

Caracterização dos óleos essenciais em frutos de nove genótipos de tangerina

João Paulo Feijão Teixeira^{1*}, Márcia Ortiz Mayo Marques¹ e Rose Mary Pio²

RESUMO

Foram avaliados o teor e a composição dos óleos essenciais presentes na casca dos frutos de oito genótipos de tangerinas provenientes do Banco Ativo de Germoplasma de Citros (BAG Citros) do Centro de Citricultura Sylvio Moreira, do Instituto Agrônomo – IAC e comparados com o extraído de mexerica do Rio. A extração dos óleos essenciais se deu por meio de destilação por arraste a vapor e as análises da composição química em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas. O maior teor de óleo essencial foi verificado para Tardia da Sicília, com 1,29% de óleo na casca, as variedades com menores teores foram a mexerica de Umbigo e tangerina Vermelha com, aproximadamente, 0,25% de óleo essencial. Verificou-se que o primeiro componente principal tem variância 93,593 e responde por 81,20% da variância total, através do contraste entre o limoneno com γ -terpineno e um componente não-identificado. Por similaridade de teor e composição dos óleos essenciais os genótipos foram reunidos em quatro grupos.

Termos de indexação: *Citrus deliciosa*, mexerica, limoneno, γ -terpineno.

SUMMARY

Characterization of essential oils of nine mandarin genotypes

This study evaluated the yield and phytochemical profile of essential oils from peel of eight mandarin varieties from the Citrus Germplasm Collection of the Centro de Citricultura Sylvio Moreira of Instituto Agronomico - IAC. The extraction of essential oils was performed using the method of steam distillation and the analysis of the chemical composition was carried out in a gas chromatograph coupled to mass spectrometry. The highest content of essential oil in peel was obtained for the Tardia da Sicília mandarin (1.29%), and both the Umbigo “Willowleaf” and Vermelha mandarin showed the lower content with approximately 0.25% of essential oil. The first principal component has the largest variance, 93.593, and accounts for 81.20% of the total variance, through the contrast between the limonene with γ -terpinene and a non-identified component. The genotypes were grouped into four clusters by similarity of content and composition of essential oils.

Index Terms: *Citrus deliciosa*, tangerine, limonene, γ -terpinene.

¹ Centro de Recursos Genéticos e Vegetais/IAC, Caixa Postal 28, 13001-970, Campinas-SP

* Autor correspondente - E-mail: jpfeijao@iac.sp.gov.br

² Centro APTA Citros Sylvio Moreira/IAC, Cordeirópolis-SP

INTRODUÇÃO

O Brasil é o quinto maior produtor mundial de tangerinas, com aproximadamente 52 mil hectares plantados e produção aproximada de 960 mil toneladas (FAO, 2014). São Paulo responde por cerca de 360 mil toneladas dessas frutas ou 38% da produção nacional, em área total destinada à colheita de aproximadamente 12,4 mil hectares, com produtividade média, portanto, de 29,4 t/ha (IBGE, 2012). Duas variedades - tangerina Ponkan e tangor Murcott - representam mais de 80% da área plantada em São Paulo, revelando o baixo número de variedades cultivadas. A produção de tangerinas e seus híbridos nas regiões citrícolas sempre foi uma boa opção aos produtores que procuravam diversificar o destino de sua produção e encontraram no comércio de frutas de mesa uma fonte de renda com boa gratificação.

Dados da FAO (2014) revelaram que o Brasil em 1992 produzia 670 mil toneladas de tangerinas, crescendo essa produção até 1,3 milhão em 2003 e com redução a partir de então até o total verificado em 2012 de 960 mil toneladas, reflexo em especial do que ocorreu no Estado de São Paulo.

Por ser São Paulo um estado produtor de laranjas para industrialização e devido à ocorrência de diversos problemas fitossanitários, o cultivo de tangerinas tem diminuído ao longo dos anos, sendo que na década dos anos sessentas os plantios de tangerina Cravo somavam 20% da área cultivada com citros. Já no ano de 2000, representava somente 4% desses plantios sendo esse parque citrícola apoiado em poucas variedades (Pio et al., 2005a). Com base em dados de produção de mudas do Fundecitrus, Amaro & Baptistella (2010) mostraram que, no período de 2005 a 2009, os plantios de tangerinas estiveram entre 2 a 2,5% dos plantios de citros, sendo que a tangerina Ponkan representava cerca de 50%, o tangor Murcott 30%, a mexerica do Rio 9%, a tangerina Cravo 5,5% e outras variedades não especificadas com 5,5%.

De acordo com Pio (1992) os frutos de citros para consumo *in natura* precisam preencher certos requisitos de qualidade, tais como: aspecto externo e coloração da casca, tamanho apropriado, casca fina, gomos de paredes delicadas e suco com adequado equilíbrio de acidez e sólidos solúveis, aroma característico, resistência ao transporte e boa conservação. E essa tem sido a busca da pesquisa agropecuária na obtenção de materiais de qualidade superior.

O raleio de frutos das plantas é prática cultural obrigatória na produção de tangerinas para torná-las adequadas para consumo como fruta fresca de qualidade. Os frutos resultantes do raleio das plantas são a principal fonte para extração de óleos essenciais de tangerinas, em especial mexerica do Rio, que é muito apreciado e valorizado no mercado internacional (Pio et al., 2005b).

Os óleos essenciais, também chamados óleos voláteis ou etéreos, são líquidos oleosos aromáticos caracterizados por forte odor e produzidos por diferentes materiais vegetais (flores, gemas, sementes, folhas, galhos, casca, madeira, frutos e raízes) como metabólitos secundários. Óleos essenciais são límpidos e raramente coloridos, solúveis em solventes orgânicos geralmente com densidade menor que a da água. São misturas naturais complexas de substâncias lipofílicas, que podem conter cerca de 20 a 60 componentes de diferentes concentrações. De maneira geral, são caracterizados por dois ou três principais componentes em concentração bastante alta (20-70%) comparados a outros componentes presentes. Geralmente esses componentes principais determinam as propriedades biológicas dos óleos essenciais. No presente aproximadamente 3000 óleos essenciais são conhecidos, 300 dos quais são comercialmente importantes e usados para diversos propósitos, como indústria farmacêutica, agrônômica, de alimentos, sanitária, de cosméticos e perfumaria (Palazzolo et al., 2013).

Os óleos essenciais constituídos na maioria das vezes por moléculas de natureza terpênica são extraídos das partes vegetais através de destilação por arraste a vapor d' água, hidrodestilação ou expressão de pericarpo de frutos cítricos, porém há outros métodos de extração como a *enfleurage* ou enfloração, extração por CO₂ supercrítico e por solventes orgânicos apolares (Morais, 2009).

A composição química dos óleos essenciais é determinada por fatores genéticos, porém, outros fatores podem acarretar alterações significativas na produção dos metabólitos secundários. De fato, os metabólitos secundários representam uma interface química entre as plantas e o ambiente. Os estímulos decorrentes do ambiente, no qual a planta se encontra, podem redirecionar a rota metabólica, ocasionando a biossíntese de diferentes compostos. Dentre estes

fatores, podem-se destacar as interações planta/microrganismos, planta/insetos e planta/planta; idade e estágio de desenvolvimento, fatores abióticos como luminosidade, temperatura, pluviosidade, nutrição, época e horário de coleta, bem como técnicas de colheita e pós-colheita (Morais, 2009).

Deve-se ressaltar que estes fatores podem apresentar correlações entre si, não atuando isoladamente, podendo exercer influência conjunta no metabolismo secundário.

Em todas as espécies cítricas da família Rutaceae, têm sido relatadas essências de cavidades secretoras de óleo (glândulas). As glândulas de óleo essencial são estruturas esféricas imediatamente sob a epiderme em tecidos primários do caule (ou seja, folhas, espinhos, sépalas etc) e, em particular, em flavedo. Esta última é a região pigmentada do pericarpo, contém numerosas glândulas de óleo revestidas por várias camadas de células epiteliais especializadas (Palazzolo et al., 2013). Yamasaki & Akimitsu (2007) têm a hipótese de que as células epiteliais são responsáveis pela biossíntese de óleos essenciais.

Segundo (Palazzolo et al., 2013) a distribuição de glândulas de óleo em frutos de limão de 44 clones diferentes mostrou que a região estilar do fruto é caracterizada pela maior densidade dessas glândulas. Outro estudo desses autores sobre três cultivares de bergamota (*Citrus bergamia* Risso) confirmou a influência do genótipo, também em nível de cultivar, na densidade das glândulas oleíferas. Os resultados mostraram que cultivares Femminello e Fantastico apresentaram o maior número de glândulas por unidade área na casca, assim como nas folhas, sem nenhuma relação, entretanto, entre a densidade de glândulas de óleo e rendimento de óleo. Além da presença em folhas e na casca das frutas, as glândulas de óleo estão presentes, também, em flores (sépalas, pétalas e parede do ovário), onde aparecem em intervalos de tempo diferentes, mas com o mesmo aspecto histológico. Nos frutos, o surgimento de glândulas de óleo está restrito ao estágio imaturo do fruto. Não há formação de novas glândulas durante o processo de maturação dos frutos onde as pré-formadas apenas aumentam de tamanho.

A qualidade e quantidade dos óleos essenciais da casca de frutos de citros dependem de muitos fatores, tais como a natureza do fruto em si, proveniência, genótipo, tipo de solo e clima, mas também do processo

de extração. O teor de óleo na casca dos frutos de citros varia entre 0,5 e 5,0% peso/volume (Palazzolo et al., 2013).

Esses óleos essenciais extraídos constituem matrizes muito complexas contendo numerosos compostos de diferentes classes químicas. Estes compostos são geralmente divididos em duas frações: a fração volátil, que é a mais representativa e varia de 85 e 99% em diferentes óleos cítricos prensados a frio, e o resíduo não volátil, contendo ácidos graxos, esteróis, carotenoides, ceras, cumarinas e flavonoides polimetoxilados (2-6% do óleo), que variam de 1 a 15%. Os constituintes voláteis são uma mistura de monoterpenos (limoneno) e hidrocarbonetos sesquiterpênicos e seus derivados oxigenados incluindo aldeídos (cital), cetonas, ácidos, alcoóis (linalol) e ésteres (Palazzolo et al., 2013).

Segundo esses autores o principal componente químico do óleo de citros é o limoneno, cujo teor varia de 32 a 98%. Particularmente, o teor de limoneno varia de 68 a 98% em laranjas, de 45 a 76% em limão e de 32 a 45% em bergamota. Linalol, componente oxigenado, apresenta concentração de 0,018, 0,015 e 10,23 em laranjas, limões e bergamota, respectivamente.

De todas as tangerinas é possível a extração de óleos essenciais. Entretanto, dentre as variedades de tangerinas cultivadas em São Paulo, o óleo essencial da mexerica do Rio apresenta uma boa aceitação no comércio nacional e internacional. Seu uso é comum na indústria alimentícia e de perfumaria, no preparo de loções, cremes e sabonetes.

Os óleos de tangerina, limão, bergamota e laranja estão entre as composições cítricas (blends) mais vendidas no mundo para a perfumaria (Bizzo et al., 2009). Dugo et al. (2012) destacam que óleo essencial de bergamota além de ser usado em perfumaria, também o é nas indústrias cosmética e de alimentos, em bebidas e como flavorizante em produtos farmacêuticos e de tabaco.

As tangerinas comuns se caracterizam pelo nome botânico de *Citrus reticulata* Blanco pertencente à família Rutaceae. Dentre elas destaca-se a tangerina Cravo sendo que sua origem não foi relatada no trabalho feito por Barros et al. (1986), porém o autor afirma que é provável que ela tenha sido introduzida no Brasil pelos portugueses, uma vez que as descrições da variedade Cravo e da Carvalhais - uma variedade portuguesa -

são muito parecidas. Para variedade Cravo esse autor relata como componentes principais do óleo essencial: limoneno com 70%, γ -terpineno com 12%, α -pineno com 5%, β -pineno com 2,3% e mirceno com 2%. Barros et al. (1986) estudaram uma espécie bastante comum que é a *Citrus deliciosa* Tenore, usualmente conhecida como mexerica do Rio, tangerina mexerica, bergamota, mimosa ou mandarina. Seu aparecimento na Itália deu-se entre os anos de 1810 e 1818 (Chapot, 1962). Para mexerica do Rio, Barros et al. (1986) relatam como principais componentes do óleo: limoneno com 90%, γ -terpineno e α -pineno com 2% cada e mirceno com 3%.

Koketsu et al. (1987) estudaram três variedades da tangerina: tangerina Cravo, cultivada principalmente no Estado de São Paulo; mexerica do Rio cultivada nos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul, cujo óleo essencial é comercializado sob denominação de óleo de mandarina e a tangerina Dancy, *Citrus reticulata* Blanco, originária da Flórida, cultivada no Brasil nos Estados do Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro e São Paulo. Esses autores encontraram como principais componentes dos óleos essenciais dos materiais estudados limoneno, 70-90%, mirceno, 1,8-3,2%, γ -terpineno, 1,9-15,0% e α -pineno, 1,1-5,2%.

Dugo et al. (2010), avaliando óleos essenciais de 124 amostras de frutos de mexericas - *Citrus deliciosa* - cultivadas na Itália destacam como mais elevados os componentes limoneno, 72,71%, γ -terpineno, 18,39%, α -pineno, β -pineno e mirceno com cerca de 1,5% cada.

Dugo et al. (2010) também destacam que entre os fatores que afetam dados presentes na literatura sobre composição de óleos essenciais em citros estão o método de extração, a época do ano da colheita, o estágio de desenvolvimento dos frutos. Esses autores não encontraram efeito significativo da origem geográfica dos frutos sobre óleos essenciais na espécie estudada. Dugo et al. (2012) verificaram que o óleo essencial de frutos de bergamota (*Citrus bergamia* Risso) varia grandemente dependendo do período de colheita e origem geográfica.

Martins et al. (2011) destacam os requisitos de qualidade em óleos essenciais pelas normas ISO e Farmacopeia Europeia que estabelecem para *Citrus reticulata* Blanco a composição: α - pineno, 1,6-3,0%; sabineno, <0,3%; β -pineno, 1,2-2,0%; mirceno, 1,5-2,0%; p-cimeno, <1,0%; limoneno, 65-75%, γ -terpineno, 14-22% e N-metilantranilato de metila, 0,3-0,6%.

Tranchida et al. (2012) apresentam ampla revisão sobre técnicas de análise de óleos essenciais de citros e perspectivas futuras, destacando os avanços em técnicas cromatográficas de separação e novos equipamentos de detecção e identificação dos componentes. O desenvolvimento de novas técnicas de análise instrumental, principalmente cromatográficas, tem permitido caracterização mais precisa de óleos essenciais de citros. A cromatografia gasosa é ferramenta essencial para estudos da fração volátil, enquanto a cromatografia líquida (cromatografia de camada delgada e líquida de alta performance combinadas com medidas de absorção espectral e fluorescência) é amplamente utilizada para estudos de composição do resíduo não volátil. (Palazzolo et al., 2013).

Segundo Ootani et al. (2013), os óleos essenciais são uma alternativa para controle de agentes fitopatogênicos, pragas agrícolas e plantas infestantes como alternativa ao uso de agrotóxicos na agricultura. Estes têm sido uma ferramenta importante no controle de muitos microorganismos patogênicos em plantas e no aumento da produção, contudo o uso indiscriminado desses produtos químicos tem afetado negativamente ambiente e a saúde humana Palazzolo et al. (2013) apresentam ampla revisão sobre a aplicação dos óleos essenciais de citros, destacando-se como condimentos para alimentos, uso em medicamentos, cosméticos e perfumes, detergentes, utilização como substituto alternativo a solventes, uso em aromaterapia, inibição de patógenos, controle de insetos, moluscicida e, ainda, aplicação em taxonomia, onde os óleos essenciais conjuntamente com marcadores de DNA e características morfológicas contribuem no esclarecimento da taxonomia de plantas.

O objetivo principal do trabalho desenvolvido e aqui relatado é de caracterizar introduções de tangerina do Banco Ativo de Germoplasma do Instituto Agrônomo – IAC- com relação ao teor e composição de seus óleos essenciais nos frutos, comparando-os com os da mexerica do Rio.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado com acessos pertencentes ao Banco Ativo de Germoplasma de Citros do Centro de Citricultura do Instituto Agrônomo (BAG Citros IAC) localizado no município de Cordeirópolis, SP.

Foram avaliados oito genótipos: tangerina Vermelha 507CN (possivelmente *Citrus reticulata* Blanco) e as mexericas (*Citrus deliciosa* Tenore): Tardia da Sicília 589CN, Pernambucana 580CN, Céu 587CN, Paraguaia 600CN, Avana 594CN, de Umbigo 601CN, Israel 599CN. As plantas receberam os tratamentos culturais rotineiros à cultura, adubação e pulverizações para controle de pragas e doenças. Foram plantadas em 1989, todas de clone novo (CN) e o número que acompanha cada uma delas é o de registro dos acessos no BAG Citros.

Além dos genótipos do BAG Citros foram colhidos frutos de plantas de mexerica do Rio em experimento na mesma área e cultivadas em condições similares a plantio comercial, para referência e comparações com os outros genótipos estudados.

A metodologia utilizada para amostragens de frutos, preparo das amostras para análises e extração de óleos essenciais foi desenvolvida para atendimento das necessidades deste trabalho, como descrita a seguir.

Os frutos foram colhidos em diferentes posições das plantas, visando assim, a uniformidade das amostras analisadas no período entre 8h00 e 12h00, na maturação dos frutos. As variedades Vermelha e Tardia da Sicília foram colhidas nos meses de maio e junho de 2004 e as outras variedades estudadas nos meses de dezembro de 2004 e janeiro de 2005.

As cascas dos frutos foram cortadas em tamanhos de aproximadamente 2 mm x 10 mm e os óleos essenciais extraídos por destilação por arraste a vapor, utilizando-se um aparelho tipo Clevenger, com aproximadamente 200 gramas de cascas, por um período de 1h15min. Os óleos essenciais foram armazenados em frascos de vidro de 5 ml e estocados em freezer.

As análises da composição dos óleos essenciais foram conduzidas em um cromatógrafo a gás acoplado a Espectrômetro de Massas (marca Shimadzu, modelo QP-5000), coluna capilar de sílica fundida DB-5 (J&Wiley Scientific, 30mx0,25mmx0,25µm), hélio como gás de arraste (1,7 ml/min), split 1/20, injetor a 250°C e detector a 230°C e o seguinte programa de temperatura: 50°C (5 min) até 180°C a 5°C/min e de 180°C - 240°C a 8°C/min. A identificação dos constituintes químicos foi feita por comparação de seus espectros de massas com o banco de dados do sistema CG-EM (Nist 62 Libr.), literatura (Morais et al., 2011) e índice de retenção (Adams, 2007).

As análises estatísticas dos resultados foram realizadas utilizando o programa MINITAB™ Statistical Software 13.0 e consistiram em análise de variância e análise multivariada dos dados: principais componentes, considerando composição dos óleos essenciais, usando matriz de covariância e análise de clusters considerando teor e composição dos óleos essenciais utilizando distribuição euclidiana, ligação completa e nível de similaridade de 70%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados mostrados na Tabela 1 revelam que há variação no teor de óleo essencial dos diferentes genótipos analisados.

Tabela 1. Teores médios de óleos essenciais de genótipos de mexericas (*Citrus deliciosa* Tenore) e tangerina (*Citrus reticulata* Blanco)

Variedade	(%) ¹
Tangerina Vermelha	0,26d
Mexerica Tardia da Sicília	1,29a
Mexerica do Rio	0,63b
Mexerica Pernambucana	0,66b
Mexerica Céu	0,80b
Mexerica Paraguaia	0,45c
Mexerica Avana	0,61b
Mexerica de Umbigo	0,25d
Mexerica Israel	0,59b

¹Letras diferentes na coluna apresentam diferença significativa, Tukey, 5% de significância.

O maior teor de óleos essenciais na casca foi para a mexerica Tardia da Sicília, que apresentou 1,29%; já os menores teores de óleos essenciais, dentre as variedades estudadas, foram obtidos para as variedades mexerica de Umbigo com 0,25% e tangerina Vermelha com 0,26%, que não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5%.

Verifica-se que as mexericas Pernambucana, Céu, Avana e Israel não diferem significativamente, pelo teste de Tukey a 5% de significância, quanto ao teor de óleo em relação a mexerica do Rio, tomando-a como referência por tratar-se de fonte muito bem aceita de óleo essencial. Desta diferem significativamente a

mexerica Tardia da Sicília que apresenta valor mais elevado e tangerina Vermelha e as mexericas Paraguaia e de Umbigo, que apresentam valores inferiores.

A Tabela 2 mostra os principais componentes identificados nos óleos essenciais das tangerinas estudadas. A composição dos óleos essenciais revela como componentes majoritários para todas as variedades estudadas, o limoneno (46,01 - 75,82%) e o γ -terpineno (12,34 - 30,96%), responsáveis por 70 a 88% dos componentes. O que está de acordo com o observado por Palazzolo et al. (2013) de que sempre dois ou três componentes predominam na composição dos óleos essenciais, tornando-os característicos.

O maior teor de limoneno foi verificado para mexerica Tardia da Sicília, com 75,82%. Por outro lado, o menor teor de limoneno foi para a tangerina Vermelha, com 46,01%.

Quanto à γ -terpineno observa-se maior proporção relativa para as mexericas Paraguaia (30,96%) e Céu (30,84%) e menor para mexerica Tardia da Sicília, com 12,34%.

Cabe destacar a diferença observada na composição dos óleos essenciais das variedades estudadas devido à presença de uma substância ainda não identificada, porém em elevada proporção na tangerina Vermelha (14,37%) e minoritária nas demais (0,35 - 0,62%).

Os dados obtidos no presente trabalho para os nove genótipos de tangerina concordam com os publicados anteriormente por Barros et al. (1986) e Koketsu et al. (1987) para outras tangerinas, exceto no que se refere a limoneno com valores menores (média: 59,55 %) e γ -terpineno com valores sempre maiores (média: 24,97 %) que os dos citados autores. Também, os dados obtidos são concordantes com as faixas de teores apresentadas por Martins et al. (2011) e Palazzolo et al. (2013). Cabe destacar que a comparação de valores na literatura para composição de óleos essenciais de citros, em especial, deve ser feita com reservas em especial pelo aperfeiçoamento, avanço de técnicas e de equipamentos cromatográficos utilizados atualmente (Tranchida et al., 2012), bem como pelas circunstâncias envolvendo o fruto amostrado como condições do ambiente de produção, estágio de desenvolvimento, fatores genéticos, fatores bióticos e abióticos (Morais, 2009; Dugo et al., 2010; Palazzolo et al., 2013) e mesmo técnica de extração do óleo (Dugo et al., 2010; Dugo et al., 2012).

No presente estudo, minimizaram-se a influência desses fatores todos para comparações entre os genótipos estudados ao se amostrar plantas de mesma idade, cultivadas numa mesma área e tomando como referência frutos no seu ponto de maturação, o que permite destacar que os dados obtidos variaram, em especial, em função de fatores genéticos.

Quando se compara a composição dos óleos essenciais dos materiais estudados com a da mexerica do Rio, levando-se em conta, quantitativamente, os dois principais componentes, verifica-se que limoneno (64,90%) é maior para esta e o γ -terpineno (22,73%) é o menor dentre os genótipos, exceto a Tardia da Sicília, para os dois casos.

A análise dos componentes principais responsáveis pela variância dos dados de composição dos óleos essenciais revelou que o primeiro componente principal (PC1) tem variância de 93,593 e responde por 81,20% da variância total, e tem como responsável o contraste entre limoneno, γ -terpineno e o componente não identificado (NI), com coeficientes de 0,836, -0,481 e -0,259, respectivamente. A seguir é apresentada a equação para cálculo de PC1:

$$\begin{aligned} PC1 = & -0,010(\text{triciclono}) - 0,010(\alpha\text{-pineno}) - \\ & 0,001(\text{sabineno}) - 0,027(\beta\text{-pineno}) + 0,020(\text{mirceno}) \\ & -0,010(\text{n-hexilacetato}) - 0,008(\alpha\text{-terpineno}) + \\ & 0,001(\text{p-cimeno}) + 0,836(\text{limoneno}) - 0,481(\gamma\text{-terpineno}) \\ & - 0,019(\text{terpinoleno}) - 0,259(\text{NI}) - 0,008(\alpha\text{-terpineno}) - \\ & 0,019(\text{di-hidro-carveol}) - 0,001(\text{neo-iso-hidrocarveol}) \end{aligned}$$

O segundo componente principal tem variância de 21,357 e responde por 18,50% da variabilidade dos dados que resulta do contraste entre γ -terpineno, coeficiente de 0,581 e NI, com coeficiente de -0,803.

$$\begin{aligned} PC2 = & 0,030(\text{triciclono}) + 0,059(\alpha\text{-pineno}) + \\ & 0,007(\text{sabineno}) + 0,048(\beta\text{-pineno}) - 0,008(\text{mirceno}) - \\ & 0,026(\text{n-hexilacetato}) + 0,006(\alpha\text{-terpineno}) \\ & - 0,029(\text{p-cimeno}) + 0,088(\text{limoneno}) + \\ & 0,581(\gamma\text{-terpineno}) + 0,008(\text{terpinoleno}) - 0,803(\text{NI}) \\ & - 0,028(4\alpha\text{-terpineno}) - 0,005(\text{di-hidrocarveol}) + \\ & 0,001(\text{neo-iso-hidrocarveol}) \end{aligned}$$

Os primeiros dois componentes principais juntos representam 99,7% da variabilidade total dos dados obtidos para composição dos óleos essenciais das nove variedades de tangerina.

Tabela 2. Proporção relativa⁽¹⁾ dos principais componentes dos óleos essenciais de genótipos de mexericas (*Citrus deliciosa* Tenore) e tangerina (*Citrus reticulata* Blanco)

Componentes	Mexerica Israel (%)	Mexerica de Umbigo (%)	Mexerica Paraguaia (%)	Mexerica do Rio (%)	Mexerica Avana (%)	Mexerica Pernambuco (%)	Mexerica Céu (%)	Mexerica Sicília (%)	Tangerina Vermelha (%)
triciclono	0,88 c	0,94c	1,14b	0,81c	1,02bc	1,07bc	1,25a	0,68d	0,79c
α-pineno	2,25 cd	2,45c	2,79b	2,15cd	2,58b	2,63b	3,12a	2,21cd	2,00d
sabineno	0,26 cd	0,29c	0,35a	0,27c	0,31ab	0,31ab	0,35a	0,27c	0,25cd
β-pineno	1,98c	2,12c	2,80a	1,95c	2,36b	2,45b	2,72a	1,65d	2,14c
mirreno	2,02b	2,07b	1,92b	2,01b	2,15b	1,96b	2,16b	2,70a	1,88bc
n-hexil-acetato	0,44c	0,35d	0,46b	0,41c	0,40c	0,50b	0,34d	0,33d	0,89a
α-terpineno	0,61c	0,67b	0,81a	0,57c	0,61c	0,71b	0,72b	0,52d	0,71b
p-cimeno	0,61c	0,50d	0,50d	0,52cd	0,64c	0,58c	0,56cd	0,84b	0,91a
limoneno	63,84c	61,35c	54,81d	64,90b	58,39c	56,63c	54,02d	75,82a	46,01e
γ-terpineno	23,20b	24,59b	30,96a	22,73b	26,41b	27,45b	30,84a	12,34c	26,21b
terpinoleno	1,08c	1,14bc	1,50a	0,99c	1,24b	1,34b	1,44ab	0,95c	1,43ab
N.I.	0,52b	0,45b	0,43b	0,47b	0,54b	0,62b	0,35b	0,59b	14,37a
4-α-terpineol	0,39c	0,32c	0,04d	0,94c	0,41c	0,61b	0,25c	0,28c	0,78a
di-hidrocarveol	0,90c	0,92c	1,04bc	0,99c	1,13b	1,33a	0,94c	0,59d	1,34a
neo-iso-hidrocarveol	0,20bc	0,30b	0,04c	0,26b	0,33b	0,48a	0,11c	0,13c	0,21bc

¹ Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa, Tukey, 5% de significância. N.I. - componente não identificado.

A análise multivariada de clusters revelou, ao se tomar como dados o teor de óleo e a composição dos óleos essenciais das nove variedades de tangerina estudadas, quatro agrupamentos por similaridade conforme figura 1.

O primeiro agrupamento tem as mexericas: Israel, do Rio e de Umbigo. O segundo as mexericas Avana, Pernambucana, Paraguaia e Céu. O terceiro a tangerina Vermelha, o quarto a mexerica Tardia da Sicília.

Tomando a mexerica do Rio como referência pode-se verificar que por esses grupos os genótipos Israel e de Umbigo são os que dela mais se aproximam.

A mexerica Tardia da Sicília apresentou características especiais daí não compor nenhum grupo das mexericas estudadas, isso porque tem o maior teor de óleo, o maior valor relativo de limoneno e o menor dentre os genótipos estudados para γ -terpineno.

A reunião das variedades, considerando similaridades quanto ao teor de óleo essencial e sua composição, consiste em uma primeira aproximação para suportar decisões com relação à utilização desses genótipos em programas de melhoramento genético que além de fatores de produção levam em conta fontes de óleos essenciais.

Estudos outros com acompanhamento do desenvolvimento do fruto e das possíveis flutuações na proporção relativa dos componentes do óleo essencial, à semelhança do verificado por Morais (2009), Dugo

et al. (2010), Dugo et al. (2012) e Palazzolo et al. (2013), deverão ser realizados para aprofundamento do conhecimento sobre esses genótipos.

CONCLUSÕES

1. Os teores de óleos essenciais variaram de 0,25% a 1,29% nos diversos genótipos.

2. As principais substâncias dos óleos essenciais das tangerinas estudadas são limoneno e γ -terpineno, responsáveis por 70 a 88% da proporção relativa dos componentes.

3. As mexericas Pernambucana, Céu, Avana e Israel são similares à mexerica do Rio quanto aos teores de óleos essenciais.

4. As mexericas Israel e de Umbigo são similares à mexerica do Rio quando são considerados conjuntamente teor e composição dos óleos essenciais.

5. A mexerica Tardia da Sicília apresentou características especiais com o maior teor de óleo, o maior valor relativo de limoneno e o menor dentre os genótipos estudados para γ -terpineno.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – pela bolsa concedida à Adalberto Fernando Ferri que realizou as análises químicas desse trabalho.

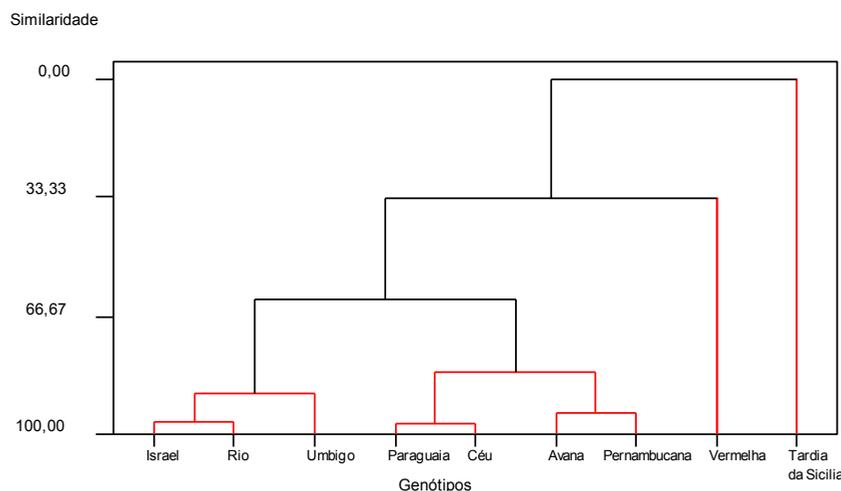


Figura 1. Dendrograma de nove genótipos de mexericas (*Citrus deliciosa* Tenore) e tangerina (*Citrus reticulata* Blanco).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams RP (2007) Identification of Essential Oils Components by Gas chromatography/Mass Spectrometry. Allured Publishing Corporation, Illinois, USA, 804 p.
- Amaro AA & Baptistella CSL (2010) Viveiro de citros - uma visão econômica. Instituto de Economia Agrícola-IEA, Texto para discussão, São Paulo, 23:1-13.
- Barros CB, Yabiku HY & D'Andrea Pinto AJ (1986) Óleos Essenciais Cítricos do Brasil. Fundação Cargill, SP, 2ª edição, 43p.
- Bizzo HR, Hovel AMC & Rezende CM (2009) Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. Química Nova, São Paulo, 32(3): 588-594.
- Chapot H (1962) La mandarine commune. Al Awamia, 2:47-81.
- Dugo P, Bonaccorsi I, Ragonese C, Russo M, Donato P, Santi L & Mondello L (2010) Analytical characterization of mandarin (*Citrus deliciosa* Ten.) essential oil. Flavour and Fragrance Journal 26(1):34-46.
- Dugo G, Bonaccorsi I, Sciarrone D, Schipilliti L, Russo M, Cotroneo A, Dugo P, Mondello L & Raymo V (2012) Characterization of cold-pressed and processed bergamot oils by using GC-FID, GC-MS, GC-C-IRMS, enantio-GC, MDGC, HPLC and HPLC-MS-IT-TOF. The Journal of Essential Oil Research 24(2):93-117.
- FAO (2014) Food and Agriculture Organization. Faostat: Statistical database. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/browse/Q/QC/E>> Acesso em: 21 jul 2014.
- Koketsu M, Magalhães MT, Wilberg VC & Donalizio MGR (1987) Óleos Essenciais de frutos cítricos cultivados no Brasil. Boletim de Pesquisa EMBRAPA-CTAA N° 7, 21 p.
- IBGE (2012) Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Sistema IBGE de Recuperação Automática. SIDRA. Disponível em: <<http://sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?c=1613&z=t&o=11>> Acesso em: 20 jul 2014.
- Martins AP, Nogueira MT, Costa MC & Salgueiro, L (2011) Requisitos de qualidade em óleos essenciais: a importância das monografias da Farmacopeia Europeia e das Normas ISO. Revista de Fitoterapia 11(2):133-145.
- Morais LAS (2009) Influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais. Horticultura Brasileira 27: S4050-S4063. Hortic. bras., v. 27, n. 2 (Suplemento - CD Rom), agosto 2009 4051
- Morais LAS, Ming LC, Marques MOM & Meireles MAA (2011) Yield and phytochemical characterization of essential oil from *Ocimum selloi* obtained by hydrodistillation and supercritical fluid extraction.. Acta Horticulturae 925:155-156.
- Ootani MA, Aguiar RW, Ramos ACC, Rocha Brito D, Silva JB & Cajazeira, JP. (2013) Use of Essential Oils in Agriculture. Journal of Biotechnology and Biodiversity 4(2):162-174.
- Palazzolo E, Laudicina VA & Germanà MA (2013) Current and Potential Use of Citrus Essential Oils. Current Organic Chemistry 17:3042-3049.
- Pio RM (1992) Caracterização e avaliação de frutos de oito variedades do grupo das tangerinas. Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP. 77p.
- Pio RM, Figueiredo JO, Stuchi ES & Cardoso SAB (2005a) Variedades de Copas de Citros. In: Mattos Junior, D, Pio, RM, De Negri, JD & Pompeu Junior, J (Ed.). Citros. Campinas: Instituto Agrônomo e FUNDAG, 929p.
- Pio RM, Marques MOM, Bottignon MR, Vieira MAR, Facanali R, Ferri AF & Teixeira, JPF (2005b) Estudo da composição química do óleo essencial de tangerina. IN: Scramin, S, Marques, MOM & Teixeira, JPF (Coord.) III Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais, Nov.2005, Documentos IAC, n° 77, Campinas, p.156.
- Tranchida PQ, Bonaccorsi I, Dugo P, Mondello L & Dugo G (2012) Analysis of Citrus Essential Oils: state of art and future perspectives. A Review. Flavour and Fragrance Journal 27(2):98-123.

Yamasaki Y & Akimitsu K (2007) In situ localization of gene transcriptions for monoterpene synthesis in irregular parenchymic cells surrounding the secretory cavities in rough lemon (*Citrus jambhiri*). Journal of Plant Physiology 12/2007; 164(11):1436-48.

*Recebido: 01/08/2013 – Aceito: 05/09/2014
(CRT 063-13)*