

ACEITES ESENCIALES DE DIVERSAS ESPECIES DE *ARTEMISIA*

VILLAR, A.; CALDUCH, M. L.; ZAFRA-POLO, M. C.

RESUMEN

Se analizan por CCF y CGL los aceites esenciales de especies del género *Artemisia*: *A. herba-alba* Asso var. *glabrescens* Boiss. (*A. valentina* Lamk.) y *A. caerulescens* L. sp. *gallica* (Willd.) K. Person (*A. gallica* Willd.). El análisis comparativo de los resultados pone de manifiesto las diferencias más notorias entre ellas, siendo más acusadas desde un punto de vista cuantitativo. Son componentes mayoritarios de la primera el alcanfor y α -terpineol y en la segunda predominan el alcanfor y α -tuyona.

ABSTRACT

Essential oils from different *Artemisia* species: *A. herba-alba* Asso var. *glabrescens* Boiss. (*A. valentina* Lamk.) and *A. caerulescens* L. sp. *gallica* (Willd.) K. Person (*A. gallica* Willd.) were analysed by TLC¹ and GLC. A comparative study of the results obtained showed that the most important differences between them were those observed from a quantitative point of view. Camphor and α -terpineol were the main components in the first specie; in the second one were camphor and α -thujone.

INTRODUCCION

El desconocimiento en cuanto a la composición de los aceites esenciales de ciertas especies de *Artemisia* existentes en nuestro país, nos ha llevado a iniciar el estudio de algunas de ellas. En un primer estadio se abordó el análisis de la esencia de *A. barrelieri*, que sirvió de base para el posterior estudio comparativo por CCF y y CGL de otras especies valencianas del género: *A. gallica* Willd.

y *A. valentina* Lamk. Así, muy pocos componentes son los descritos para ellas (1,2), siendo los datos referentes a muestras recolectadas en localidades diferentes y siempre fuera de nuestro país. De otro lado, el estudio de *A. herba-alba* var. *glabrescens* (*A. valentina* Lamk.) suscita un mayor interés al no estar perfectamente determinado su encuadre taxonómico. Mientras Flora Europea (3) no reconoce la existencia de la variedad *glabrescens* Boiss., los autores ibéricos, en base a la *glabrescencia* y como consecuencia al color verde oscuro de la planta, la consideran como taxón independiente de la genuína *herba-alba*.

MATERIAL Y METODOS

- Determinación del contenido en aceite esencial

Recolectadas las sumidades floridas de las especies en estudio, se determinó el rendimiento en aceite esencial para cada una de ellas, así como sus correspondientes índices de refracción por la técnica habitual descrita en Farmacopea Europea (4). Al objeto de expresar los rendimientos en % V/P de droga seca, se determinó la humedad por el método gravimétrico. El lugar de recolección y los resultados obtenidos se recogen en el apartado correspondiente (Cuadro 1).

- Análisis por CCF

La comparación entre las 3 esencias se ha llevado a cabo utilizando Silicagel G como fase estacionaria y diversas fases móviles de acuerdo con la polaridad de los distintos componentes. Para la fracción hidrocarbonada de la esencia se ensayaron: ciclohexano, tetracloruro de carbono, hexano y mezclas con distintas proporciones de ellas. Para componentes oxigenados por el contrario, se utilizó benceno, benceno/AcOEt en distintas proporciones así como mezclas diversas de hexano/éter y hexano/AcOEt. En base a los resultados obtenidos se seleccionó el hexano para los primeros y benceno/AcOEt 97:3 para los terpenos oxigenados, siempre con doble recorrido. El revelador ha sido la vainillina sulfúrica y para los componentes carbónicos el Dragendorff.

– Análisis por CGL

Todos los análisis han sido realizados en un cromatógrafo Hewlett-Packard 5830 A, acoplado a un procesador 18850 A Hewlett-Packard con detector de ionización de llama.

Columnas:

- Carbowax 20M 6 FT 10 P Chrom. W-AW DMSC 80.100 de acero.
- OV-17 6 FT 3 P Chrom. W-HP 80.100 de vidrio.

Condiciones de trabajo:

	<u>CARBOWAX 20M</u>	<u>OV-17</u>
Temperatura 1	80° C	55° C
Tiempo 1	4 min.	4 min.
Gradiente	4°/min	4°/min
Temperatura 2	190° C	180° C
Tiempo 2	20 min.	10 min.
Temperatura del bloque de inyección	240° C	250° C
Temperatura del detector	220° C	225° C
Temperatura de seguridad	250° C	250° C
Velocidad de la carta	1 cm/min	1 cm/min
Atenuación	2 ⁹	2 ⁹
Gas portador	35 ml/min	Nitrógeno
Flujo	35 ml/min	35 ml/min

Muestras: 2 μ l de aceite esencial al 1% en éter.

RESULTADOS Y DISCUSION.

Los datos referentes a los distintos rendimientos e índices de refracción se pueden ver en el Cuadro 1, siendo ésta la primera vez que se aportan.

El estudio por CCF nos da una primera aproximación acerca de la composición de las tres esencias. Así, respecto a la fracción hidrocarbonada (ver Cuadro 2 y Fig. 1), se puede decir que existe cualitativamente una mayor similitud entre *A. barrelieri* y *A. valentina*, solo diferenciables en la mancha que aparece a $R_f \times 100 = 92$

presente en la primera y no en la segunda. Más acusadas son las diferencias observadas para la *A. gallica* donde los componentes con $R_f \times 100$ de 67 y 73, no están presentes en ninguna de las otras dos especies estudiadas.

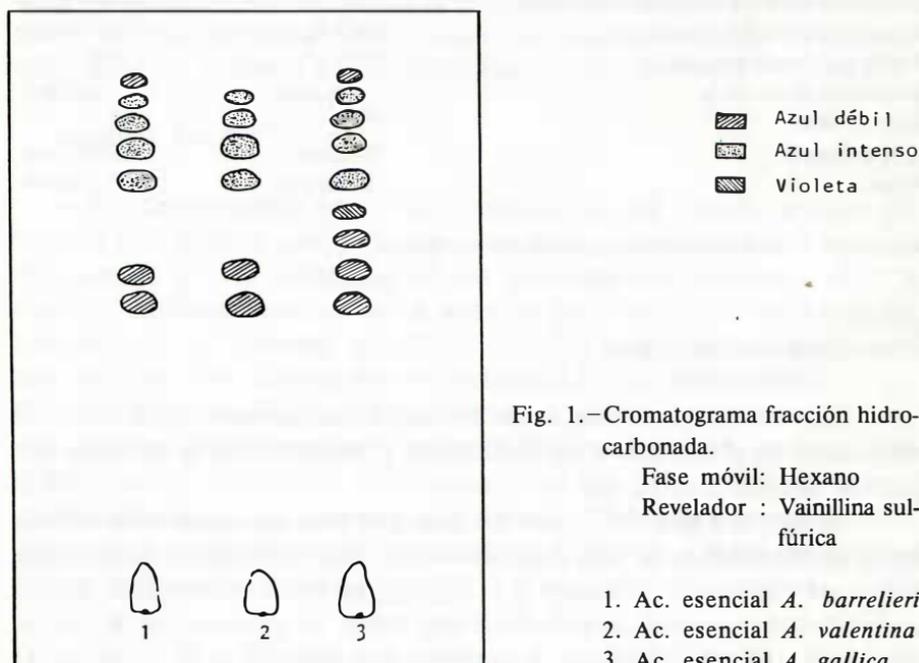
CUADRO 1

ESPECIE	RECOLECCION	HUMEDAD	RENDIMIENTO	IR
<i>A. barrelieri</i>	La Malá (Granada) - Sept.	30%	0,59%	1,466
<i>A. valentina</i>	Jalance (Valencia) - Mayo	33%	0,41%	1,478
<i>A. gallica</i>	Cullera (Valencia) - Junio	38%	0,53%	1,452

CUADRO 2

Valores de $R_f \times 100$: fracción hidrocarbonada

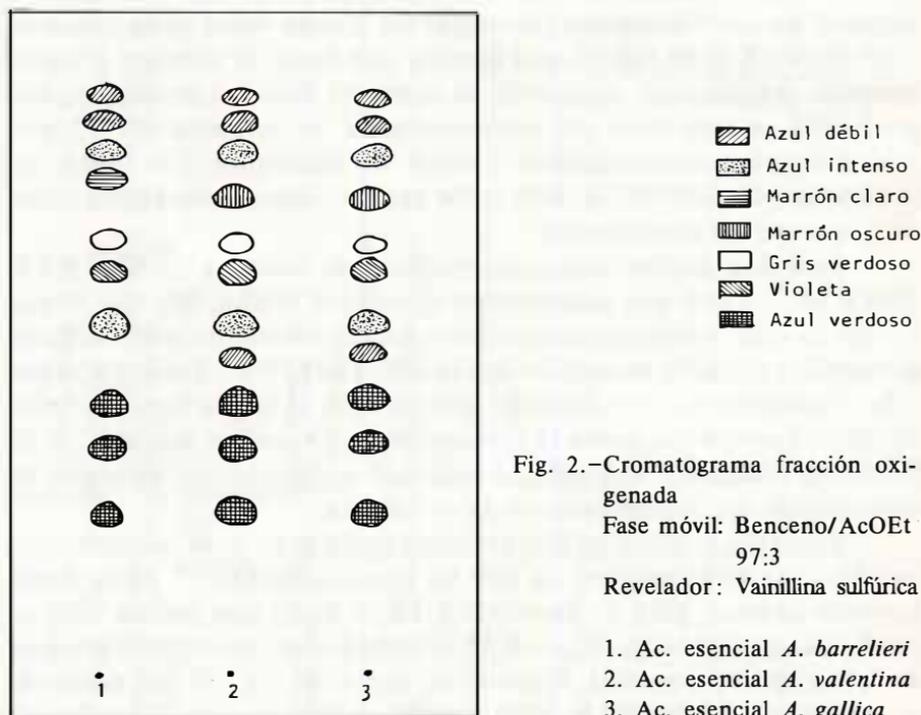
<i>A. barrelieri</i>	92	90	88	84	80	-	-	60	53
<i>A. valentina</i>	-	90	88	84	80	-	-	60	53
<i>A. gallica</i>	92	90	88	85	80	73	67	59	54



En cuanto a la fracción oxigenada (ver Cuadro 3 y Fig. 2) por CCF se aprecia la total similitud entre *A. valentina* y *A. gallica* donde los componentes a $R_f \times 100 = 69$ y 48 no existen en *A. barrelieri*.

CUADRO 3
Valores de $R_f \times 100$: fracción oxigenada

<i>A. barrelieri</i>	86	83	76	73	—	66	59	52	—	41	36	24
<i>A. valentina</i>	85	83	75	—	69	65	59	52	48	42	36	25
<i>A. gallica</i>	85	83	75	—	69	65	59	52	48	42	36	26



Al observar conjuntamente ambas fracciones (hidrocarbonada y oxigenada) cabe deducir que es *A. gallica* quien «a priori» se presenta como aceite esencial más complejo. No obstante tendría que ser la CGL, la que nos aportara datos más concluyentes, en este sentido, ya que por comparación con patrones puros sólo se llegó a la

identificación de : α -pineno (excepto en *A. valentina*) β -pineno, Sabineno, β -cariofileno, eucaliptol, alcanfor, linalol y α -terpineol.

Efectivamente, el análisis por CGL nos indicó la mayor complejidad del aceite esencial de *A. gallica*, al existir un número de picos más elevado tanto cuando se analiza por la columna CARBOWAX 20M, como por la OV-17 (ver Fig. 3 y 4).

Pero como norma general, cabe decir que, las diferencias observadas entre las distintas esencias, no son de excesiva importancia desde el punto de vista cualitativo, ya que éstas afectan a componentes minoritarios. Sí nos ha llamado la atención y creemos es un hecho a señalar, la ausencia de α -pineno en *A. valentina*, así como su bajo contenido en tuyonas.

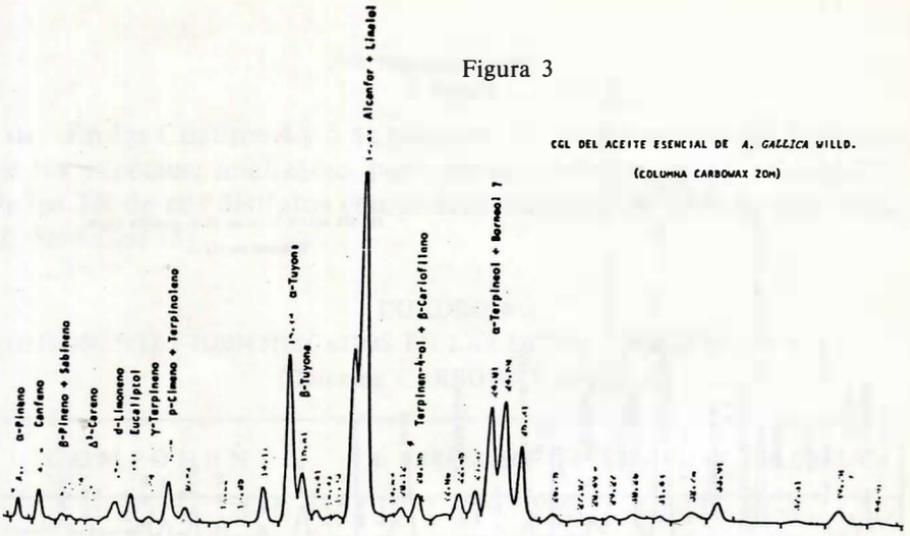
Desde el punto de vista cuantitativo, en *A. valentina* los resultados no son totalmente concordantes. Según datos de la columna CARBOWAX 20M habría que admitir que fuese el alcanfor el componente mayoritario, ocupando el segundo lugar el eucaliptol, seguido del α -terpineol; en contraposición, la columna OV-17 nos indica un porcentaje bastante inferior de eucaliptol. Por tanto, en la columna CARBOWAX 20M debe existir, junto al eucaliptol, otro componente no identificado.

Para la *A. gallica* el pico observado en la columna CARBOWAX 20M a TR = 19,49 que asignamos a alcanfor + linalol, hay que admitir que es prácticamente alcanfor si tenemos en cuenta el minúsculo contenido en linalol detectado con la columna OV-17. Sería por tanto éste el componente mayoritario que justifica el fuerte olor canfóreo de dicha esencia así como la formación de pequeños cristales en el fondo del recipiente tras cierto tiempo de su destilación. El segundo componente en importancia es la α -tuyona.

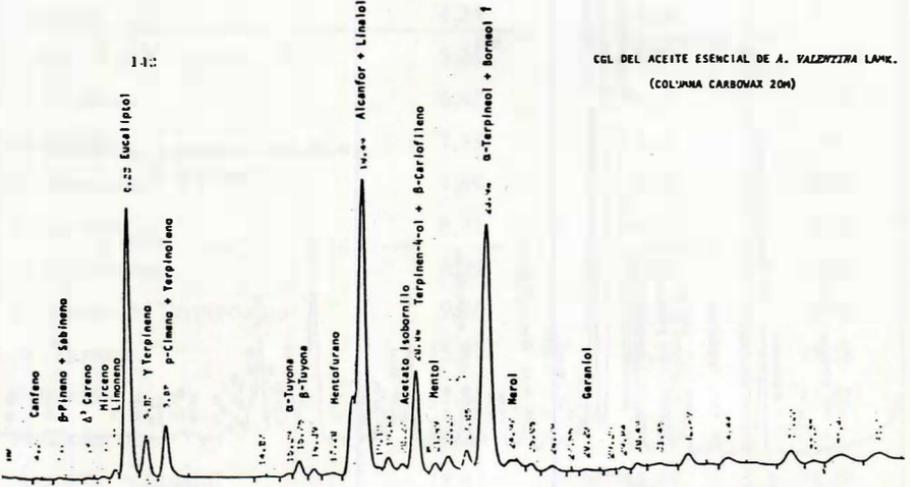
Respecto al nerol se nos presenta la duda de si es componente común a las tres especies, ya que en la columna OV-17 dicho componente aparece para *A. barrelieri* a TR = 16,61 que podría corresponder a los picos con TR = 16,55 detectados en los cromatogramas de las otras dos especies. Cuando se observan los TR del nerol en la columna CARBOWAX 20M, queda perfectamente identificado en *A. barrelieri* (TR = 24,94) y *A. valentina* (24,97), no observándose su correspondiente pico en *A. gallica*. No obstante, interpretamos que siendo componente minoritario, podría quedar enmascarada su existencia y aparecer englobado en el pico de TR = 23,51, por lo que nos declinamos a favor de que sea componente común a las tres especies.

Figura 3

CGL DEL ACEITE ESENCIAL DE *A. GALLICA* WILLD.
(COLUMNA CARBOMAX 20M)

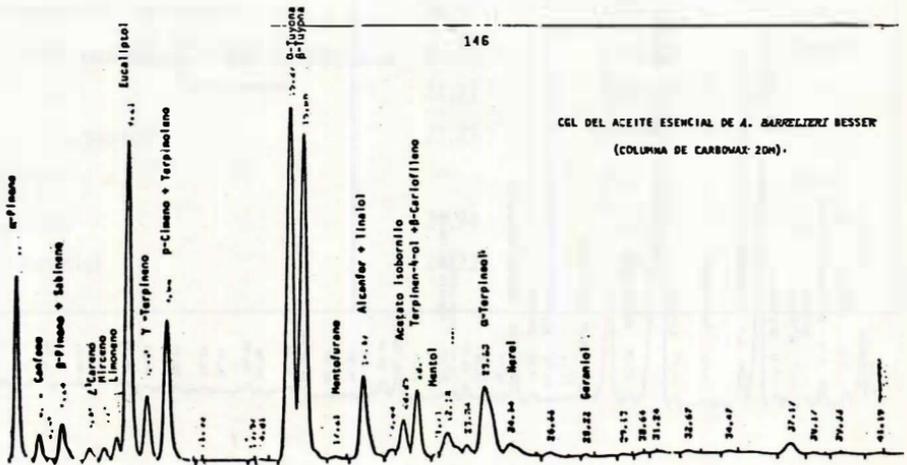


CGL DEL ACEITE ESENCIAL DE *A. VALENTINA* LAMK.
(COLUMNA CARBOMAX 20M)



146

CGL DEL ACEITE ESENCIAL DE *A. BARRETTII* BESSER
(COLUMNA DE CARBOMAX 20M)



En los Cuadros 4 y 5 se resumen los componentes de cada una de las especies, analizadas por ambas columnas, por comparación de los TR de sus distintos componentes con los ya identificados para *A. barrelieri* (5).

CUADRO 4

COMPONENTES IDENTIFICADOS EN LAS DISTINTAS ESENCIAS Y SUS TR
(Columna CARBOWAX 20M)

COMPONENTE	<i>A. BARRELIER</i> ⁵	<i>A. VALENTINA</i>	<i>A. GALLICA</i>
α -Pino	3,28	—	3,29
Canfeno	4,24	4,26	4,24
β -Pino + Sabineno	5,24	5,26	5,23
Δ^3 -Careno	6,45	6,43	6,53
Mirceno	7,15	7,17	—
d-Limoneno	7,69	7,72	7,68
Eucaliptol	8,21	8,23	8,21
γ -Terpineno	8,99	9,02	9,00
p-Cimeno + Terpinoleno	9,86	9,88	9,86
α -Tuyona	15,27	15,29	15,28
β -Tuyona	15,85	15,75	15,81
Mentofurano	17,21	17,20	—
Alcanfor + Linalol	18,47	18,49	18,49
Acetato de Isobornilo	20,25	20,27	—
Terpinen-4-ol + β -Cariofileno	20,85	20,86	20,85
Mentol	21,71	21,69	—
α -Terpineol	23,83	23,96	24,01
Borneol	—	23,96	24,01
Nerol	24,94	24,97	25,31
Geraniol	28,22	28,23	—

CUADRO 5
 COMPONENTES IDENTIFICADOS EN LAS DISTINTAS ESENCIAS Y SUS TR
 (Columna OV-17)

COMPONENTE	A. BARRELIERS ⁵	A. VALENTINA	A. GALLICA
α -Pinoeno	2,71	—	2,72
Canfeno	3,82	—	3,84
β -Pinoeno + Sabineno	4,91	4,89	4,93
Mirceno	5,62	—	5,63
Δ^3 -Careno	6,11	6,05	—
d-Limoneno	7,01	7,01	7,02
Eucaliptol + p-Cimeno	7,84	7,85	7,85
γ -Terpinoeno	8,58	8,57	8,57
terpinoleno	9,81	9,79	9,81
Linalol	11,17	11,11	11,15
α -Tuyona	11,93	11,43	11,94
β -Tuyona	12,29	12,06	12,28
Mentofurano	13,20	13,12	13,18 ?
Mentol	14,21	14,27	—
Borneol	—	14,27 ?	14,17 ?
Alcanfor	14,21	14,27	14,17
Terpinen-4-01	14,21	14,27	14,17
α -Terpineol	15,25	15,25	15,24
Nerol	16,61	15,55	15,55
Geraniol	17,31	17,28	17,30 ?
Acetato Isobornilo	18,13	18,12	18,11
β -Cariofileno	20,87	20,89	20,92
Acetato Nerilo	21,22 ?	—	—

CONCLUSIONES

Tanto la CCF como la CGL aplicadas al análisis comparativo de las tres especies permite concluir que no existen diferencias fundamentales, desde el punto de vista cualitativo, entre los aceites esenciales de unas y otras, a excepción de la ausencia notoria de α -pineno en *A. valentina*. Ahora bien, desde el punto de vista cuantitativo son perfectamente diferenciables, sustituyéndose en *A. valentina* y *A. gallica* el alto contenido en tuyonas, que caracteriza a *A. barrelieri*, por el alcanfor.

La ausencia de α -pineno en *A. valentina*, en contraposición con datos aportados por la bibliografía, donde se señala la existencia del mismo en *A. herba-alba*, así como su bajo contenido en tuyonas, cuando otros autores indican que son componentes mayoritarios, nos permite hipotetizar que nos hallamos ante una especie fitoquímicamente diferente a la por ellos descrita; cabe interpretar este hecho, bien como lógica variación, si tenemos en cuenta la distinta procedencia de ambas muestras, bien porque realmente estamos ante un taxón independiente de la genuina *A. herba-alba*.

BIBLIOGRAFIA

1. BENJILALI, B.; RICHARD, H. (1980): *Riv. Ital. Essence. prof., Pianti off., Aromi, Sap., Comest., Aeros*, 62 (2), 69-74.
2. SEGAL, R.; BRELLER, A.; FEUERSTEIN, I. (1980): *Phytochemistry*, 19, (12), 298-90.
3. TUTIN, T.; HEYWOOD, V.; BURGESS, N.; MOORE, D.; VALENTINE, D.; WALTERS, S.; WEEBB, D.: *Flora Europease*, Richardson, Cambridge, 1976, Iv, 181.
4. PHARMACOPEE EUROPEENNE, Maisonneuve S. A.; Estrasbourg, 1975, III, 69.
5. VILLAR, A.; ZAFRA-POLO, M. C.; CALDUCH, M. L. (1982): *Plant. Med. et Phytother.* (pendiente de publicación).