

# Diagnose comparativa de compostos polifenólicos de *Sambucus nigra* L. e *Sambucus australis* Cham. et Schlecht<sup>1</sup>

Comparative diagnosis of phenol carboxylic acids from *Sambucus nigra* L. and *Sambucus australis* Cham. & Schlecht

Cecília B. Alice<sup>2,4</sup>; Norma C. S. de Siqueira<sup>4,6</sup>; Juliana C. Halbig<sup>7</sup>; Lilian A. Mentz<sup>3,5</sup>; Gilberto A. A. B. e Silva<sup>2,4,6</sup> & Ester I. Goettems<sup>8</sup>

**RESUMO** - Compostos fenólicos, como os ácidos fenolcarboxílico caféico e clorogênico e os flavonóides quercetina, isoquercitrina e rutina foram detectados como principais componentes em *S. nigra* e *S. australis* por técnica cromatográfica bidimensional em papel e em camada delgada.

**PALAVRAS CHAVE** - *Sambucus nigra*; *Sambucus australis*; sabugueiro; ácido caféico; ácido clorogênico; quercetina; isoquercitrina; rutina; cromatografia bidimensional em papel; cromatografia bidimensional em camada delgada

**SUMMARY** - Phenol carboxylic acids as caffeic acid and chlorogenic acid, flavonoids as quercetin, isoquercitrin and rutin have been detected in *S. nigra* and *S. australis* by the two-dimensional paper and thin layer chromatographic analysis.

**KEY WORDS** - *Sambucus nigra*; *Sambucus australis*; elder flowers; caffeic acid; chlorogenic acid; quercetin; isoquercitrin; rutin; the two dimensional paper chromatography; the two dimensional thin layer chromatography

## INTRODUÇÃO

Na indústria da alimentação, os frutos de *S. nigra* tem sido utilizados por seus compostos como ácidos orgânicos, antocianinas, açúcares, pectina e vitaminas (MROZEWSKI *et al.*, 1961; FISCHER, 1967). Nas flores de *S. nigra* há ésteres do ácido hidrocínâmico (STROH, 1962) e flavonóides como a rutina (DAVIDEK, 1961; HAJKOVA *et alii*, 1963). Outros glicosídeos além da rutina foram encontrados em *S. nigra*, totalizando 1,5 a 3%, como a isoquercitrina e hiperosídeo (WAGNER *et alii*, 1984). Em espécies do gênero *Sambucus*, particularmente em *S. nigra*, foi identificado um glicosídeo, do tipo iridóide, denominado morronosídeo (JENSEN *et alii*, 1974).

No presente trabalho, procura-se estabelecer uma análise comparativa dos extratos de *S. nigra* e *S. australis* pelas suas morfologias e por resultados cromatográficos, com vistas aos compostos polifenólicos destas espécies pertencentes à família Caprifoliaceae.

Os farmacógenos de ambas têm sido usados na terapêutica popular: *S. australis* como digestivo, diurético, sudorífero, anticatarral ou laxante, em doses maiores (GONZALES *et alii*, 1937;

TOURSARKISSIAN, 1980); *S. nigra*, internamente, também como diurético, sudorífero e ainda antireumático, laxante suave e em afecções respiratórias; externamente, em dermatoses e furúnculos (SIMÕES *et alii*, 1986).

## MATERIAL E MÉTODOS

O material botânico é constituído de sabugueiros de 2 espécies, pertencentes ao gênero *Sambucus*, família Caprifoliaceae:

- *Sambucus australis* Cham. et Schlecht., que não apresenta sinônimos e  
- *Sambucus nigra* L., cuja sinonímia científica é *S. arborescens*; *S. aurea*, *S. dissecta*, *S. elegans*, *S. floribunda*, *S. florida*, *S. laciniata*, *S. lanceolata*, *S. leucocarpa*, *S. linearis*, *S. medulosa*, *S. monstrosa*, *S. pulverulenta*, *S. rotundifolia*, *S. virescens* e *S. vulgaris*.

A coleta de *S. australis* foi realizada na grande Porto Alegre, RS. As amostras de *S. nigra* foram obtidas no comércio local e ambas as espécies, encaminhadas para a identificação sistemática.

*Sambucus australis* Cham. et Schlecht. é espécie originária do Sul do Brasil, Paraguai, Uruguai e norte da Argentina. Ocorre esporadicamente cultiva-

da como ornamental e medicinal.

*Sambucus nigra* é espécie originária da Europa; Ásia e norte da África e cultivada no sul do Brasil.

## Descrição do Farmacógeno

*Sambucus australis* Cham. et Schlecht: flores dimorfas, aparentemente hermafroditas, mas, fisiologicamente unissexuais, pentâmeras (raro tetrâmeras na mesma inflorescência), diclamídeas, gamopétalas, actinomorfas, glabras, brancas, reunidas em densas cimeiras umbelado-corimbiformes. Cálice pentadentado, lobos obtusos, persistente, verde-claro. Corola de 5 a 8 mm de diâmetro, rotada, tubo curto, lobos ovados, subagudos, de prefloração imbricada. Flores femininas com cinco estames normais mas indeiscentes, muito mais curtos que a corola, com gineceu de ovário ínfero, pentacarpelar, gamocarpelar, pentalocular, com um rudimento seminal em cada lóculo, com um disco anelado proeminente e estilete nulo, estigma sésil, plano, pentalobado. Flores masculinas com cinco estames normais férteis e deiscentes, tão compridos como as pétalas e ovário igual ao das flores femininas; flores caducas após a ante-

<sup>1</sup>Pesquisa realizada com apoio do CNPq; <sup>2</sup>Mestre em Farmácia; <sup>3</sup>Mestre em Botânica; <sup>4</sup>Professor Adjunto de Farmacognosia; <sup>5</sup>Professor Adjunto de Botânica;

<sup>6</sup>Livre-docente de Farmacognosia; <sup>7</sup>Bolsista de aperfeiçoamento do CNPq; <sup>8</sup>Bolsista de iniciação científica do CNPq

se, portanto, não frutificando. Anteras subovadas, extrorsas, dorsifixas em ambas as flores.

*Sambucus nigra* L.: flores hermafroditas, pentâmeras, diclamídias, gamopétalas, actinomorfas, glabras, brancas a amareladas, reunidas em densas cimeiras umbelado-corbiformes. Cálice pentadentado, lobos triangulares, persistente, verde-claro. Corola de 4 a 5 mm de diâmetro, rotada, tubo curto, lobos, ovados, subagudos, de pefloração imbricada. Estames 5, epipétalos, alternipétalos, de comprimento quase igual ao das pétalas. Anteras subovadas, extrorsas. Gineceu de ovário inferior, tricarpelar, gamocarpelar, trilocu-

lar, com um rudimento seminal em cada lóculo. Disco anelado proeminente com estilete curtíssimo e estigma sésseil, trilobado.

### Extração

As flores, constituindo os farmacógenos de *S. australis* e *S. nigra*, foram submetidas, separadamente, à extração por solventes sucessivos, em aparelho de Soxhlet, de modo a serem obtidas diferentes frações, que foram concentradas em evaporador rotatório, sob pressão reduzida, completando-se a secagem em banho-maria para a obtenção dos extratos. (Fig. 1)

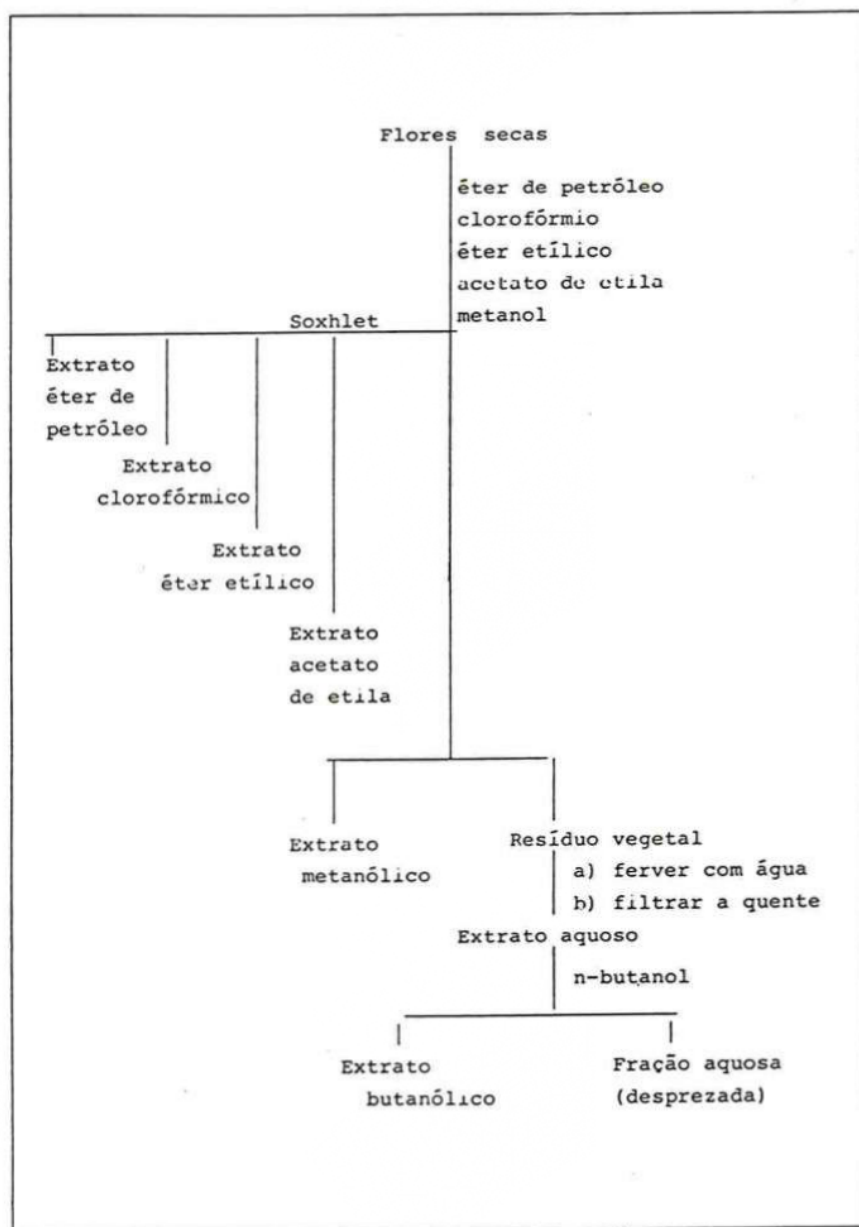


Fig. 1 - Obtenção dos extratos de *S. australis* e *S. nigra*

Todos os extratos foram testados por técnicas cromatográficas bidimensionais em papel e em camada delgada.

### Cromatografia

As soluções amostras dos diferentes extratos foram diluídas em metanol e aplicadas com idêntica concentração.

A cromatografia bidimensional em papel foi desenvolvida através do esquema de Mabry (MABRY *et alii*, 1970). O papel utilizado, Schleicher & Schuller, com as medidas recomendadas, foi submetido aos sistemas indicados para cada desenvolvimento, álcool ter-butílico, ácido acético e água (3:1:1) seguido por ácido acético 15%. Foram testados, separadamente, os extratos das porções acetato de etila, metanólica e butanólica de *S. australis* e *S. nigra*, visualizando-se à ultravioleta 365nm e amônia.

A cromatografia bidimensional em camada delgada foi aplicada usando-se placas de 20cm x 20cm x 0,25mm, preparadas com 20g de celulose microcristalina como adsorvente, 15ml de metanol e 40ml de água. Dos dois sistemas de eluição, foi utilizado, primeiramente, a fase superior de butanol, ácido acético, água (4:1:5) e depois ácido acético 30%, em cuba não saturada. Nos desenvolvimentos cromatográficos, foram analisadas as mesmas frações aplicadas na cromatografia em papel e substâncias de referência. A revelação foi feita com ultravioleta, amônia e cloreto de alumínio 3% em metanol.

### RESULTADOS

Com relação à morfologia dos farmacógenos, as diferenças básicas entre as espécies de *Sambucus* analisadas são observadas no gineceu, que em *S. australis* é pentacarpelar e pentalocular, e em *S. nigra* é tricarpelar e trilocular.

Sugere-se que os principais compostos fenólicos encontrados nas inflorescências de *S. australis*, também estão presentes em flores de *S. nigra*, o que foi comprovado por cromatografia em papel e em camada delgada bidimensional, com substâncias de referência.

Nos desenvolvimentos bidimensionais por cromatografia em papel, para uma determinação preliminar, diferentes tipos de flavonóides podem ocorrer em áreas características, correspondentes àquelas indicadas no esquema de Mabry. Pelos resultados, há possibilidade de haver nas frações acetato de etila:

*S. nigra* - agliconas de flavona, flavonol, biflavonil, chalcona, aurona, isoflavona ou flavanona; 3-O-monoglicosídeos de flavonol ou 3-O-diglicosídeos de flavonol.

*S. australis* - as mesmas agliconas ou ainda agliconas de dihidroflavonol e os mesmos glicosídeos.

Nas frações metanólicas, as possibilidades são em:

*S. nigra* - agliconas de isoflavonas, flavanonas ou dihidroflavonol; 3-O-monoglicosídeos de flavonol ou 3-O-diglicosídeos de flavonol;

*S. australis* - agliconas de dihidroflavonol; 3-O-monoglicosídeos de flavonol ou de dihidroflavonol; 3-7-O-diglicosídeos de flavonol.

Para as frações butanólicas, o esquema de Mabry sugere a presença de:

*S. nigra* - agliconas de dihidroflavonol, isoflavonas ou flavanonas.

*S. australis* - agliconas de dihidroflavonol; 3-O-monoglicosídeos de flavonol ou 3-O-diglicosídeos de flavonol.

Do que foi exposto, diferem os extratos das 2 plantas, no que se refere à possibilidade de *S. australis* poder apresentar, além daqueles compostos flavonóidicos comuns também a *S. nigra*, outros, tais como, 3-O-monoglicosídeos de dihidroflavonol e 3,7-O-diglicosídeos de flavonol.

São apresentados a seguir, os esquemas diagramados referentes à localização, no cromatograma de substâncias aglicônicas e glicosídicas que podem ser encontradas em *S. australis* e *S. nigra*. (fig. 2) (Fig. 3)

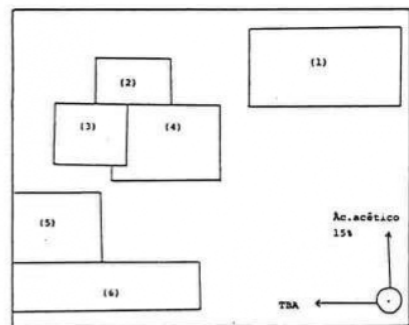


Fig. 2 - Esquema de Mabry para *S. australis*

- Na Fig. 2, as correspondências são:
- 1 - 3,7-O diglicosídeos de flavonol
  - 2 - 3-O-monoglicosídeos de dihidroflavonol
  - 3 - agliconas de dihidroflavonol
  - 4 - 3-O-diglicosídeos de flavonol
  - 5 - agliconas de isoflavonas e flavanonas

6 - agliconas de flavona, flavonol, biflavonol, chalcona e aurona.

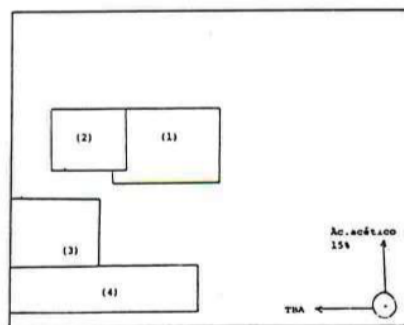


Fig. 3 - Esquema de Mabry para *S. nigra*

- Na Fig. 3, as correspondências são:
- 1 - 3-O-diglicosídeos de flavonol
  - 2 - agliconas de dihidroflavonol
  - 3 - agliconas de isoflavonas e flavanonas
  - 4 - agliconas de flavona, biflavonol, chalcona e aurona.

Verificou-se por cromatografia em camada delgada que o ácido caféico tem presença confirmada em extratos da fração acetato de etila de flores de *S. nigra* e *S. australis*, e também na fração metanólica de *S. nigra*; o ácido clorogênico é comum nos extratos das frações acetato de etila e butanólica de flores de *S. nigra* e *S. australis* e da fração metanólica de *S. nigra*.

Quanto aos compostos flavonóidicos, propriamente ditos, são indicados pela mesma técnica referida, isoquercitrina nos extratos das frações etérea, acetato de etila, metanólica e butanólica de flores de *S. australis*, e acetato de etila e metanólica de *S. nigra*; a quercetina está presente nas frações etérea, clorofórmica e acetato de etila de flores de *S. nigra*; em *S. australis*, nas frações acetato de etila e butanólica; a rutina é detectada nos extratos das frações acetato de etila, metanólica e butanólica de *S. nigra* e *S. australis*.

Portanto, pela análise cromatográfica bidimensional de ambos os vegetais *S. nigra* e *S. australis*, é positivada a presença de quercetina ou quercetol e seus glicosídeos glicosilquercetina e ramnoglicosilquercetina, respectivamente isoquercitrina e rutina, possibilidade indicada pelo diagrama de Mabry. A identificação espectroscópica deverá ser efetuada para confirmação.

### CONCLUSÕES

Analisados os resultados, conclui-se que:

- 1 - o gineceu de *S. australis* é pentacarpelar e pentalocular enquanto em *S. nigra* é tricarpelar e trilocular, o que constitui a diferenciação morfológica dos farmacógenos das duas espécies;
- 2 - podem ser diferenciados os extratos das flores de *S. australis* e *S. nigra* pela presença de flavonóides do tipo 3-O-monoglicosídeo de dihidroflavonol e 3,7-O-diglicosídeo do flavonol em *S. australis*;
- 3 - os ácidos caféico e clorogênico são encontrados nas flores de *S. australis* e *S. nigra*;
- 4 - a presença de flavonóides quercetina, isoquercitrina e rutina é comum às flores de *S. australis* e *S. nigra*, respectivamente aglicona de flavonol, 3-O-monoglicosídeo da quercetina e o 3-O-rutinosídeo da quercetina.

### BIBLIOGRAFIA

- Alice, C. B.; Siqueira, N. C. S.; Silva G. A. A. B.; Moreno, P. R. - "Ramnoglicosídeo de 5, 7, 3', 4' - tetrahidroxiflavonol de flores e folhas de *Sambucus australis* Cham. Schlecht. (Caprifoliaceae) do Rio Grande do Sul, 38ª Reunião Anual da SBPC, Curitiba, Pr, 1986.
- Davidek, J. - Isolation of chromatographically pure rutin from flowers of elder. *Nature*, 189, 487-8, 1961.
- Fischer, R.; Freire, G. - Titrimetric determination of L-ascorbic acid in colored solutions L-ascorbic acid content and effects on its preservation in commercial fruit juices and unfermented grape juices. *Deut. Apoth. Ztg*, 107(32): 1108-16, 1967.
- Gonzalez, M.; Lombardo, A.; Vallarino, A. J. - *Plantas de la medicina vulgar del Uruguay*. Montevideo, Cerrito. 1937. 141p.
- Hajkova, I. I.; Brazdova, V. - The content of some principals in *S. nigra* flowers. *Farm. Ubozr.* 32(8): 343-7, 1963.
- Jensen, S. R.; Nielsen, B. J. - Morronoiside in *Sambucus* species. *Phytochemistry*, 13(2), 517-8, 1974.
- Lawrie, W.; Mclean, J.; Paton, A. C. - Triterpenoids in the bark of elder (*S. nigra*). *Phytochemistry*, 3(2): 267-8, 1964.
- Mabry, T. J.; Markham, K. R.; Thomas, M. B. - *The systematic identification of flavonoids*. New York, 1970. 354p.
- Mrozewski, S.; Wotoik, B. - Fruit of *S. nigra* and its utilization in the food industry *Przamyśl Spożywczy*. 15, 682-5, 1961.
- Siqueira, N. C. S.; Alice, C. B.; Silva, G. A. A. B.; Mentz, L. A. - *Atlas farmacognóstico. Plantas medicinais do Rio Grande do Sul*. (a ser publicado).
- Stroh, H. H.; Schaefer, H.; Haschüle, E. - D-glucose esters of hydroxycinnamic acids in *S. nigra*. *Z. Chem.*, 2: 373-4, 1962.
- Toursarkissian, M. - *Plantas medicinales de la Argentina*. Buenos Aires, Hemisferio Sur. 1980. 178p.
- Wagner, H.; Bladt, S.; Zgainski, E. M. - *Plant Drug Analysis*. Berlin. 1984. 320p.