

Caracterização do perfil fenólico de extratos aquosos de *Matricaria recutita* L. obtidos por decocção

Characterization of the phenolic profile of *Matricaria recutita* L. aqueous extracts obtained by decoction

Cristina Caleja^{1,2}, Lillian Barros¹, Maria Beatriz P. P. Oliveira², Celestino Santos-Buelga³ e Isabel C.F.R. Ferreira^{1,*}

¹ Centro de Investigação de Montanha (CIMO), ESA, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal

² REQUIMTE/LAQV, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Rua Jorge Viterbo Ferreira n.º 228, 4050-313 Porto, Portugal

³ GIP-USAL, Faculdade de Farmácia, Universidade de Salamanca, Campus Miguel de Unamuno, 37007 Salamanca, Espanha

(*E-mail: iferreira@ipb.pt)

<http://dx.doi.org/10.19084/RCA16212>

Recebido/received: 2016.12.22

Recebido em versão revista/received in revised form: 2017.03.10

Aceite/accepted: 2017.03.10

RESUMO

As plantas aromáticas são usualmente utilizadas no nosso quotidiano na preparação de infusões e decocções por apresentarem benefícios comprovados para a saúde do consumidor. A presença de compostos fenólicos poderá ser responsável por esses efeitos. Neste trabalho, submetem-se amostras de *Matricaria recutita* L. (camomila) a uma extração por decocção para posterior caracterização química por HPLC-DAD-ESI/MS. Nessa análise foram identificados dezanove compostos fenólicos dos quais nove flavonoides e dez ácidos fenólicos. Os ácidos fenólicos representaram o grupo maioritário presente nas decocções de *M. recutita* (23,66±0,27 mg/g de extrato liofilizado), no qual quatro compostos foram identificados como possíveis derivados do ácido cafeoil-2,7-anidro-3-desoxi-2-octulopiranosónico (CDOA), sendo o di-CDOA o ácido mais abundante (6,83±0,05 mg/g). De entre os flavonoides identificados (concentração total: 17,89±0,91 mg/g), o luteolin-*O*-glucuronido surgiu como o composto principal (4,80±0,54 mg/g). As flores de camomila poderão ser consideradas para obter ingredientes com propriedades bioativas para utilização individual ou incorporação em alimentos como conservantes naturais e/ou agentes funcionais.

Palavras-chave: *Matricaria recutita* L., compostos fenólicos, HPLC-DAD-ESI/MS.

ABSTRACT

Aromatic plants are commonly used in the preparation of infusions and decoctions because they have proven benefits for consumer health. The presence of phenolic compounds may be responsible for these effects. In this work, *Matricaria recutita* L. (chamomile) samples, were submitted to a decoction extraction and further analyzed by HPLC-DAD-ESI/MS. In the analysis, nineteen phenolic compounds were identified including nine flavonoids and ten phenolic acids. Phenolic acids represented the major group present in *M. recutita* decoctions (23,66±0,27 mg/g of freeze-dried extract), in which four compounds were identified as potential derivatives of di-caffeoyl-2,7-anhydro-3-deoxy-2-octulopyranosonic acid (CDOA), being di-CDOA the most abundant acid (6,83±0,05 mg/g). Among the identified flavonoids (total concentration: 17,89±0,91 mg/g), luteolin-*O*-glucuronide appeared as the major compound (4,80±0,54 mg/g). Chamomile flowers may be considered to obtain ingredients with bioactive properties for individual use or incorporation into foods as natural preservatives and/or functional agents.

Keywords: *Matricaria recutita* L., phenolic compounds, HPLC-DAD-ESI/MS.

INTRODUÇÃO

Nos tempos que correm, os consumidores preferem alimentos com incorporação mínima de aditivos sintéticos ou, de preferência, apenas com ingredientes naturais. Atualmente vários compostos naturais ou extratos de plantas são utilizados como aditivos para melhorar a qualidade dos alimentos. Um dos efeitos mais estudados destes aditivos é a sua atividade antioxidante (Rasooli, 2007). Além disso, estes compostos/extratos podem ainda conferir propriedades bioativas aos alimentos. Assim, extratos naturais ricos em compostos fenólicos surgem como alternativas aos óleos essenciais, muito utilizados medicinalmente, mas que, por vezes, têm alguma toxicidade associada (Zapata e Smaghe, 2010; Assis *et al.*, 2011). Estas moléculas têm sido também relacionadas com a prevenção do envelhecimento e de várias doenças relacionadas com o stress oxidativo, tais como cancro ou doenças neurodegenerativas (Procházková *et al.*, 2011; Weng e Yen, 2012).

Na literatura, a camomila (*Matricaria recutita* L.) é descrita como uma fonte de compostos fenólicos, nomeadamente flavonoides, que contribuem para as suas propriedades antioxidantes (Guimarães *et al.*, 2013). Assim é uma das plantas mais utilizadas no nosso quotidiano, principalmente na forma de infusão ou decocção, devido aos diversos efeitos benéficos para a saúde tais como antimicrobianos, neuroprotetores, anti-alérgicos, anti-inflamatórios e antitumorais (Chandrashekar *et al.*, 2011; Ranpariya *et al.*, 2011, Silva *et al.*, 2012; Matic *et al.*, 2013).

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras secas de flores de *M. recutita* L. (camomila) fornecidas pela empresa Américo Duarte Paixão Lda. (ADP) (colheita 2013), foram reduzidas a pó e submetidas a uma decocção com o objetivo de obter um extrato rico em compostos fenólicos. A decocção foi realizada adicionando 1 g de planta a 200 mL de água destilada, que foram deixadas numa placa de aquecimento em ebulição durante 5 min, e em repouso por mais 5 min. A mistura foi filtrada, congelada e liofilizada. Os compostos fenólicos foram determinados por HPLC, tal como descrito anteriormente pelos autores (Barros *et al.*,

2013). A deteção foi feita num detetor de díodos (DAD), utilizando 280 a 370 nm como comprimentos de onda, e num espectrómetro de massa (MS) ligado ao sistema de HPLC. Os compostos fenólicos foram identificados por comparação do seu tempo de retenção e dos seus espectros UV-vis e de massa, com soluções-padrão, quando disponíveis. Caso contrário, os picos foram identificados por aproximação comparando as informações obtidas com os dados disponíveis na literatura. Os resultados são expressos em mg/g decocção liofilizada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apesar de a infusão ser usualmente a forma mais consumida de *M. recutita* pela população, os resultados obtidos (não apresentados) demonstram que a decocção apresentou mais compostos fenólicos para além de um maior rendimento de extração comparativamente com a infusão o que permite obter uma maior quantidade de extrato resultante de uma menor quantidade de planta.

Tal como podemos observar no Quadro 1, foram detetados dezanove compostos fenólicos (incluindo ácidos fenólicos e flavonoides) nas decocções de *M. recutita*. Os ácidos fenólicos constituem o grupo maioritário (23,66±0,27 mg/g). Foram identificados quatro compostos como possíveis derivados do ácido cafeoil-2,7-anidro-3-desoxi-2-octulopiranosónico (CDOA), sendo o di-CDOA o ácido mais abundante (6,83±0,05 mg/g). É de salientar que esta terá sido a primeira vez que este tipo de compostos foi identificado em flores de *M. recutita*.

O luteolin-O-glucuronídeo surgiu como o composto mais abundante (4,80±0,54 mg/g) dos flavonoides identificados (concentração total: 17,89±0,91 mg/g). Este composto não tem sido encontrado em *M. recutita* no entanto, os glucósidos de luteolina são normalmente identificados em quantidades relevantes em flores de camomila e nas suas infusões (Guimarães *et al.*, 2013; Avula *et al.*, 2014; Haghgi *et al.*, 2014).

Quadro 1 - Tempo de retenção (Tr), proposta de identificação e quantificação dos compostos fenólicos presentes na decoção de camomila. Os resultados são apresentados como média \pm desvio padrão (n = 9)

Composto	Tr (min)	Proposta de identificação	Quantificação (mg/g)
1	5,6	Hexóxido de ácido cafeico	0,25 \pm 0,04
2	6,1	Ácido protocatéquico	0,42 \pm 0,04
3	7,8	Ácido 5-O-cafeoilquínico	5,87 \pm 0,03
4	8,5	3-CDOA	1,62 \pm 0,06
5	11,1	Ácido cafeico	1,45 \pm 0,03
6	16,1	Miricetin-3-O-glucósido	4,57 \pm 0,13
7	17,8	Isorhamnetin-O-di-hexósido	0,74 \pm 0,09
8	19,2	Quercetin-3-O-glucósido	0,70 \pm 0,06
9	19,8	Luteolin-7-O-glucosido	1,89 \pm 0,18
10	20,2	Luteolin-O-glucurónido	4,80 \pm 0,54
11	21,9	Ácido <i>cis</i> 3,5-O-dicafeoilquínico	1,71 \pm 0,02
12	22,1	Ácido <i>trans</i> 3,5-O-dicafeoilquínico	1,30 \pm 0,06
13	22,6	3,9-diCDOA	1,21 \pm 0,02
14	23,0	4,9-diCDOA (ou 3,4 diCDOA)	6,83 \pm 0,05
15	24,6	Apigenin-7-O-glucósido	3,24 \pm 0,11
16	27,2	Isorhamnetin -O-acetil-hexósido	0,14 \pm 0,04
17	29,5	Apigenin-7-O-acetilglucósido	1,08 \pm 0,13
18	30,1	Apigenina	0,73 \pm 0,02
19	32,8	3,4,9-triCDOA	3,00 \pm 0,36
Ácidos fenólicos totais			23,66 \pm 0,27
Flavonoides totais			17,89 \pm 0,91
Compostos fenólicos totais			41,54 \pm 1,18

CDOA-ácido cafeoil-2,7-anidro-3-desoxi-2-octulopiranosônico.

CONCLUSÕES

A caracterização dos extratos de camomila obtidos por decoção revelou a presença de compostos fenólicos que podem ser responsáveis pela sua atividade antioxidante e antimicrobiana. Devido à crescente procura por parte dos consumidores por alimentos funcionais e tendo em conta os resultados apresentados, a continuidade deste trabalho resultou no desenvolvimento de novos produtos recorrendo à incorporação deste extrato em matrizes alimentares com objetivo de as tornar funcionais e aumentar o seu tempo de prateleira (mais detalhes em Caleja *et al.*, 2015).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal) e ao FEDER no âmbito do programa PT2020 pelo apoio financeiro ao CIMO (UID/AGR/00690/2013), REQUIMTE (UID/QUI/50006/2013 – POCI/01/0145/ FERDER/007265) e pelo financiamento das bolsas de C. Caleja (SFRH/BD/93007/2013) e L. Barros (SFRH/BPD/107855/2015).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Assis, C.; Gondim, M.; Siqueira, H. & Câmara, C. (2011) – Toxicity of essential oils from plants towards *Tyrophagus putrescentiae* (Schrank) and *Suidasia pontifica* Oudemans (Acari: Astigmata). *Journal of Stored Products Research*, vol. 47, n. 4, p. 311-315. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jspr.2011.04.005>
- Avula, B.; Wang, Y.-H.; Wang, M.; Avonto, C.; Zhao, J.; Smillie, T.J.; Rua, D. & Khan, I.A. (2014) – Quantitative determination of phenolic compounds by UHPLC-UV-MS and use of partial least-square discriminant analysis to differentiate chemotypes of Chamomile/*Chrysanthemum* flower heads. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 88, p. 278-288. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2013.08.037>
- Barros, L.; Pereira, E.; Calhelha, R.C.; Dueñas, M.; Carvalho, A.M.; Santos-Buelga, C. & Ferreira, I.C.F.R. (2013) – Bioactivity and chemical characterization in hydrophilic and lipophilic compounds of *Chenopodium ambrosioides* L. *Journal of Functional Foods*, vol. 5, n. 4, p. 1732-1740. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2013.07.019>
- Caleja, C.; Barros, L.; Antonio, A.L.; Ciric, A.; Barreira, J.C.M.; Sokovic, M.; Oliveira, M.B.P.P.; Santos-Buelga, C. & Ferreira I.C.F.R. (2015) – Development of a functional dairy food: Exploring bioactive and preservation effects of chamomile (*Matricaria recutita* L.). *Journal of functional foods*, vol. 16, p. 114-124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2015.04.033>
- Chandrashekhar, V.M.; Halagali, K.S.; Nidavani, R.B.; Shalavadi, M.H.; Biradar, B.S., Biswas, D. & Muchchandi, I.S. (2011) – Anti-allergic activity of German chamomile (*Matricaria recutita* L.) in mast cell mediated allergy model. *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 137, n. 1, p. 336-340. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jep.2011.05.029>
- Guimarães, R.; Barros, L.; Dueñas, M.; Calhelha, R.C.; Carvalho, A.M.; Santos-Buelga, C.; Queiroz, M.J.R.P. & Ferreira, I.C.F.R. (2013) – Infusion and decoction of wild German chamomile: Bioactivity and characterization of organic acids and phenolic compounds. *Food Chemistry*, vol. 136, n. 2, p. 947-954. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.007>
- Haghi, G.; Hatami, A.; Safaei, A. & Mehran, M. (2014) – Analysis of phenolic compounds in *Matricaria chamomilla* and its extracts by UPLC-UV. *Research in Pharmaceutical Sciences*, vol. 9, p. 31-37.
- Matić, I.Z.; Juranić, Z.; Savikin, K.; Zdunić, G.; Nadvinski, N. & Godevac, D. (2013) – Chamomile and marigold tea: Chemical characterization and evaluation of anticancer activity. *Phytotherapy Research*, vol. 27, n. 6, p. 852-858. <http://dx.doi.org/10.1002/ptr.4807>
- Procházková, D.; Bousová, I. & Wilhelmová, N. (2011) – Antioxidant and prooxidant properties of flavonoids. *Fitoterapia*, vol. 82, n. 4, p. 513-523. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fitote.2011.01.018>
- Ranpariya, V. L.; Parmar, S. K.; Sheth, N. R. & Chandrashekhar, V. M. (2011) – Neuroprotective activity of *Matricaria recutita* against fluoride-induced stress in rats. *Pharmaceutical Biology*, vol. 49, n. 7, p. 696-701. <http://dx.doi.org/10.3109/13880209.2010.540249>
- Rasooli, I. (2007) – Food preservation – A biopreservative approach. *Food*, vol. 1, p. 111-136.
- Silva, N.C.; Barbosa, L.; Seito, L.N. & Fernandes, A. (2012) – Antimicrobial activity and phytochemical analysis of crude extracts and essential oils from medicinal plants. *Natural Product Research*, vol. 26, n. 16, p. 1510-1514. <http://dx.doi.org/10.1080/14786419.2011.564582>
- Weng, C. & Yen, G. (2012) – Chemopreventive effects of dietary phytochemicals against cancer invasion and metastasis: Phenolic acids, monophenol, polyphenol, and their derivatives. *Cancer Treatment Reviews*, vol. 38, n. 1, p. 76-87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ctrv.2011.03.001>
- Zapata, N. & Smagghe, G. (2010) – Repellency and toxicity of essential oils from the leaves and bark of *Laurelia sempervirens* and *Drimys winteri* against *Tribolium castaneum*. *Industrial Crops and Products*, vol. 32, n. 3, p. 405-410. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.06.005>