

## Estudio químico de los metabolitos secundarios volátiles de flores y hojas de *Cyanthillium cinereum* (L.) H. Rob. recolectada en Juan de Acosta (Atlántico, Colombia)

[Chemical study of the volatile secondary metabolites of flowers and leaves of *Cyanthillium cinereum* (L.) H. Rob from Juan de Acosta (Atlántico, Colombia)]

Amner MUÑOZ-ACEVEDO<sup>1</sup>, Adriana L. MÉNDEZ-BELTRÁN<sup>2</sup>, Eliana M. ORTEGA-MORALES<sup>2</sup>  
& Mónica E. NIÑO-PORRAS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad del Norte/División de Ciencias Básicas/Departamento de Química y Biología/Laboratorio de Investigaciones en Química,

<sup>2</sup>Universidad del Atlántico/Facultad de Química y Farmacia  
Barranquilla, Colombia.

Contactos / Contacts: Amner MUÑOZ-ACEVEDO - E-mail address: [amnerm@uninorte.edu.co](mailto:amnerm@uninorte.edu.co)

### Abstract

Volatile fractions and essential oils obtained from the flowers and leaves of *Cyanthillium cinereum*, isolated by simultaneous-distillation extraction (SDE) and conventional hydrodistillation (HD), were analyzed by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS). The most abundant compounds found in the volatile fractions were: (a). flowers –  $\alpha$ -cadinol (14.4%),  $\delta$ -cadinene (11.0%), thymohydroquinone dimethyl ether (7.0%),  $\alpha$ -humulene (6.4%),  $\tau$ -muurolol (5.8%), and terpinen-4-ol (5.1%); and, (b). leaves –  $\alpha$ -cadinol (20.3%),  $\delta$ -cadinene (11.7%), germacrene D-4-ol (9.1%),  $\tau$ -muurolol (6.5%), terpinen-4-ol (5.8%), and elemol (5.1%). As main compounds in the essential oils (EO) were identified: (c). flowers –  $\delta$ -cadinene (15.8%),  $\alpha$ -cadinol (15.7%),  $\alpha$ -humulene (9.6%),  $\tau$ -muurolol (6.1%), thymohydroquinone dimethyl ether (5.5%), and  $\tau$ -cadinol (4.4%); and, (d). leaves –  $\alpha$ -cadinol (23.2%), elemol (10.6%),  $\delta$ -cadinene (9.9%),  $\tau$ -muurolol (8.2%), germacrene D-4-ol (6.1%), and terpinen-4-ol (4.9%). The yield achieved in the isolation of EO was 0.09%, for the flowers and leaves. Similarly, volatile fractions and essential oils, classified according to the terpene structures and chemical functionality, were represented by cadinane type sesquiterpene bicyclic hydrocarbons (19.8-30.9%) and their alcohols (36.2-46.2%).

**Keywords:** *Cyanthillium cinereum*, hydrodistillation, “little deer”, SDE, GC-MS, essential oils, volatile fractions.

### Resumen

Las fracciones volátiles y aceites esenciales obtenidos de flores y hojas de *Cyanthillium cinereum*, aislados por destilación-extracción simultánea con solvente (SDE) e hidroddestilación convencional (HD), fueron analizados por cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS). Los componentes más abundantes encontrados en las fracciones volátiles fueron: (a). flores –  $\alpha$ -cadinol (14.4%),  $\delta$ -cadineno (11.0%), timohidroquinona dimetil éter (7.0%),  $\alpha$ -humuleno (6.4%),  $\tau$ -muurolol (5.8%) y terpinen-4-ol (5.1%); y (b). hojas –  $\alpha$ -cadinol (20.3%),  $\delta$ -cadineno (11.7%), germacreno D-4-ol (9.1%),  $\tau$ -muurolol (6.5%), terpinen-4-ol (5.8%) y elemol (5.1%). En los aceites esenciales (AE) se identificaron como compuestos mayoritarios: (c). flores –  $\delta$ -cadineno (15.8%),  $\alpha$ -cadinol (15.7%),  $\alpha$ -humuleno (9.6%),  $\tau$ -muurolol (6.1%), timohidroquinona dimetil éter (5.5%) y  $\tau$ -cadinol (4.4%); y (d). hojas –  $\alpha$ -cadinol (23.2%), elemol (10.6%),  $\delta$ -cadineno (9.9%),  $\tau$ -muurolol (8.2%), germacreno D-4-ol (6.1%) y terpinen-4-ol (4.9%). El rendimiento de los AE fue 0.09%, para las flores y hojas. Asimismo, las fracciones volátiles y aceites esenciales, clasificadas de acuerdo con las estructuras terpénicas y funcionalidad química, estuvieron representados por hidrocarburos (19.8-30.9%) sesquiterpénicos bicíclicos tipo cadinano y sus alcoholes (36.2-46.2%).

**Palabras Clave:** *Cyanthillium cinereum*, hidroddestilación, “venadillo”, SDE, GC-MS, aceites esenciales, fracciones volátiles.

**Recibido | Received:** 16 de Enero de 2012.

**Aceptado en versión corregida | Accepted in revised form:** 12 de Marzo de 2012.

**Publicado en línea | Published online:** 30 de Julio de 2012.

**Declaración de intereses | Declaration of interests:** se agradece a la División de Ciencias Básicas de la Universidad del Norte por su apoyo financiero. A.M.-A. agradece a Colciencias por su apoyo económico a través de beca doctoral.

**Este artículo puede ser citado como / This article must be cited as:** Amner Muñoz-Acevedo, Adriana L. Méndez-Beltrán, Eliana M. Ortega-Morales, Mónica E. Niño-Porras, 2012. Estudio químico de los metabolitos secundarios volátiles de flores y hojas de *Cyanthillium cinereum* (L.) H. Rob. recolectada en Juan de Acosta (Atlántico, Colombia)

**Bol Latinoam Caribe Plant Med Aromat** 11(4): 331 – 340.

### Lista de abreviaciones

AE (EO)-aceite(s) esencial(es) (essential oils); GC-MS-cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas; HD-hidrodestilación; TIC – *Total ion current* (Corrientes iónicas totales reconstruidas); *ca.* – aproximadamente; @ - gradiente de temperatura;  $I_R$ -índice de retención con programación lineal de temperatura;  $t_R$ -tiempo de retención; SDE-destilación-extracción simultánea con solvente.

### INTRODUCCIÓN

Colombia es uno de los países megadiversos, que en su extensión continental cuenta con *ca.* 10% de la biodiversidad mundial, la cual está distribuida entre bosques naturales, áreas de sabanas, zonas áridas y humedales. Esta diversidad ecosistémica es consecuencia de su ubicación geográfica entre los dos trópicos y variabilidad de los pisos térmicos (Instituto Alexander von Humboldt, 1995).

Se estima que en Colombia existen 26500 ( $\pm 1000$ ) especies de angiospermas (Rangel, 2006), algunas de ellas en estado silvestre, han sido tradicionalmente utilizadas como alimentos, en artesanías y en etnomedicina por las comunidades (*e.g.*, campesinas, negritudes e indígenas) creando un uso potencial importante (Federación Afroamérica XXI, 2009). Sin embargo, de las otras especies no se tiene información acerca de su posible aplicación.

Teniendo en cuenta que en Colombia un número importante de la población (40%) (WHO/EDM/TRM/2002, 2002), en algún momento de su vida ha utilizado tratamientos (remedios) basados en extractos de plantas, éstas son el “*core*” de los procesos de investigación y desarrollo de nuevos medicamentos que puedan satisfacer las demandas actuales de salud (Instituto Alexander von Humboldt, 1995) y es aquí, en donde la etnobotánica se convierte en una herramienta contundente para la búsqueda de sustancias bioactivas presentes en las plantas (Gomez-Estrada *et al.*, 2009).

En la práctica milenaria etnobotánica del Resguardo Indígena Mokaná (Tubará y Galapa, Atlántico) la especie *Cyanthillium cinereum* (L.) H. Rob. (*Asteraceae*) se ha empleado en forma de infusión/decocción para el tratamiento de cólicos y fiebres, como vermífugo, sedativo, galactagogo, infecciones y dolor general, con base en el conocimiento del médico tradicional Urbano González y el anciano José Félix González (Muñoz y Trillos, 2011). Esta especie en estos dos lugares es conocida comúnmente con los nombres vernáculos de “altamisa o venadillo”. Aunque *Cy. cinereum* se haya distribuida

en varias zonas del departamento del Atlántico, debido a su naturaleza silvestre, es desconocida y no se le han atribuido beneficios medicinales en otros municipios del departamento, *e.g.*, Juan de Acosta, sitio de recolección de la planta.

La especie *Cy. cinereum* es una hierba erecta anual de 15-70 cm de altura, con hojas alternas y espatuladas con un olor característico agradable, de 1-6 cm de largo, con tricomas esparcidos y finos. Presenta inflorescencias terminales muy ramificadas en número de 20-25 por capítulo, de colores púrpura, rosa o blanco. La especie se le considera maleza y se le conoce además, como *Conyza cinerea* L., *Cacalia cinerea* (L.) Kuntze, *Vernonia cinerea* (L.) Less y *Eupatorium myosotifolium* Jacq. (Fuentes *et al.*, 2006).

Algunos aceites esenciales de especies relacionadas con el género, *e.g.*, *Vernonia amygdalina*, *V. smithiana*, *Conyza incana*, *C. bonariensis*, *C. newii* y *C. dioscoridis*, han exhibido actividades biológicas potenciales como insecticida (Asawalam *et al.*, 2008), antimicrobiana y antiradicalaria (Vagionas *et al.*, 2007), toxicidad fumigante (Omolo *et al.*, 2005), anti-inflamatoria (Souza *et al.*, 2003), antiparasitaria (Mazyad *et al.*, 1999) y antibacteriana (El-Hawary *et al.*, 1991).

El propósito de este trabajo fue determinar la composición química de las fracciones volátiles y AE de las flores y hojas frescas de *Cyanthillium cinereum* recolectada en el municipio de Juan de Acosta (Atlántico), ya que hasta la fecha no existen en la literatura científica, reportes sobre la composición química de los metabolitos secundarios volátiles de las partes aéreas de esta especie.

Para llevar a cabo el análisis composicional se obtuvieron los metabolitos secundarios volátiles de flores y hojas frescas por técnicas extractivas (destilación-extracción simultánea con solvente - SDE) y destilativas (hidrodestilación convencional - HD). La separación y el reconocimiento de la identidad de los componentes se realizó empleando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) además de los cálculos de los índices de retención ( $I_R$ ) con programación lineal de temperatura.

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### Reactivos

Los reactivos utilizados fueron cloroformo (J.T. Baker, grado analítico) y agua destilada.

### Material vegetal

Las flores y hojas de *Cy. cinereum* (L.) H. Rob. (*Asteraceae*) se obtuvieron de plantas frescas recolectadas en Juan de Costa (Atlántico), a una altura de 70 msnm, longitud: 74° 55' Oeste y latitud: 10° 48' Norte. La identificación taxonómica (N° COL555653) fue realizada en el Herbario Nacional Colombiano del Instituto de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional de Colombia por los expertos S. Díaz y V. Funk. El permiso de colecta fue solicitado ante la Corporación Autónoma Regional del Atlántico.

### Destilación-extracción simultánea con solvente

Los metabolitos secundarios volátiles se aislaron en un equipo tipo Likens & Nickerson a microescala, modificado por Godefroot (Godefroot *et al.*, 1981), para solventes de alta densidad. Se utilizaron 10-15 g del material vegetal. El solvente de extracción, cloroformo (2 mL), se empleó durante 2 h para obtener la fracción volátil. Finalmente, 2 µL del extracto se inyectaron directamente al GC-MS.

### Hidrodestilación

Se utilizó un equipo tipo Clevenger con reservorio de destilación *Dean-Stark*. El material vegetal (100-200 g) se colocó con agua (300 mL) en un balón de 1 L y durante 3 h se realizó la extracción. El AE se separó del agua por decantación y una alícuota del aceite (50 µL) se diluyó con cloroformo (1 mL) para su análisis cromatográfico.

### Cromatografía de gases-espectrometría de masas

Los extractos y AE se analizaron en un equipo Shimadzu GC-MS QP2010 *Plus*, con inyector *split/splitless* (relación *split* 1:10) y columna Shimadzu SHRX1-5MS (30 m x 0.25 mm D.I. x 0.25 µm df) con fase estacionaria 5%-fenil-poli(dimetilsiloxano). La rampa de calentamiento utilizada en el horno cromatográfico fue: 50°C (5 min) @ 5°C/min hasta 200°C (5min) y @ 10°C/min hasta 260°C (20 min). Los espectros de masas se obtuvieron por ionización electrónica (EI, 70 eV) en un analizador másico cuadrupolar con rango de masas *m/z* 40-350, en el modo de barrido completo de radiofrecuencia (*full scan*). Las temperaturas de la cámara de ionización y de la línea de transferencia se mantuvieron en 250 y 285°C, respectivamente. Los datos cromatográficos y espectroscópicos se procesaron con el *software LabSolutions GCMS solution* (Versión 2.50 SU3).

Los índices de retención fueron obtenidos a partir de los datos de una serie homóloga de hidrocarburos alifáticos saturados entre C<sub>7</sub>-C<sub>35</sub>; todos

los extractos y AE fueron analizados en las mismas condiciones. La identificación de los metabolitos secundarios fue realizada por comparación de los espectros de masas con las bases de datos NIST02, Wiley8 y Adams 2004 y por comparación de los índices de retención reportados en la literatura (Adams, 2004; Joulain and König, 1998; NIST Chemistry WebBook, 2011).

## RESULTADOS

### Composiciones químicas de las fracciones volátiles y aceites esenciales de las flores y hojas de *Cyanthillium cinereum* Rob

En los extractos SDE y AE de las flores y hojas frescas de *Cy. cinereum* se identificaron positivamente por GC-MS, 33-35 compuestos (cantidades relativas > 0.2%). Éstos correspondieron *ca.* 95-98% del total de los extractos y AE. La **Tabla 1** contiene las composiciones completas de los extractos SDE y AE de las partes estudiadas, sus cantidades relativas, los I<sub>R</sub> apolares calculados y los reportados en la literatura junto con los rendimientos de los AE. La **Figura 1** presenta las corrientes iónicas totales reconstruidas (TIC) de los aceites esenciales obtenidos por HD de las flores y hojas de *Cy. cinereum*.

En el extracto SDE con la fracción volátil de las flores se identificaron como componentes mayoritarios a α-cadinol (14.4%), δ-cadineno (11.0%), timohidroquinona dimetil éter (7.0%), α-humuleno (6.4%), τ-muurolol (5.8%) y terpinen-4-ol (5.1%). En las hojas, se encontraron como metabolitos volátiles principales a α-cadinol (20.3%), δ-cadineno (11.7%), germacreno D-4-ol (9.1%), τ-muurolol (6.5%), terpinen-4-ol (5.8%) y elemol (5.1%).

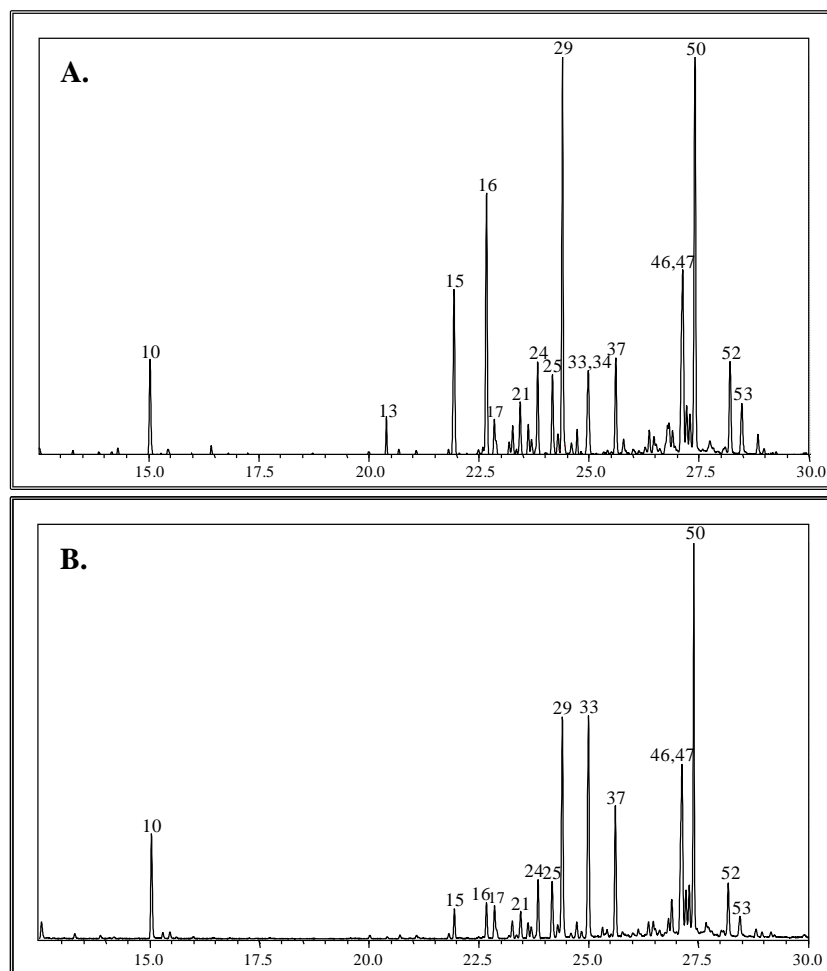
El rendimiento de los AE fue de 0.09% tanto para las flores como para las hojas de *Cy. cinereum*. Estos rendimientos se reportan por primera vez para esta especie.

Los metabolitos secundarios que caracterizaron al AE de las flores fueron: δ-cadineno (15.8%), α-cadinol (15.7%), α-humuleno (9.6%), τ-muurolol (6.1%), timohidroquinona dimetil éter (5.5%) y τ-cadinol (4.4%). En el AE de las hojas se reconocieron como los constituyentes más abundantes a α-cadinol (23.2%), elemol (10.6%), δ-cadineno (9.9%), τ-muurolol (8.2%), germacreno D-4-ol (6.1%) y terpinen-4-ol (4.9%).

La distribución por características estructurales terpénicas y funcionalidades químicas específicas de los componentes identificados o

reconocidos, en los extractos SDE y AE de las flores y hojas, se ilustra en la **Figura 2**. En forma general, tanto los extractos como los AE estuvieron representados por alcoholes sesquiterpénicos bicíclicos (36-46%), sus hidrocarburos precursores (20-31%) además de alcoholes sesquiterpénicos monocíclicos (6-17%), que correspondieron al 63-87% del total. Es

de destacar que a pesar de que las familias de compuestos fueron las mismas para los extractos y AE, en las **Figura 1** y **Tabla 1** se observan claramente diferencias entre sus cantidades relativas y constituyentes.



**Figura 1**

Corrientes iónicas totales reconstruidas (TIC) de los aceites esenciales obtenidos por HD de: **A.** flores y **B.** hojas de *Cy. cinereum*. La enumeración de los picos de las TIC se asignaron de acuerdo con la elución de los componentes identificados en la **Tabla 1**.

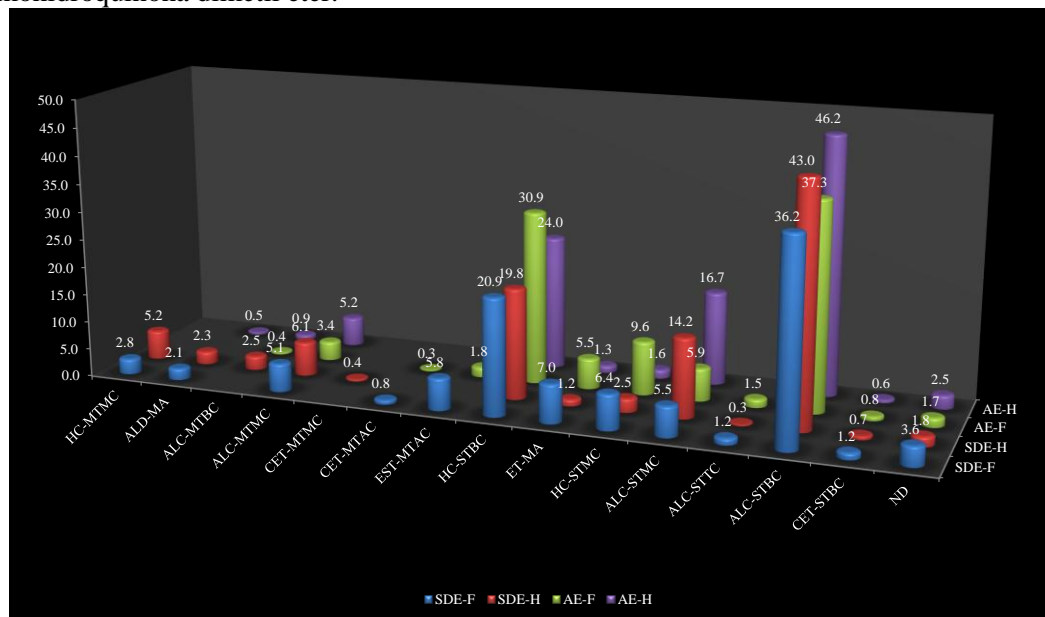
## DISCUSIÓN

La discusión se realizó con base en lo reportado por algunos autores sobre el análisis composicional de las fracciones volátiles y AE de otras especies pertenecientes a los géneros *Conyza*, *Vernonia* y *Cyanthillium*, ya que no existen reportes de literatura del mismo tipo de estudio sobre *Cy. cinereum*.

Tzakou *et al.* (2004) han reportado el estudio de la fracción volátil de hojas frescas de la especie *Conyza albida*. No obstante, cabe aclarar que en dicho

trabajo no se obtuvo la fracción volátil, sino cinco fracciones del AE aislado de la planta, mediante cromatografía en columna. La composición de las fracciones dependió de los disolventes utilizados: pentano, pentano/éter dietílico y éter dietílico: fracción A – limoneno (38%), fracción B – germacreno D (35%), fracciones C y D – *cis*-lactonolactato de metilo (88-98%), y fracción E – lactonolactona (52%). Por otra parte, en las fracciones volátiles aisladas de las flores y hojas de *Cy. cinereum* se identificaron el  $\alpha$ -

cadinol (14-20%) y  $\delta$ -cadineno (11-12%) como componentes característicos. Las diferencias composicionales, entre las dos partes aéreas, radica básicamente en las cantidades relativas del alcohol sesquiterpénico germacreno D-4-ol y del éter aromático timohidroquinona dimetil éter.



**Figura 2**

Distribución por características estructurales terpénicas y funcionalidades químicas específicas de los constituyentes encontrados en los extractos SDE y AE de flores y hojas frescas de *Cy. cinereum*.

AE-H = aceite esencial de hojas; AE-F = aceite esencial de flores; SDE-H = extracto SDE de hojas; SDE-F = extracto SDE de flores; HC-MTMC = hidrocarburos monoterpénicos monocíclicos; ALD-MA = aldehídos monoaromáticos; ALC-MTBC = alcoholes monoterpénicos bicíclicos; ALC-MTMC = alcoholes monoterpénicos monocíclicos; CET-MTMC = cetonas monoterpénicas monocíclicas; CET-MTAC = cetonas monoterpénicas acíclicas; EST-MTAC = ésteres monoterpénicos acíclicos; HC-STBC = hidrocarburos sesquiterpénicos bicíclicos; ET-MA = éteres monoaromáticos; HC-STMC = hidrocarburos sesquiterpénicos monocíclicos; ALC-STMC = alcoholes sesquiterpénicos monocíclicos; ALC-STTC = alcoholes sesquiterpénicos tricíclicos; ALC-STBC = alcoholes sesquiterpénicos bicíclicos; CET-STBC = cetonas sesquiterpénicas bicíclicas; ND = estructuras no determinadas.

Es de resaltar la diversidad estructural encontrada en los metabolitos secundarios identificados en las fracciones volátiles y los AE: sesquiterpenoides, monoterpénoides y compuestos aromáticos, biosintetizados en cantidades considerables (5-23%). Sin embargo, la gran mayoría de los componentes identificados (sesquiterpenoides

bicíclicos – 56-77%) pueden catalogarse como tipo *cadinanos* (Roberts, 1972), incluyendo a la  $\beta$ -oplopenona, que es un sesquiterpenoide bicíclico con un anillo de cinco miembros y un grupo acilo como sustituyente.

Tabla 1

Metabolitos secundarios identificados por GC-MS en las fracciones volátiles y aceites esenciales presentes en las flores y hojas de *Cy. cinereum*.

Orden elución	Compuestos	I <sub>R-5</sub>		Cantidad relativa, %			
		Calc. <sup>‡</sup>	Lit. <sup>*</sup>	SDE-F	SDE-H	AE-F	AE-H
1	$\alpha$ -Terpineno	1015	1017	1.0	1.7	tr	----
2	$\alpha$ -Tolualdehído	1040	1042	2.1	2.3	tr	0.5
3	$\gamma$ -Terpineno	1058	1060	1.8	2.8	tr	tr
4	<i>trans</i> -4-Tujanol	1065	1070	tr	0.4	tr	tr
5	Terpinoleno	1087	1089	tr	0.7	tr	----
6	<i>cis</i> -4-Tujanol	1095	1098	tr	1.1	tr	0.9
7	<i>cis-p</i> -Ment-2-en-1-ol	1118	1122	tr	0.3	tr	tr
8	1,4-Dimetil-3-ciclohexenil metil cetona**	1150	----	tr	0.4	tr	----
9	Monoterpeno oxigenado (M <sup>+</sup> 162)	1150	----	0.8	tr	0.3	----
10	<b>Terpinen-4-ol</b>	<b>1176</b>	<b>1177</b>	<b>5.1</b>	<b>5.8</b>	<b>3.4</b>	<b>4.9</b>
11	$\alpha$ -Terpineol	1191	1189	tr	tr	tr	0.3
12	Monoterpeno oxigenado (M <sup>+</sup> 152)	1230	----	tr	1.0	0.4	----
13	Acetato de nerilo	1359	1362	4.1	tr	1.3	tr
14	<i>trans</i> - $\beta$ -Cariofileno	1424	1419	tr	tr	0.2	tr
15	<b>Timohidroquinona dimetil éter</b>	<b>1424</b>	<b>1427</b>	<b>7.0</b>	<b>1.2</b>	<b>5.5</b>	<b>1.3</b>
16	<b><math>\alpha</math>-Humuleno</b>	<b>1450</b>	<b>1455</b>	<b>6.4</b>	<b>2.5</b>	<b>9.6</b>	<b>1.6</b>
17	9- <i>epi-trans</i> - $\beta$ -Cariofileno	1462	1466	1.4	0.6	1.6	1.6
18	<i>cis</i> -Muurolo-4(14),5-dieno	1464	1467	0.3	tr	tr	0.4
19	<i>trans</i> -Cadina-1(6),4-dieno	1474	1477	tr	tr	0.5	tr
20	$\gamma$ -Muurolo	1476	1480	0.6	0.4	1.0	0.8
21	Sesquiterpeno derivado de cadinano (M <sup>+</sup> 204)	1483	----	1.3	1.6	2.0	1.3
22	Sesquiterpeno derivado de cadinano (M <sup>+</sup> 204)	1489	----	0.8	0.9	1.1	0.7
23	<i>cis</i> -Cadina-1,4-dieno**	1492	1496	0.4	0.5	0.6	0.6
24	$\alpha$ -Muurolo	1497	1500	2.3	1.7	3.5	2.8
25	$\gamma$ -Cadineno	1509	1514	2.2	1.9	3.3	2.9
26	Sesquiterpeno oxigenado (M <sup>+</sup> 220)	1513	----	0.8	0.5	0.4	0.4
27	Sesquiterpeno oxigenado (M <sup>+</sup> 220)	1514	----	0.4	0.5	0.4	0.4
28	<i>trans</i> -Calameneno	1518	1529	tr	tr	tr	1.4
29	<b><math>\delta</math>-Cadineno</b>	<b>1518</b>	<b>1523</b>	<b>11.0</b>	<b>11.7</b>	<b>15.8</b>	<b>9.9</b>
30	<i>trans</i> -Cadina-1(2),4-dieno	1528	1535	tr	tr	0.4	tr
31	$\alpha$ -Cadineno	1532	1539	0.6	0.5	0.9	0.8
32	$\alpha$ -Calacoreno	1538	1546	tr	tr	tr	0.3
33	<b>Elemol</b>	<b>1542</b>	<b>1550</b>	<b>1.7</b>	<b>5.1</b>	<b>2.3</b>	<b>10.6</b>
34	Alcohol derivado de norbourbonano (M <sup>+</sup> 220)	1540	----	1.2	0.3	1.5	----
35	$\beta$ -Calacoreno	1558	1566	----	tr	tr	0.5
36	<i>cis</i> -Muurolo-5-en-4- $\alpha$ -ol**	1563	1561	tr	tr	tr	0.5
37	<b>Germacreno D-4-ol</b>	<b>1570</b>	<b>1576</b>	<b>3.8</b>	<b>9.1</b>	<b>3.6</b>	<b>6.1</b>
38	<i>iso</i> -Valerato de nerilo	1577	1584	0.5	tr	0.5	----
39	$\beta$ -Oplopenona**	1603	1608	1.2	0.7	0.8	0.6
40	NI	1606	----	1.3	0.8	0.6	0.8
41	1,10-di- <i>epi</i> -Cubenol	1610	1619	0.3	tr	0.2	0.3
42	NI	1620	----	0.2	tr	0.3	----
43	Éster de ácido insaturado de nerilo**	1621	----	1.2	tr	----	----
44	1- <i>epi</i> -Cubenol**	1624	1629	0.7	0.6	0.9	0.7
45	$\gamma$ -Eudesmol	1626	1632	tr	0.5	0.6	1.6
46	<b><math>\tau</math>-Cadinol</b>	<b>1635</b>	<b>1640</b>	<b>3.9</b>	<b>4.0</b>	<b>4.4</b>	<b>3.8</b>
47	<b><math>\tau</math>-Muurolol</b>	<b>1637</b>	<b>1642</b>	<b>5.8</b>	<b>6.5</b>	<b>6.1</b>	<b>8.2</b>
48	$\delta$ -Cadinol	1643	1646	1.6	1.9	1.8	2.0
49	$\beta$ -Eudesmol	1645	1651	0.7	1.4	1.3	2.2
50	<b><math>\alpha</math>-Cadinol</b>	<b>1651</b>	<b>1654</b>	<b>14.4</b>	<b>20.3</b>	<b>15.7</b>	<b>23.2</b>

<sup>‡</sup>Calculados en columna SHRX1-5MS; \*Índices de retención reportados en la literatura; \*\*Identificación tentativa; tr. Cantidad relativa < 0.2%; NI – No identificado; SDE-F – Extracto SDE de flores; SDE-H – Extracto SDE de hojas; AE-F – Aceite esencial de flores; AE-H – Aceite esencial de hojas.

Continuación **Tabla 1.**

Orden elución	Compuesto	I <sub>R-5</sub>		Cantidad relativa, %			
		Calc. <sup>£</sup>	Lit.*	SDE-F	SDE-H	AE-F	AE-H
51	Sesquiterpeno oxigenado (M <sup>+</sup> 220)	1678	----	tr	tr	tr	0.6
52	<b>Sesquiterpeno oxigenado (M<sup>+</sup> 222)</b>	<b>1686</b>	----	<b>4.2</b>	<b>4.0</b>	<b>3.4</b>	<b>2.7</b>
53	Derivado de eudesma-dien-1-ol	1698	----	3.3	2.7	2.2	1.1
54	Derivado de eudesma-dien-1-ol	1713	----	1.3	1.1	0.7	0.4
55	Sesquiterpeno oxigenado (M <sup>+</sup> 220)	1720	----	0.5	tr	tr	tr
56	Sesquiterpeno oxigenado (M <sup>+</sup> 220)	1813	----	0.4	tr	tr	0.3
	Total			98.6	100.0	99.1	99.7
	Rendimiento AE					0.09%	0.09%

<sup>£</sup>Calculados en columna SHRX1-5MS; \*Índices de retención reportados en la literatura; \*\* Identificación tentativa; tr. Cantidad relativa < 0.2%; NI – No identificado; SDE-F – Extracto SDE de flores; SDE-H – Extracto SDE de hojas; AE-F – Aceite esencial de flores; AE-H – Aceite esencial de hojas.

Los rendimientos determinados para los AE de las flores y hojas de *Cy. cinereum* están incluidos en el rango reportado para los rendimientos (0.02-1.2%), de las diferentes partes (hojas, ramas, flores y raíz), de *Conyza bonariensis* (una de las especies más estudiadas) de diferentes lugares (Mabrouk et al. 2011; Manzano Santana et al., 2011; Maia et al., 2010).

Para este trabajo, se realizaron algunos experimentos de aislamiento de fracciones volátiles y AE con el material vegetal en estado deshidratado (al 50%). Sin embargo, no se obtuvieron ni las fracciones volátiles ni los AE, bajo estas condiciones. De acuerdo con estos resultados, la mejor condición para aislar los AE de *Cy. cinereum* es que sus partes aéreas (flores/hojas) se encuentren frescas.

El análisis composicional de los AE estuvo comprendido entre  $\alpha$ -cadinol (15.7-23.2%),  $\delta$ -cadineno (9.9-15.8%), elemol (2.3-10.6%),  $\alpha$ -humuleno (1.6-9.6%),  $\tau$ -muurolol (6.1-8.2%), germacreno D-4-ol (3.6-6.1%), timohidroquinona dimetil éter (1.3-5.5%), y terpinen-4-ol (3.4-4.9%), que fueron los componentes más abundantes de las flores y hojas de *Cy. cinereum*.

Al comparar estas composiciones con las de los AE de otras especies de *Conyza/Vernonia/Cyanthillium* se encontraron diferencias en los compuestos identificados, sus cantidades relativas y las partes estudiadas.

Los AE de las hojas, ramas, flores y raíces de la especie *Conyza bonariensis* (de Tunisia, Ecuador, Grecia y Brasil) se caracterizaron por diferentes constituyentes como matricaria éster (0.8-76.4%), *trans*- $\beta$ -farneseno (1.1-70.8%), limoneno (2.7-58.4%), geranil acetona (25.3%), *trans*- $\alpha$ -bergamoteno (24.3%), óxido de cariofileno (0.8-22.6%), manol (25.3%), carvona (21.1%), *cis*-lacnofiloato de metilo (10.8-21.2%), *cis*-nerolidol (0.3-19.9%), *trans*- $\beta$ -ocimeno (11.5-18.9%), germacreno D (12.7-15.3%) y

*trans*- $\beta$ -cariofileno (13.0-14.4%) (Mabrouk et al. 2011; Manzano Santana et al., 2011; Maia et al., 2010; Tzakou et al., 2005; Barbosa et al., 2005; Souza et al., 2003; Maia et al., 2002).

Otra especie con amplia distribución (Europa, Asia) y elevado número de estudios fue la *C. canadensis*, cuyas composiciones estuvieron representadas por limoneno (12.3-89.4%), 2,3-dimetil-4(3H)-quinazolinona (54.4%), *trans*- $\beta$ -farneseno (14.6%), espatulenol (14.1%), *trans*- $\alpha$ -bergamoteno (1.5-8.0%), *trans*- $\beta$ -ocimeno (4.0-7.5%),  $\beta$ -pineno (0.8-6.6%) y tres isómeros de matricaria éster y lacnofiloato de metilo, presentes en los aceites volátiles de hojas, flores, tallos y raíces (Liu et al., 2010a,b; Tzakou et al., 2005; Rustaiyan et al., 2004; Lis et al., 2003; Stoyanova et al., 2003; Lis y Góra, 2000; Hrutfiord et al., 1988).

Especies de *Conyza* menos distribuidas y frecuentes como *C. sumatrensis*, *C. albida*, *C. newii*, *C. dioscoridis* y *C. incana* también presentaron AE en diferentes partes. Estos aceites estuvieron conformados por *cis*-lacnofiloato de metilo (8.8-36.5%), perilaldehído (29.3%), limoneno (10.0-21.1%), germacreno D (10.5-20.2%),  $\delta$ -cadineno (7.9%) y ledol (5.5%) (Boti et al., 2007; Tzakou et al., 2005; Omolo et al., 2005; Tzakou et al., 2004; Mazyad et al., 1999; El-Hawary et al., 1991).

Una especie no menos importante pero poco estudiada es la *Vernonia amygdalina* (de origen africano). Los aceites esenciales de diferentes partes de la planta estuvieron constituidos principalmente por  $\alpha$ -muurolol (45.7%), timol (27.0%), eucaliptol (25.1%), fitol (15.7%),  $\beta$ -pineno (14.5%) y *o*-cimeno (12.7%) (Ogunbinu et al., 2009a; Sonibare et al., 2009; Asawalam et al., 2008). Existe una similitud relativa entre el AE de *V. amygdalina* (con alto contenido de  $\alpha$ -muurolol) con los AE bajo estudio, los cuales fueron ricos en  $\alpha$ -cadinol: los dos compuestos

( $\alpha$ -muurolol y  $\alpha$ -cadinol) son estereoisómeros. Sin embargo, sus características cromatográficas ( $t_R$  e  $I_R$ ) y espectroscópicas (espectros de masas – Adams, 2004) son completamente diferentes.

Los aceites volátiles de seis especies poco comunes de *Vernonia*: *V. brasiliana*, *V. remotiflora*, *V. perrottettii*, *V. migeodii*, *V. smithiana* y *V. scorpioides*, estuvieron enriquecidos mayoritariamente por el *trans*- $\beta$ -cariofileno (8.0-42.2%), óxido de cariofileno (6.0-37.0%), germacreno D (9.8-35.5%), bicilogermacreno (20%),  $\alpha$ -felandreno (16.3%),  $\alpha$ -humuleno (11.7%) y *trans*- $\beta$ -farneseno (9.7%) (Maia et al., 2010; Ogunbinu et al., 2009b; Vagionas et al., 2007; Albuquerque et al., 2007). Estos AE fueron aislados tanto por HD como por arrastre con vapor de las hojas, tallos y corteza de las especies mencionadas.

## CONCLUSIONES

Se reporta por primera vez la composición química de las fracciones volátiles y aceites esenciales de las flores y hojas frescas de *Cy. cinereum* de la región norte de Colombia. Estas composiciones difieren de los reportes encontrados en la literatura para otras especies pertenecientes al género *Cyanthillium/Vernonia/Conyza*. Existieron algunas diferencias, tanto en las cantidades relativas como en constituyentes, entre los metabolitos secundarios volátiles de las flores y de las hojas. Se determinó para *Cy. cinereum* que el mayor rendimiento de los AE se obtiene con el material vegetal en estado fresco.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al profesor Rubén Jiménez por proponer investigar esta especie y al Resguardo Indígena Mokaná por permitir el acceso a su comunidad. Adicionalmente, se agradece a la División de Ciencias Básicas de la Universidad del Norte por su apoyo financiero. A.M.-A. agradece a Colciencias por su apoyo económico a través de beca doctoral.

## REFERENCIAS

Adams RP. 2004. **Identification of essential oil components by gas chromatography/quadrupole mass spectroscopy**. Ed. Allured Publishing Corporation, Carol Stream, Illinois, USA.

Albuquerque MRJ, Lemos TLG, Pessoa ODL, Nunes EP, Nascimento RF, Silveira ER. 2007. Chemical composition of the essential oil from

*Vernonia scorpioides* (Asteraceae). **Flavour Frag J** 22: 249 - 250.

- Asawalam EF, Emosairue SO, Hassanali A. 2008. Contribution of different constituents to the toxicity of the essential oil constituents of *Vernonia amygdalina* (Compositae) and *Xylopia aetiopica* (Annonaceae) on maize weevil, *Sitophilus zeamais* Motschulsky (Coleoptera: Curculionidae). **Afr J Biotechnol** 7: 2957 - 2962.
- Barbosa LC, Paula VF, Azevedo AS, Silva EA, Nascimento EA. 2005. Essential oil composition from some plant parts of *Conyza bonariensis* (L.) Cronquist. **Flavour Frag J** 20: 39 - 41.
- Boti JB, Koukoua G, N'guessan TY, Casanova J. 2007. Chemical variability of *Conyza sumatrensis* and *Microglossa pyrifolia* from Côte d'Ivoire. **Flavour Frag J** 22: 27 - 31.
- El-Hawary SS, Mossa JS, Al-Yahya MA, Al-Mesha IA, Hifnawy MS. 1991. Aromatic plants of Saudi Arabia, Part 12. Essential oil of *Conyza incana*. **Pharm Biol** 29: 188 - 192.
- Federación Afroamérica XXI. 2009. **Compendio normativo: "acciones afirmativas a favor del pueblo afrodescendiente de América Latina y legislación antidiscriminatoria"**. Compendio Normativo Regional Afrodescendiente de América Latina.
- Fuentes CL, Osorio Güette AS, Granados Tochoy JC, Piedrahita Cañola W. 2006. **Flora arvense asociada con el cultivo del arroz en el departamento del Tolima-Colombia**, Ed. Bayer CropScience S.A y Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
- Godefroot M, Sandra P, Verzele M. 1981. New method for quantitative essential oil analysis. **J Chromatogr** 203: 325 - 335.
- Gomez-Estrada H, Germossen-Robineau L, Nossin E. 2009. **Estudio etnofarmacológico de las plantas medicinales usadas en el Caribe colombiano**. En Diálogo de saberes: plantas medicinales, salud y cosmovisiones. GL Reyes-Sanchez Ed. ARFO Editores e Impresores Ltda., Bogotá, Colombia.
- Hrutfjord BF, Hatheway WH, Smith DB. 1988. Essential oil of *Conyza canadensis*. **Phytochemistry** 27: 1858 - 1860.
- Instituto «Alexander von Humboldt». 1995. **Política Nacional de Biodiversidad**. República de Colombia. Ministerio del Medio Ambiente.



- Departamento Nacional de Planeación, Bogotá, Colombia.
- Joulian D, König WA. 1998. The atlas of spectral data of sesquiterpenes hydrocarbons. Ed. E.B.-Verlag, Hamburg, Germany.
- Lis A, Góra J. 2000. Essential oil of *Conyza canadensis* (L.) Cronq. **J Essent Oil Res** 12: 781 - 783.
- Lis A, Piggott JR, Góra J. 2003. Chemical composition variability of the essential oil of *Conyza canadensis* Cronq. **Flavour Frag J** 18: 364 - 367.
- Liu SS, Wang HY, Liu ZM. 2010a. Bioassay of allelopathy of essential oil from *Conyza canadensis*. **J Plant Resour Environ** 19: 56 - 62.
- Liu Z-M, Wang H-Y, Liu S-S, Jiang N-X. 2010b. Comparative study of volatile components of essential oil from *Conyza canadensis* between hydrodistillation and steam distillation. **Adv Mat Res** 113 - 116: 1644 - 1647.
- Mabrouk S, Elaissi A, Ben Jannet H, Harzallah-Skhir F. 2011. Chemical composition of essential oils from leaves, stems, flower heads and roots of *Conyza bonariensis* L. from Tunisia. **Nat Prod Res** 25: 77 - 84.
- Maia JGS, Da Silva MHL, Zoghbi MDGB, Andrade EHA. 2002. Composition of the essential oils of *Conyza bonariensis* (L.) Cronquist. **J Essent Oil Res** 14: 325 - 326.
- Maia AI, Torres MC, Pessoa OD, De Menezes JE, Costa SM, Nogueira VL, Melo VM, De Souza EB, Cavalcante MG, Albuquerque MR. 2010. Volatile leaf oils of *Vernonia brasiliensis* and *Vernonia remotiflora*: chemical composition and biological activity. **Quim Nova** 33: 584 - 586.
- Manzano Santana P, Miranda M, Gutiérrez Y, García G, Orellana T, Orellana-Manzano A. 2011. Efecto antiinflamatorio y antimicótico del extracto alcohólico y composición química del aceite de hojas de *Conyza bonariensis* (L.) Cronquist (canilla de venado). **Rev Cub Plant Medicinales** 16: 13 - 23.
- Mazyad SA, El-Serougi AO, Morsy TA. 1999. The efficacy of the volatile oils of three plants for controlling *Lucilia sericata*. **J Egypt Soc Parasitol** 29: 91 - 100.
- Muñoz A, Trillos C. 2011. **Entrevistas con Urbano González y José Félix González**, miembros del Resguardo Indígena Mokaná, Tubará y Galapa [grabaciones en audio, VII-11, IX-11].
- Roberts JS. 1972. **The sesquiterpenes**. In Newman AA: Chemistry of terpenes and terpenoids. Ed. Academic Press Inc, London, UK.
- NIST Chemistry WebBook. 2011. **National Institute of Standards and Technology**. [En línea] <http://webbook.nist.gov/chemistry/> [Consultado Junio 2012].
- Ogunbinu AO, Flamini G, Cioni PL, Ogunwande IA, Okeniyi SO. 2009a. Essential oil constituents of *Eclipta prostrata* (L.) L. and *Vernonia amygdalina* Delile. **Nat Prod Commun** 4: 421 - 424.
- Ogunbinu AO, Okeniyi SO, Ogunwande IA, Flamini G, Cioni PL. 2009b. Terpenoid composition of the leaf and stem bark essential oils of *Vernonia migeodii* S. Moore (Asteraceae). **J Essent Oil Res** 21: 246 - 248.
- Omolo MO, Okinyo D, Ndiege IO, Lwande W, Hassanali A. 2005. Fumigant toxicity of the essential oils of some African plants against *Anopheles gambiae* sensu stricto. **Phytomedicine** 12:241-246.
- Rangel JO. 2006. La biodiversidad de Colombia. **Palimpsesto** 5: 292 - 304.
- Rustaiyan A, Parvis-Aberoomand A, Moradalizadeh M, Masoudi S, Ameri N. 2004. Volatile constituents of three *Compositae* herbs: *Anthemis altissima* L. var. *altissima*, *Conyza canadensis* (L.) Cronq. and *Grantina aucheri* Boiss growing Wild in Iran. **J Essent Oil Res** 16: 579 - 581.
- Sonibare OO, Sonibare MA, Adesanya EO. 2009. Essential oil composition of *Vernonia amygdalina* Del. from Southwestern Nigeria. **J Essent Oil Bear PI** 12: 55 - 58.
- Souza MC, Siani AC, Ramos MF, Menezes-de-Lima OJ, Henriques MG. 2003. Evaluation of anti-inflammatory activity of essential oils from two *Asteraceae* species. **Pharmazie** 58: 582 - 586.
- Stoyanova A, Georgiev E, Kermedchieva D, Lis A, Gora J. 2003. Changes in the essential oil of *Conyza canadensis* (L.) Cronquist. during its vegetation. **J Essent Oil Res** 15:44-45.
- Tzakou O, Gani A, Economou G, Yannitsaros A. 2004. Chemical composition and allelopathic activity of oil and volatile fractions of *Conyza albida* Willd. Ex Sprengel from Greece. **J Essent Oil Res** 16: 425 - 428.
- Tzakou O, Vagias C, Gani A, Yannitsaros A. 2005. Volatile constituents of essential oils isolated at different growth stages from three *Conyza*

species growing in Greece. **Flavour Frag J** 20: 425 - 428.

Vagionas K, Ngassapa O, Runyoro D, Graikou, K, Gortzi O, Chinou I. 2007. Chemical analysis of edible aromatic plants growing in Tanzania. **Food Chem** 105: 1711 - 1717.

WHO/EDM/TRM/2002. 2002. **Estrategia de la OMS sobre medicina tradicional 2002-2005**. Organización Mundial de la Salud, Geneva, Suiza.