

ANÁLISIS DE LOS COMPONENTES VOLÁTILES DE LAS PARTES AÉREAS DE *HYPERICUM LARICIFOLIUM* JUSS. DEL NORTE DE PERÚ

Tania C. Hernandez Cadenas^a, Jose E. Zuñiga Calcina^b, Otilia Acha de la Cruz^{c†}, Ingrid E. Collantes Díaz^{a*}

RESUMEN

Las partes aéreas del arbusto efímero *Hypericum laricifolium* fue colectado en marzo del 2021 en Pataz (La Libertad). El aceite esencial fue obtenido por hidrodestilación y fue analizado por cromatografía gaseosa acoplado a espectrómetro de masas. Fueron identificados 97 compuestos del aceite esencial entre monoterpenos oxigenados, hidrocarburos sesquiterpénicos y sesquiterpénicos oxigenados entre otros, de los cuales los componentes mayoritarios fueron 2-metiloctano (5,32%), n-nonano (10,2%), α -pineno (9,34%), Z- β -ocimeno (13,33%), E- β -ocimeno (3,15%), Z-cariofileno (3,24%), oxido de cariofileno (8,71%) y pentanoato de citronela (4,66%).

Palabras clave: *Hypericum laricifolium*, aceite esencial, CG-MS

ANALYSIS OF THE VOLATILE COMPONENTS OF THE AERIAL PARTS OF *HYPERICUM LARICIFOLIUM* JUSS. FROM NORTHERN PERU

ABSTRACT

The aerial parts of the ephemeral shrub *Hypericum laricifolium* were collected in March 2021 in Pataz (La Libertad). The oil essential was obtained by hydrodistillation and was analyzed by gas chromatography coupled to a mass spectrometer. 97 compounds of the essential oil were identified, including oxygenated monoterpenes, sesquiterpenes hydrocarbons, sesquiterpenes oxygenated among others, of which the major components were the 2-methyloctane (5,32%), n-nonane (10,2%), α -pinene (9,34%), Z- β -ocimene (13,33%), E- β -ocimene (3,15%), Z-caryophyllene (3,24%), caryophyllene oxide (8,71%) and citronella pentanoate (4,66%).

Keywords: *Hypericum laricifolium*, essential oil, GC-MS

^a Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru N° 210 Rimac, Lima-Perú, icollantesd@uni.edu.pe

^b Facultad de la Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa, Perú

^c Laboratorio LABICER de Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima - Perú

INTRODUCCIÓN

La familia Hypericaceae comprende al género *Hypericum* que comprende alrededor de 500 especies que se pueden encontrar alrededor del mundo¹. *Hypericum laricifolium* Juss, es una especie que ocurre en Venezuela, Colombia, Ecuador, Perú y Bolivia y se la puede encontrar entre 3000 – 4000 msnm². El género *Hypericum* es una fuente rica de metabolitos secundarios como naftodiantronas, flavonoides, floroglucinoles, biflavonoides, proantocianidinas, xantonas, fenilpropanos, ácidos fenólicos y componentes de aceites esenciales^{3,1}. Varias especies de este género son muy estudiadas, porque presentan actividad antidepresiva, sedativo, diurético, antipirético, astringente, antiviral, antibacteriana^{3,1}. La especie *H. laricifolium* es conocida en la región norte del Perú con el nombre Chinchango y es considerado como un vegetal tintóreo⁴, al estrujar las hojas frescas, tienen olor a mango, el extracto hidroalcohólico de las hojas tiene el efecto antidepresivo⁵. Desde el punto de vista de los aceites esenciales tenemos el estudio realizado Rojas et al 2013⁶, es el estudio de una muestra colectada por única vez en Venezuela, en el que identificaron 21 componentes de los cuales los componentes mayoritarios fueron α -pineno (20,2%), verticiol (13,4%), 3-metil-nonano (12,3%), 2-metiloctano (9,6%) y n-nonano (9,6%). En nuestro estudio fue observado que en la composición química del aceite esencial de *H. laricifolium* predominan en porcentajes 2-metiloctano (5,32%), n-nonano (10,2%), α -pineno (9,34%), Z- β -ocimeno (13,33%), E- β -ocimeno (3,15%), Z-cariofileno (3,24%), oxido de cariofileno (8,71%) y pentanoato de citronela (4,66%).

PARTE EXPERIMENTAL

Colecta del material vegetal

Las partes aéreas de *Hypericum laricifolium* (figura 1) fueron colectadas en La Libertad (LLacuabamba) a una altura 3756 msnm (S 08° 01' 41,9" W 077° 24' 25,3") en marzo del 2021. La identificación botánica fue realizada por el Herbarium arequipense (HUSA) según el Sistema de Clasificación de Cronquist (1988) y fue clasificada como: perteneciente al Reyno Plantae, división Magnoliophyta, clase Magnoliopsida, orden Malpighiales, familia Hypericaceae, subfamilia Hypericoideae, género *Hypericum*, especie *Hypericum laricifolium* Juss (figura 1).



Figura 1.- Partes aéreas de *Hypericum laricifolium*, muestra (izquierda) colectada en marzo 2021

Las muestras, así que llegaron a Lima fueron divididas y guardadas en la congeladora hasta el día de la obtención de los aceites esenciales.

Extracción de los aceites esenciales

Los aceites esenciales fueron obtenidos de las partes aéreas por hidrodestilación de 4 horas con aparato tipo Clevenger (Farmacopea), el aceite esencial fue extraído con éter de petróleo (EP) y secado con sulfato de sodio anhidro, el EP fue evaporado a temperatura ambiente y el aceite fue pesado para determinar su rendimiento y guardado en congeladora (-20°C) hasta su análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG-EM)⁷.

Análisis de los aceites esenciales

Las muestras del aceite esencial fueron preparadas a una concentración de 1mg/mL. El análisis por cromatografía gaseosa fue realizado en un cromatógrafo a gas acoplado a un espectrómetro de masas (Shimadzu, modelo CGMS-QP2010 Ultra) con las siguientes condiciones de análisis: columna capilar Restek Rtx-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm); temperatura del inyector 260 °C, temperatura del detector 280 °C; impacto de electrones a 70 eV, con gas de arrastre helio a un flujo de 1,48 mL/min, con split 1/5; con un programa de temperatura de 60°C (5') – 280°C (5'), 2°C/minuto; y con volumen de inyección de 3 µL. La identificación de la composición química fue basada por la comparación de los espectros de masas con el banco de datos del sistema de CG-EM de NIST 14 lib y por análisis de sus espectros⁸.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El aceite esencial de las partes aéreas de *H. laricifolium* fue de color amarillo con ligero olor a madera. De un kilo de muestra se obtuvo 1,5 g de aceite esencial lo que representó un rendimiento de 1,5 %. El análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrómetro de masas de los aceites esenciales permitió la identificación de 97 compuestos (Tabla 1) que representa el 92,93 % del total. Los componentes identificados fueron aldehídos alifáticos (1-3, 29 y 41), alcanos alifáticos (4, 7, 39, 90, 92, 95-97), hidrocarburos monoterpénicos (8, 10, 12-16, 18), alcoholes alifáticos (9 y 22), monoterpenos oxigenados (17, 19-21, 23-26, 28, 30-35, 37, 40, 42-45, 47 y 53), alilbenceno (36), cetonas (11, 38 y 66), ésteres alifáticos (27 y 94), hidrocarburos aromáticos (5 y 6), hidrocarburos sesquiterpénicos (46, 48-52, 54-65, 67 y 70), sesquiterpenos oxigenados (68, 69, 71-89 y 91), diterpeno oxigenado (93). Los resultados obtenidos al compararlos con los obtenidos por Rojas 2013 fue observado la coincidencia de 3 compuestos mayoritarios 2-metiloctano, n-nonano y α -pineno y al hacer la comparación con la revisión del género *Hypericum* realizada por Crockett 2010⁹ se observó también la coincidencia de estos tres compuestos y también esta la presencia de cariofileno y del óxido de cariofileno como compuestos mayoritarios en otras especies. Dentro de las especies de *Hypericum* se destaca *H. Perforatum*, especie de amplia distribución por el emisferio norte (China¹⁰, Francia¹¹, Grecia¹², Italia¹³, Serbia^{14,15}) es la más estudiada destacando la presencia del 2-metiloctano, α -pineno, β -pineno, cariofileno, óxido de cariofileno y germacreno D, algunos de estos componentes están presentes en *H. Laricifolium* como lo demostramos en el presente estudio

Tabla 1. Porcentajes de rendimiento de los aceites esenciales, así como, los componentes identificados, tiempo de retención y el porcentaje en el aceite esencial de las partes aéreas de *H. laricifolium*.

N°	TR	Nombre	Marzo 2021	N°	TR	Nombre	Marzo 2021
1	4,242	3-Metil-2-butanal	0,06	50	57.195	Z-Cariofileno	3,24
2	4,580	Hexanal	0,58	51	57.291	α -Santaleno	1,31
3	6,653	2E-Hexenal	0,21	52	58.009	α -trans-Bergamoteno	0,50
4	6,872	2-Metiloctano	5,32	53	58.416	endo-Arbazol	0,04
5	7,132	1,3-Xileno	0,30	54	58.524	epi- β -Santaleno	0,12
6	8,371	1,2-Xileno	0,06	55	58.732	α -Humuleno	2,70
7	8,792	n-Nonano	10,20	56	58.982	E- β -Farneseno	0,13
8	11,137	α-Pineno	9,54	57	59.090	β -Santaleno	0,65
9	14,957	3Z-Octen-2-ol	1,65	58	59.337	α -Acoradieno	1,02
10	15,185	β -Pineno	0,75	59	59.863	β -Acoradieno	0,08
11	17,179	6-Metil-5-hepten-2-ona	0,11	60	60.013	Cumacreno	0,09
12	17,584	Mirceno	0,61	61	60.148	10-epi- β -Acordieno	0,44
13	22,153	p-Cimeno	0,43	62	60.544	cis-Eudesma-6,11-dieno	0,13
14	22,869	Limoneno	0,60	63	60.917	α -Zingibereno	0,08
15	25,675	Z-β-Ocimeno	13,33	64	61.172	β -Bisaboleno	0,30
16	27,698	E-β-Ocimeno	3,15	65	61.480	Nootkateno	0,04
17	39,082	α -Camfolenal	0,27	66	61.588	6-methyl- α -ionone	0,10
18	39,836	allo-Ocimeno	0,04	67	61.719	7-epi- α -Selineno	0,06
19	40,403	E-epoxi-Ocimeno	0,05	68	62.346	Italicenoeter	0,10
20	40,500	E-Tagetona	0,26	69	62.672	10-epi-cis-Dracunculifoliolo	0,03
21	41,199	E-Miroxido	0,10	70	62.820	Selina-3,7(11)-dieno	0,06
22	43,431	2E-Nonenol	0,37	71	62.949	α -Agorafurano	0,30
23	44,360	p-Cimen-8-ol	0,17	72	63.255	Norpatchoulénol	0,05
24	44,645	α -Terpineol	0,66	73	63.407	E-Nerolidol	2,07
25	44,883	Mirtenal	0,07	74	63.638	Alcohol Cariofilénico	0,29
26	45,038	Miternol	0,05	75	63.839	Espatulénol	0,18
27	45,613	Octanoato de etilo	0,06	76	64,208	Óxido Cariofileno	8,71
28	45,820	Verbenona	0,21	77	64.917	2,7Z-Bisaboladien-4-ol	0,61
29	45,990	2E,4E-Nonadienal	0,11	78	65.017	10-epi- γ -Eudesmol	0,16
30	46,255	trans-Carveol	0,13	79	65,391	Pentanoato Citronela	4,66
31	46,678	cis-Carveol	0,14	80	65.737	1-epi-Cubenol	0,17
32	47,555	Citronelol	0,06	81	66.345	3-iso-Tujopsanona	0,35
33	48,132	Carvona	0,04	82	66.579	Cubenol	1,04
34	48,411	Car-3-en-2-ona	0,17	83	66.720	cis-Guaia-3,9-dien-11-ol	0,57
35	49,090	E-Ocimenona	0,12	84	66.995	β -Eudesmol	0,19
36	49,233	Chavicol	0,06	85	67.011	7-epi- α -Eudesmol	0,38
37	49,934	Geranial	0,04	86	67.768	Drvd. santaleno	2,93
38	50,133	p-Etilacetofenona	0,23	87	68.267	Z- α -Santolol	0,07
39	51,535	n-Tridecano	0,10	88	68.525	5-neo-Cedranol	2,66
40	51,630	Dihidrocarveol acetato	0,08	89	69.339	α -Bisabolol	0,05
41	52,355	2E,4E-Decadienal	0,11	90	70.295	n-Heptadecano	0,21
42	53,317	Propanoato de linalol	0,11	91	80.883	Acetato de E-Nerolidilo	0,04
43	54,311	Acetato de citronelilo	1,52	92	82.650	n-Nonadecano	0,07
44	54,511	Oxido de piperitenona	0,07	93	88.082	E,E-Geranil linalol	0,61
45	54,782	Isobitanoato de linalol	0,10	94	90.465	Linoleato de metilo	0,05
46	55,337	α -Copaeno	0,30	95	90.653	n-Heneicosano	0,20
47	55,773	Acetato de geranil	1,90	96	97.033	n-Tricosano	0,18
48	55,998	Petasiteno	0,12	97	102,541	n-Pentacosano	0,08
49	56,563	Italiceno	0,11				

Hidrocarburos monoterpénicos (%)	28,45
Monoterpenos oxigenados (%)	6,36
Alilbencenos (%)	0,06
Hidrocarburos sesquiterpénicos (%)	11,48
Cetonas (%)	0,44
Sesquiterpenos oxigenados (%)	25,61
Diterpenos oxigenados (%)	0,61
Alcohol alifático (%)	2,02
Aldehídos alifáticos (%)	1,07
Ésteres alifáticos (%)	0,11
Hidrocarburos aromáticos (%)	0,36
Alcanos (%)	16,36
Total de compuestos identificados (%)	92,93

CONCLUSIONES

El aceite esencial obtenido por el método de hidrodestilación de las partes aéreas de *H. laricifolium* colectados en La Libertad en marzo del 2021 presenta una composición química muy variada y que sus componentes mayoritarios son de diferentes naturaleza estructural, los hidrocarburos 2-metiloctano (5,32%), n-nonano (10,2%), los hidrocarburos monoterpénicos α -pineno (9,34%), Z- β -ocimeno (13,33%), E- β -ocimeno (3,15%), el hidrocarburo sesquiterpénico Z-cariofileno (3,24%) y los sesquiterpenos oxigenados óxido de cariofileno (8,71%) y pentanoato de citronela (4,66%). Es la primera vez que se presenta estos resultados obtenidos de la especie colectada en el Perú.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al financiamiento del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería, Proyecto de Investigación Formativa de la facultad de Ingeniería Química y Textil: P-IQ-2021-000772

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Schepetkin IA, Özek G, Özek T, Kirpotina LN, Khlebnikov AI, Quinn MT. Chemical Composition and Immunomodulatory Activity of *Hypericum perforatum* Essential Oils. *Biomolecules*. 2020 Jun 17;10(6):916. doi: 10.3390/biom10060916.
2. Bussmann RW, Malca-Gracia G, Glenn A, Sharon D, Chait G, Díaz D, et al. Minimum inhibitory concentrations of medicinal plants used in Northern Peru as antibacterial remedies. *J Ethnopharmacol*. 2010 Oct 28;132(1):101-8. doi: 10.1016/j.jep.2010.07.048.
3. Khorshidi J, Morshedloo MR, Moradi Sh. Essential oil composition of three Iranian *Hypericum* species collected from different habitat conditions. *Biocatal Agr Biotech*. 2020; 28:101755. doi:10.1016/j.bcab.2020.101755

4. Rodríguez EFR, Sevilla SR, Pizarro YP, Cayatopa VR, Velásquez LP, Espejo MRR, et al. Vegetales tintóreos promisorios más utilizados en la región La Libertad, Perú. *Arnaldoa*. 2017; 24(1): 311 – 332.
5. Laines GI. Estudio del efecto antidepresivo del extracto hidroalcoholico de hojas de *Hypericum laricifolium* (Chinchango) en ratones albinos. [Tesis pregrado]. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos; 2010.
6. Rojas J, Buitrago A, Rojas LB, Morales A. Chemical composition of *Hypericum laricifolium* Juss, Essential oil collected from Mérida-Venezuela. *Med Aromat Plants*. 2013; 2:132. doi: 10.4172/2167-0412.1000132.
7. De Oliveira TS, Bombo AB, De Oliveira ASS, Garcia VL, Appezzato da GB. Seasonal variation of the essential oil two Brazilian native *Aldama* La LLave (Asteraceae) species. *An Acad Bras Ciênc*. 2016; 88(3 suppl.): 1899-1907. doi:10.1590/0001-376520162015-0732
8. Adams RP. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. 4th Ed. Carol Stream, Illinois, USA: Allured Publishing Corporation; 2007. 804 p.
9. Crockett SL. Essential oil and volatile components of the genus *Hypericum* (Hypericaceae). *Nat Prod Commun*. 2010; 5(9): 1493 – 1506.
10. Li H, Zhang B. Analysis of the volatile components in *Hypericum perforatum* L. from northwestern China. *Baoji Wenli Xueyaun Xuebao, Ziran Kexueban* 2006; 26: 200 – 203.
11. Mathis C, Ourisson G Étude Chimiotaxonomique du genre *Hypericum* III. Répartition des carbures saturés et des monoterpènes dans les huiles essentielles d'*Hypericum*. *Phytochemistry* 1964; 3: 133 – 141.
12. Pavlović M, Tzakou O, Petrakis PV, Couladis M. The essential oil of *Hipericum perforatum* L., *Hypericum tetrapterum* Fries., *Hypericum olimpicum* L. growing in Greece. *Flavour and Fragrance Journal* 2006, 21: 84 – 87.
13. Maggi F, Ferretti G. Essential oil comparison of *Hypericum perforatum* L. subsp *perforatum* and *Hypericum perforatum* L. subsp *veronense* (Schrank) Ces. From central Italy. *J Essent Oil Res*. 2008; 20: 492 – 494.
14. Saroglu V, Marin PD, Rancic A, Veljic M, Skaltsa H. Composition and antimicrobial activity of the essential oil of six *Hypericum* species from Serbia. *Biochem Syst Ecol*. 2007; 35: 146 – 152.
15. Smelcerovic A, Spiteller M, Ligon AP, Smelcerovic Z, Raabe N. Essential oil composition of *Hypericum* L. species from Southeastern Serbia and their chemotaxonomy. *Biochem Syst Ecol*. 2007; 35: 99 – 113.