de latitud norte, 71°14'56,16" de longitud oeste y 1.743 m.s.n.m. El material fue identificado por el profesor Pablo Meléndez de la Facultad de Farmacia y Bioanálisis de la ULA. Una muestra testigo fue depositada en el Herbario de la Facultad de Farmacia y Bioanálisis (MERF-ULA) (Flor Mora 01).

Hojas de *P. tuberculatum* fueron recolectadas en enero del año 2000 en la población de Chiguará del estado Mérida, Venezuela, a 18°29'23,81" de latitud norte, 71°32'18,73" de longitud oeste y 904 m.s.n.m. El material fue identificado por el profesor Jaime Bautista, funcionario de Instituto Nacional de Parques (Inparques), Mérida. Una muestra testigo fue depositada en el Herbario de la Facultad de Farmacia y Bioanálisis (MERF-ULA) (Flor Mora 05).

Extracción del aceite esencial

Aproximadamente 1 kg de las hojas frescas del material vegetal se destiló por arrastre con vapor de agua en un balón de 12 Lt adosado a una trampa de Clevenger. El material vegetal permaneció en ebullición

durante 5 h a una temperatura de 92 °C. El aceite esencial obtenido se conservó a una temperatura de 0 °C, en envases protegidos de la luz.

Composición química del aceite esencial

El análisis cualitativo y cuantitativo de los aceites fue realizado por GC-FID GC-MS (17). La temperatura de inyección fue de 250 °C. La temperatura del GC fue programada como se describe a continuación: temperatura inicial de 60 °C (1,0 min) con incremento de 4 °C a 200 °C y luego a 10 °C/min hasta una temperatura final de 280 °C. El gas portador fue He a 1,0 ml/min, valor constante.

El análisis GC-MS fue obtenido en un equipo cromatográfico Hewlett Packard 6890 series II, acoplado a un sistema de espectrometría de masas Hewlett Packard 5973 equipado con un inyector automático. Se utilizó una columna capilar HP-5 de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro y 0,25 µm de espesor de película. La energía de ionización fue de 70 eV. Una muestra de 1 µl de la solución al 2% del aceite en *n*-heptano fue inyectada con reparto de 100:1.

La identificación de los componentes volátiles de los aceites esenciales obtenidos se hizo a través de las bases de datos Wiley y Nist y el por cálculo de los índices de Kovats. Los índices de Kovats fueron calculados en relación con una mezcla de *n*-alcanos C₈-C₂₄ y comparados con valores en la literatura. El método de normalización para los picos que representan el área fue usado para calcular el porcentaje de composición del aceite esencial (17-18).

Resultados y discusión

El aceite esencial de las hojas de *P. dilatatum* fue obtenido como un líquido ligeramente amarillo y con rendimiento del 0,16%, índice de refracción $n = 0,48$. El aceite esencial de las hojas de *P. tuberculatum*

fue obtenido como un líquido transparente y con rendimiento del 0,06%, $n = 0,50$.

Los resultados obtenidos para el análisis cualitativo y cuantitativo de los aceites esenciales se muestran en la tabla 1, según las bases de datos Wiley y Nist y por cálculo de los índices de Kovats y comparación con los valores en la literatura.

Al determinar los componentes del aceite esencial de *P. dilatatum* se observa que no hay componentes mayoritarios definidos. El 75,8% de la muestra está distribuida entre once componentes principales del tipo terpenos. Los cinco compuestos presentes en mayor porcentaje son monoterpenos y sesquiterpenos: β -Pino (17,2%), α -Pino (10,8%), *cis*-Ocimeno (10,3%), *trans*- β -Ocimeno (7,8%) y β -Guaieno (6,7%). El aceite esencial de *P. tuberculatum* muestra un predominio del dilapiol (72,4%) y otros dos componentes mayoritarios del tipo sesquiterpenos: *D*-germacreno (11,6%) y β -cariofileno (5,3%). Este resultado es interesante ya que el dilapiol ha sido reportado como el componente mayoritario con actividad insecticida y fungicida del aceite esencial de *P. aduncum* en concentraciones que oscilan en el orden del 50% (19-20).

Conclusiones

Un total de 23 compuestos presentes en el aceite esencial de *P. dilatatum* fueron identificados, los cuales representan el 86,9% de la muestra total. En general, los compuestos de este aceite se asemejan a los reportados en los trabajos brasileños anteriormente citados. Los terpenos representan el grupo más abundante presente en el aceite de esta especie. Del aceite esencial de *P. tuberculatum* se identificaron un total de 11 compuestos, los cuales representan el 96,6% de la muestra. El fenil propanoide dilapiol es el componente mayoritario, presente en un 72,4%, por lo que este aceite representaría una fuente alternativa para la obtención de mayor cantidad de dilapiol. Estos resultados pueden sugerir que el *P. tuber-*

Tabla 1
Constituyentes de los aceites esenciales de *P. dilatatum* y *P. tuberculatum* de Mérida, Venezuela.

IK (17)	IK cal	TR	Compuestos	% en las muestras	
				<i>Piper dilatatum</i>	<i>Piper tuberculatum</i>
939	927	4,93	α -Pino	10,8	0,5
953	953	5,57	Camfeno	0,2	-
976	976	6,16	Sabineno	1,7	-
980	980	6,27	β -Pino	17,2	0,3
991	993	6,58	Mirceno	1,3	-
1005	1008	6,96	1-Felandreno	0,3	-
1040	1045	7,9	<i>cis</i> -Ocimeno	10,3	-
1050	1057	8,2	<i>trans</i> - β -Ocimeno	7,8	0,4
1098	1116	9,77	Linalool	2,6	-
1285	1314	15,85	Acetato de bornilo	0,22	-
1339	1363	17,51	δ -Elemeno	5,6	-
1351	1374	17,89	α -Cubebeno	1	-
1376	1398	18,73	α -Copaeno	0,2	-
1391	1415	19,25	β -Elemeno	2,7	0,8
1418	1444	20,1	β -Cariofileno	2,8	5,3
1454	1480	21,15	α -Humuleno	0,7	0,5
1461	1487	21,38	Alloaromadendrene	4,8	-
1480	1508	21,99	D-Germacreno	1,4	11,6
1524	1523	22,42	δ -Cadinene	-	0,8
1517	1524	22,46	Biciclo-germacreno	4,5	3,3
1500	1551	23,25	β -Guaieno	6,7	-
1554	1556	23,4	Elemicina	-	0,7
1556	1584	24,25	B-Germacreno	0,3	-
1622	1614	25,45	Dilapiol	-	72,4
1590	1616	25,6	Viridiflorol	0,3	-
1641	1642	27	Muurolol	0,5	-

TR = Tiempo de retención, en min.

% = Proporción de cada compuesto de acuerdo a la totalidad del aceite.

IK ref = Índice de Kovats reportado en la literatura.

IK cal = Índice de Kovats calculado.

culatum estudiado corresponde a una variedad quimiotaxonómica diferente a las estudiadas en Brasil, ya que el aceite esencial de *P. tuberculatum* de plantas brasileñas no contiene este fenil propanoide.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico (CDCHT) por el financiamiento otorgado según código FA-23699-08-C. También queremos expresar nuestra gratitud al profesor Jaime Díaz por su ayuda en la identificación taxonómica de las muestras de *P. tuberculatum*.

Referencias bibliográficas

1. STEYERMARK J. *Flora de Venezuela: Piperaceae*. Volumen II, segunda parte. Instituto Nacional de Parques, Ediciones de la Fundación de Educación Ambiental, Caracas (Venezuela), 619 pp., 1984.
2. PARMAR V., JAIN S., BISHT K., JAIN R., TANEJA P., JHA A., TYAGI O., PRASAD A., WENGEL J., OLSEN C., BOOL P. *Phytochemistry* 46: 597-673, 1997.
3. MARQUES J., KITAMURA R., LAGO J., YOUNG M.C., GUIMARÃES E., KATO M. *J. Nat. Prod.* 70: 2036-2039, 2007.
4. RUKACHAISIRIKUL T., SIRIWATTANAKIT P., SUKCHAROENPHOL K., WONGVEIN C., RUTTANAWEANG P., WONGWATTANAVUCH P., SUKSAMRARN A. *J. Ethnopharmacol.* 93: 173-176, 2004.
5. FACUNDO V.A., DE MORAIS S.M. *J. Essent. oil Res.* 17: 304-305, 2005.
6. LAGO J., SOUSA C.R., CAMPOS D., CASANOVA A., MORANDIM D., CRISTINA B., BERGAMO A.J., CAVALHEIRO V., BOLZANI M.F., ELSIE F., GUIMARÃES, YOUNG M.C., MASSUO J.K. *J. Nat. Prod.* 67: 1783-1788, 2004.
7. TERREAUX C., GUPTA M., HOSTETTMANN K. *Phytochemistry* 49: 461-464, 1998.
8. CAPRÓN M., WIEMER D. *J. Nat. Prod.* 59: 794-795, 1996.
9. SOBERÓN G., ROJAS C., SAAVEDRA R., KATO M., DELGADO G. *Rev. Perú Biol.* 13: 107-112, 2006.
10. CÍCERO F.F., SOUZA F., TRAJANO J., SOUZA L., DE OLIVEIRA E., SILVEIRA J.A., UCHOA D.E., SILVEIRA E.R., PESSOA O., GLAUCE V., *Phytomedicine* 14: 605-612, 2007.
11. NAVICKIENE H.M.D., MIRANDA J.E., BORTOLI S.A., KATO M.J., BOLZANI V.S., FURLAN M. *Pest. Manag. Sci.* 63:399-403, 2007.
12. VALDIR F.A., MORAIS S.M. *J. Essent. Oil Res.* 17: 304-305, 2005.
13. NAVICKIENE H.M., BOLZANI V., KATO M.J., PEREIRA A.M., BERTONI B.W., CASTRO F.S., FURLAN M. *Phytochem. Anal.* 14: 281-284, 2003.
14. NAVICKIENE H., MORANDIM A., ALECIO A., LUIS D., TELASCREA M., CAVALHEIRO A., LOPES M., BOLSANI V., FURLAN M., MARQUES M.O.M., YOUNG M.C.M., KATO M.J. *Quím. Nova* 29: 467-470, 2006.
15. CYSNE J.B., CANUTO K.M., PESSOA O.D., NUNES E.P., SILVEIRA E.R. *J. Braz. Chem. Soc.* 16: 1378-1381, 2005.
16. POTZERNHEIM M.C., BIZZO H.R., VIEIRA R.F. *Bras. J. Pharmacog.* 16: 246-251, 2006.
17. ADAMS R.P. *Identification of essential oils by ion trap mass spectroscopy*. Academic Press, San Diego (USA), 302 pp., 1989.
18. SANDRA P., BICCHI C. *Capillary gas chromatography in essential oil analysis*. Heidelberg (Alemania), 1987.
19. MORA F. *Determinación de la actividad insecticida de Piper aduncum contra los gorgojos de granos almacenados Tribolium castaneum y Sitophilus orizae*. (Trabajo especial de ascenso). Universidad de los Andes, Mérida (Venezuela), 111 pp., 1998.
20. DE MORAIS S., VALDIR F., MEDEIROS L., BARREIRA E., DOS ANJOS J., FERREIRA S., SOUSA E., DE SOUZA M. *Biochem. Syst. Ecol.*, 10: 670-675, 2007.