

Compuestos Fenólicos en el Género *Eryngium* L. (*Apiaceae*, *Saniculoideae*) del Perú: Presencia de los Ácidos Clorogénico y Rosmarínico.

Phenolic Compounds in the Genus *Eryngium* L. (*Apiaceae*, *Saniculoideae*) from Perú: Presence of Chlorogenic and Rosmarinic Acids.



Citación: Serrano Flores, C. A., Claverí Jarandilla, A., Choquenaira Pari, J., Pillco Paulo, D., & Mayhua Huanca, F. (2024). Compuestos Fenólicos en el Género *Eryngium* L. (*Apiaceae*, *Saniculoideae*) del Perú: Presencia de los Ácidos Clorogénico y Rosmarínico. Q'EUÑA, 15(2), 11 - 15.

<https://doi.org/10.51343/rq.v15i2.1569>

Recibido: 27-06-2024

Aceptado: 12-11-2024

Publicado: 23-12-2024



Copyright: © 2024. Este es un artículo de acceso abierto revisado por pares y publicado por la Revista Q'EUÑA de la Sociedad Botánica del Cusco y la UNSAAC (<https://revistas.unsaac.edu.pe/index.php/RQ/index>) y distribuido bajo los términos de la licencia de atribución [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/), que permite el uso, distribución y reproducción sin restricciones en cualquier medio, siempre que se acredite el autor y la fuente originales.

Declaración de disponibilidad de datos: Todos los datos relevantes están dentro del documento y sus archivos de información de respaldo.

Conflicto de intereses: Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses.

Autor Corresponsal:

Carlos Alberto Serrano Flores
carlos.serrano@unsaac.edu.pe

Carlos Alberto Serrano Flores¹, Alicia Claverí Jarandilla¹, Jorge Choquenaira Pari¹, Dina Pillco Paulo¹, Franklin Mayhua Huanca¹

¹Departamento Académico de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Av. de la Cultura 733 Cusco, Perú.

Resumen

El género *Eryngium* (*Apiaceae*, *Saniculoideae*) se distribuye en Eurasia, África del norte y Sudamérica. En Perú la más conocida es *E. foetidum*, el famoso “sacha culantro” de los platos de la cocina amazónica. En los andes las especies descritas son *E. humile* (andes del norte) y *E. weberbaueri* (andes del Cusco), sin embargo, hasta donde sabemos, no se conoce exactamente la fitogeografía de los *Eryngiums* andinos. La presente comunicación trata sobre la cuantificación de dos componentes fenólicos bioactivos: el ácido clorogénico y el ácido rosmarínico, así como la identificación tentativa de los flavonoides robinina y rutina en las tres especies mencionadas del género *Eryngium*. Los extractos que se trabajaron en todos los casos se hicieron con etanol de 70% con un método DAD-UHPLC *ad hoc*. El estándar de ácido clorogénico utilizado fue comercial mientras que el ácido rosmarínico se obtuvo de la especie *Lepechinia meyenii* (*Lamiaceae*). Ambas son moléculas biológicamente activas y muy buenos candidatos para hacer preparados fitoterapéuticos, para el caso de la utilización de las plantas crudas, generar un manejo inteligente de sus infusiones.

Palabras clave: *Eryngium*, componentes fenólicos, DAD-UHPLC

Abstract

The genus *Eryngium* (*Apiaceae*, *Saniculoideae*) is distributed in Eurasia, North Africa and South America. In Peru the best known is *E. foetidum*, the famous “sacha culantro” of Amazonian cuisine. In the Andes the described species are *E. humile* (northern Andes) and *E. weberbaueri* (Cusco Andes), however, to our knowledge, the exact phytogeography of Andean *Eryngiums* is not known. This communication deals with the quantification of two bioactive phenolic components: chlorogenic acid and rosmarinic acid, as well as the tentative identification of the flavonoids robinin and rutin in the three mentioned species of the genus *Eryngium*. The extracts that were worked in all cases were made with 70% ethanol with an *ad hoc* DAD-UHPLC method. The chlorogenic acid standard used was commercial, while rosmarinic acid was obtained from the plant *Lepechinia meyenii* (*Lamiaceae*). Both are biologically active molecules and very good candidates for making phytotherapeutic preparations, in the case of using raw plants, for generating intelligent management of their infusions.

Keywords: *Eryngium*, phenolic compounds, DAD-UHPLC.

Introducción

Eryngium es el más grande y probablemente el género con taxonomía más compleja en la familia Apiaceae. La evolución de *Eryngium* combina una historia de dispersiones a gran distancia, radiaciones rápidas e hibridaciones dando la complejidad taxonómica que se observa hoy en día en el género (Calviño et al., 2008). En Perú son conocidas, particularmente, *Eryngium foetidum* L. (sección *Foetidum*) “Sacha culantro” hierba pungente utilizada en la cocina amazónica (Brack, 1999), pero también están descritas *Eryngium humile* Cav. (sección *Stellata*) para los andes del norte del Perú (Paniagua, 2020) y *Eryngium weberbaueri* Wolff (sección *Areatata*) para Cusco, “Escorzonera” “Negro uma” (Brack, 1999; Roersch, 1994). *E. weberbaueri* Wolff es una hierba de 40 a 50 cm de altura que crece en las laderas entre el pasto a aprox. 3800 msnm. se le utiliza para la tos, gripe y “desmantu” (dolor de cintura por cansancio) (Roersch, 1994). La revisión bibliográfica (Wang et al., 2012; Cádiz et al., 2013; Romo et al., 2022) respecto a la composición química de *E. humile* y *E. weberbaueri* muestra que no han sido estudiadas. De ahí el interés en investigarlas. De 23 especies de *Eryngium* se han aislado e identificado al menos 127 compuestos que son principalmente monoterpenos, sesquiterpenos, triterpenoides, saponinas terpenoidales, flavonoides, coumarinas, acetilenos, ácidos fenólicos y esteroides. Estas 23 especies representan once secciones de *Eryngium* tanto del viejo como el nuevo mundo. Los extractos o compuestos aislados de *Eryngium* muestran tanto *in vitro* como *in vivo* actividades como la citotoxicidad contra varios tipos de tumores humanos, antivenenos de serpiente y escorpiones, antibacteriales, antifúngicos, antioxidantes, antimaláricos y antihiperlipidémicos (Wang et al., 2012). Ejemplos de extracción y análisis aplicables al presente trabajo son (Cádiz et al., 2013; Romo et al., 2022). También hay que tener en cuenta los estudios hechos para la especie tropical *E. foetidum* (Chandra et al., 2022), cultivada en zonas tropicales de América y Asia y que es rica en aceite esencial. En la presente investigación, se cuantifican el ácido clorogénico y el ácido rosmarínico mediante la técnica de DAD-UHPLC. Además, se realiza un análisis exhaustivo de los cromatogramas obtenidos para identificar otros metabolitos de interés que puedan estar presentes.

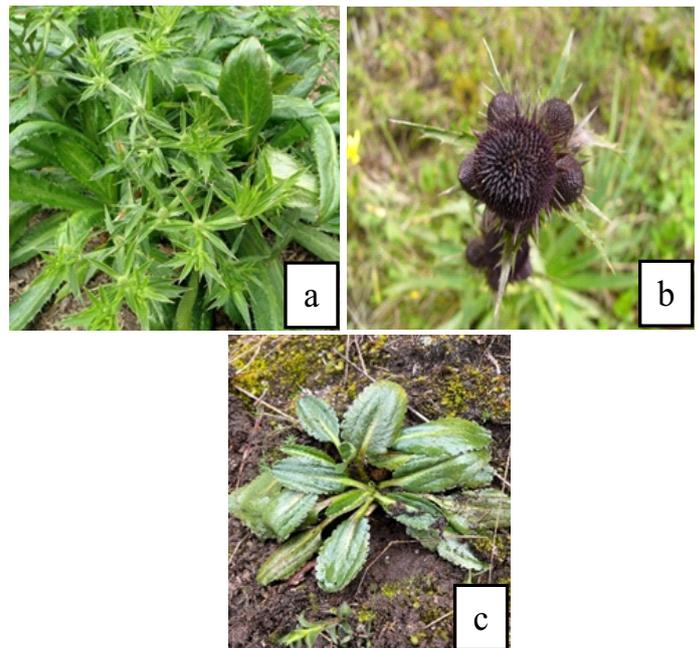
Métodos

Material vegetal

La muestra de *Eryngium foetidum* “Sacha culantro” se compró en un puesto de comida amazónica en el mercado de Magdalena en Lima. *Eryngium weberbaueri* se colectó en las proximidades del centro arqueológico de Tipón en Cusco. Una pequeña muestra de *Eryngium humile* sin flor se consiguió en el camino a la laguna Churup en el Departamento de Ancash-Perú (Figura 1).

Figura 1

Las tres especies de *Eryngium* estudiados en el presente trabajo: a) *E. foetidum* (Magdalena-Lima) b) *E. weberbaueri* (Tipón-Cusco) y c) *E. humile* (laguna Churup-Ancash).



Proceso de Extracción y Preparación de Muestra

Se extrajeron aproximadamente 500 mg de material vegetal seco (parte aérea), el cual fue pulverizado y sometido a tres extracciones con 20 mL de etanol al 70% cada vez. Las tres extracciones se combinaron y se ajustaron a un volumen final de 60 mL utilizando etanol al 70%. A continuación, se tomaron 4 mL de esta solución aforada, los cuales se evaporaron a sequedad a 60°C en una estufa. Posteriormente, el residuo se redisolvió en 2 mL de metanol. Finalmente, la solución se filtró a través de una membrana de teflón de 0.22 µm y se transfirió a un vial para su análisis por HPLC.

Método Cromatográfico

Cromatógrafo DAD UHPLC: Ultimate 3000 Thermoscientific. Columna RPC18 Zorbax Rapid Resolution de 100 x 4.6 mm x 1.8 µm. Tiempo de análisis 17 minutos. Temperatura de separación: 40°C. Flujo: 0.4 mL/minuto. Fase móvil: a) H₂CO₂ al 0.1 %; b) MeCN. Gradiente: (tiempo, %b): (0,0); (1,0); (6,40); (9,100); (13,100); (14,0); (17,0). DAD: 200-400 nm; UVVis 1 : 330 nm; UVVis 2: 254 nm; UV Vis 3: 280 nm; UV Vis 4: 370nm.

Concentración de Analito

$$\% \text{ analito} = \frac{(100 * \mu\text{g analito en v. i.} * \mu\text{L MeOH restitución} * \mu\text{L aforo})}{(\mu\text{L inyección} * \mu\text{L evaporado} * \mu\text{g muestra})}$$

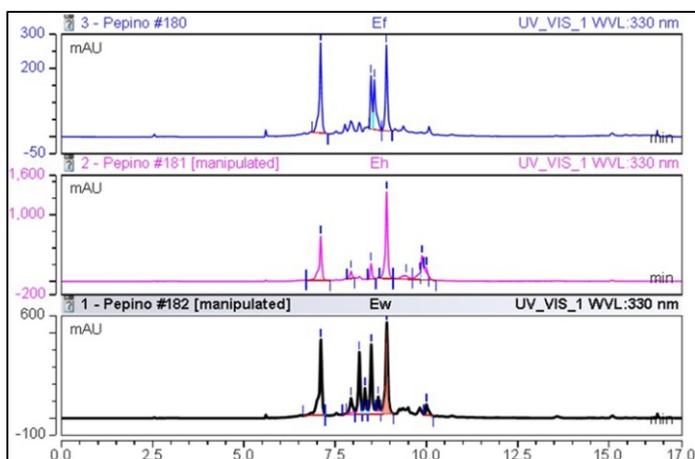
Rastreo de Picos Cromatográficos

Para buscar flavonoides entre los distintos picos de cada cromatograma se utilizó la base de datos photocemcad.com (Dixon *et al.*, 2005; Taniguchi *et al.*, 2023).

Resultados

El análisis cromatográfico con el método descrito muestra que los estándares de ácido clorogénico y de ácido rosmarínico tienen tiempos de retención de 7.10 y 8.90 minutos, respectivamente. Los cromatogramas de las tres especies de *Eryngium* se muestran en la figura 2 y los resultados obtenidos tanto para el ácido clorogénico como el ácido rosmarínico se muestran en la tabla 1.

Figura 2



Nota: De arriba hacia abajo, los cromatogramas de *E. foetidum*, *E. humile* y *E. weberbaueri*. Ácido clorogénico ($y = 124.4x + 1.3611$; $R^2 = 0.9995$); ácido rosmarínico ($y = 88.526x - 4.8292$; $R^2 = 0.9994$).

Tabla 1

Muestra	% AC	% AR
<i>Eryngium foetidum</i>	0.09	0.15
<i>Eryngium humile</i>	0.30	0.78
<i>Eryngium weberbaueri</i>	0.19	0.34

Por otro lado, el rastreo de los cromatogramas nos ha permitido identificar tentativamente el flavonoide robinina a tR 8.48 minutos en las tres especies de *Eryngium* (figura 3). Además en *E. humile* se ha podido detectar la presencia del flavonoide rutina. (figura 4).

Figura 3

Robinina (λ_{max} 266, 350 nm) presente en las tres especies de *Eryngium* (espectro azul es de www.photochem.cad).

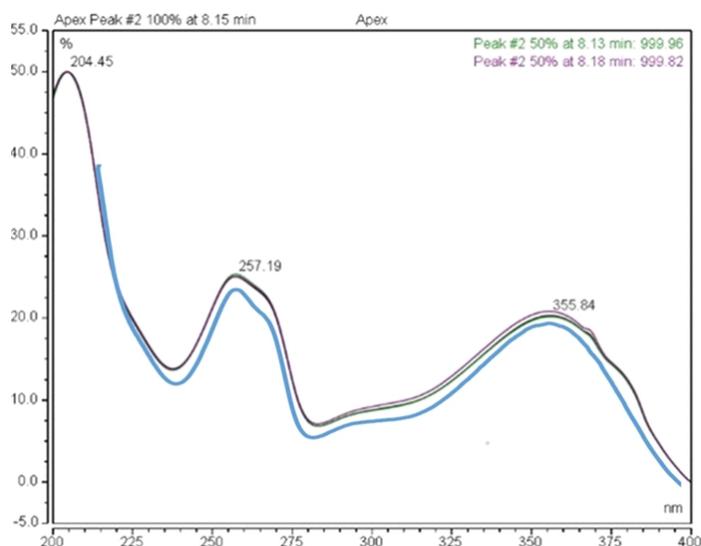
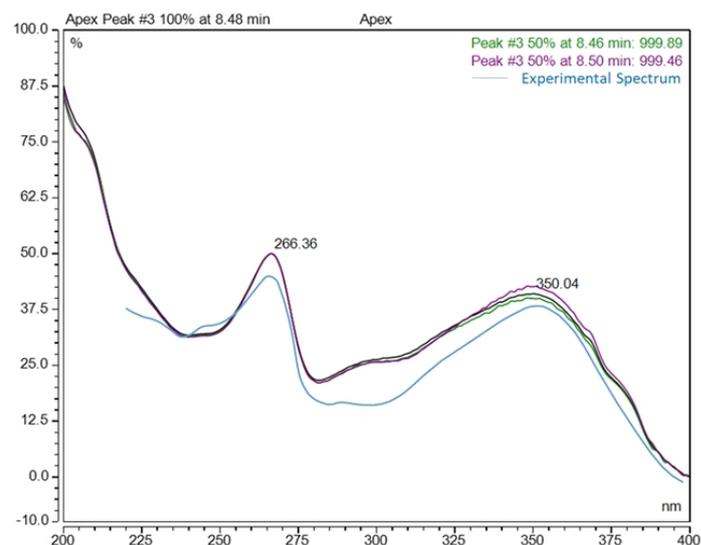


Figura 4

Rutina (λ_{max} 257, 356 nm) en *E. humile*. (espectro azul es de www.photochem.cad).



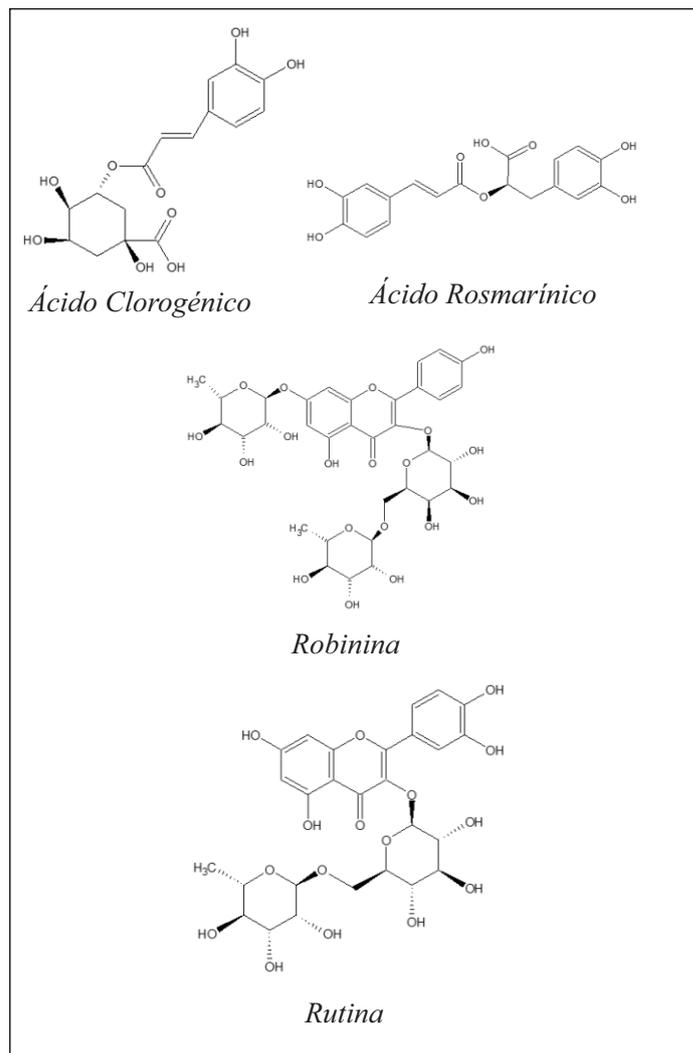
Discusión

De las tres plantas estudiadas, *Eryngium humile* presenta el mayor contenido de ácido clorogénico y ácido rosmarínico, con un 0.30% y 0.78%, respectivamente. Sin embargo, estos valores son relativamente bajos en comparación con otras especies. Por ejemplo, *Ilex paraguariensis* (yerba mate) puede contener hasta un 17% de ácidos clorogénicos totales -(Butiuk *et al.*, 2016), lo que resalta la diferencia significativa en el contenido de este compuesto entre las especies.

En cuanto al ácido rosmarínico, *E. humile* también muestra un contenido inferior en comparación con varias especies de la familia Lamiaceae, como *Lepechinia meyenii*, que contiene hasta un 8% de ácido rosmarínico (Serrano, 2022) o con algunas Boraginaceae. Esta comparación sugiere que, aunque *E. humile* tiene propiedades interesantes, su concentración de estos ácidos fenólicos es modesta en el contexto de otras plantas conocidas por su riqueza en compuestos bioactivos. Por lo que estas especies no son buenas candidatas para hacer fitoquímica preparativa, lo que no afecta su aplicación como plantas medicinales. El rastreo de los picos cromatográficos en los tres casos y la comparación con la base de datos photochem.cad.com nos permitió detectar la presencia del flavonoide robinina y también del glicósido de quercetina, la rutina. Ninguna de las cuatro sustancias mencionadas son buenos marcadores químicos para el género *Eryngium* pues están presentes en muchas familias y géneros. La utilización del software photochem.cad. com resulta práctico para identificar flavonoides - es una versión moderna del clásico libro de Mabry *et al.* "The systematic identification of flavonoids" - (Mabry, 1970). Las propiedades farmacológicas de ácido clorogénico están bien descritas en (Xue *et al.*, 2022) mientras que las del ácido rosmarínico en (Hitl *et al.*, 2021). La robinina en cambio podría ser útil en el tratamiento del cáncer de tiroides (Shen *et al.*, 2022). La estructura del ácido clorogénico como del ácido rosmarínico y también de los flavonoides robinina y rutina se muestran en la figura 5.

Figura 5

Las estructuras de los polifenoles descritos en el presente trabajo.



Conclusiones

Se ha analizado-cuantificado los extractos etanólicos al 70% de tres especies del género *Eryngium* (*Apiaceae*, *Saniculoideae*), en los cuales resalta la presencia de los ácidos fenólicos clorogénico y rosmarínico y además se ha detectado la presencia de los flavonoides robinina en las tres especies y del flavonoide rutina en *E. humile*. Estos resultados, justifican en parte las propiedades medicinales de estas plantas y muestran el potencial fitoterapéutico de las mismas.

Agradecimientos

A la escuela profesional de Química de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, al Vicerectorado de Investigación y al Dr. Gari Vidal Ccana Ccapatinta.

Bibliografía

- Calviño, C.; Martínez, S.; Downie, S. (2008). The evolutionary history of *Eryngium* (*Apiaceae*, *Saniculoideae*): Rapid radiations, long distance dispersals, and hybridizations. *Molecular Phylogenetics and Evolution* 46, 1129-1150. <https://doi.org/10.1016/j.ympev.2007.10.021>.
- Brack A. Diccionario Enciclopédico de plantas útiles del Perú. CBC 1999.
- Paniagua-Zambrana, N.Y., Bussmann, R.W., Romero, C. (2020). *Eryngium foetidum* L. *Apiaceae*. In: Paniagua-Zambrana, N., Bussmann, R. (eds) *Ethnobotany of the Andes. Ethnobotany of Mountain Regions*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-28933-1_114.
- Roersch C. *Plantas Medicinales del Sur Andino del Perú*. Koeltz Scientific Books 1994.
- Wang, P.; Su, Z.; Yuan, W.; Deng, G.; Li, S. (2012). Phytochemical constituents and pharmacological activities of *Eryngium* L. (*Apiaceae*). *Pharmaceutical Crops* 3, 99-120.
- Cádiz, M.; Arroyo, S.; Joven, J.; Segura, A. (2013). Comprehensive characterization by UHPLC-ESI-Q-TOF-MS from an *Eryngium bourgatii* extract and their antioxidant and anti-inflammatory activities. *Food Research International* 50, 197-204. <https://dx.doi.org/j.foodres.2012.09.038>.
- Romo, A.; Escandón, S.; Miranda, L.; Andrade, A. 2022. Phytochemical study of *Eryngium cymosum* F. Delaroché and inhibitory capacity of its main compounds on two glucose-producing pathways. *Plants* <https://doi.org/10.1021/plants11070992>.
- Chandra, G.; Ponnampalani, M.; Kumari, M.; Kumar, T.; Seetharamaiah, K.; Ranjan, M. (2022). Phytochemical profiling of spiny coriander (*Eryngium foetidum* L.) – A potential perennial spicing-culinary herb of eastern India. *Acta Chromatographica* 34,2, 197-202. <https://doi.org/10.1556/1326.2021.00909>.
- Dixon, J.; Taniguchi M.; Lindsey, J. (2005). Photochemcad2: A refined program with accompanying spectral databases for photochemical calculations. *Photochemistry and Photobiology* 81, 212-213.
- Taniguchi, M.; LaRocca, C.; Bernat, J.; Lindsey, J. (2023). Digital database of absorption spectra of diverse flavonoids enables structural comparisons and quantitative evaluations. *J. Natural Products* 86, 1087-1119. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.2c00720>.
- Butiuk, A.; Martos, M.; Adachi, O.; Hours, R. (2016). Study of the chlorogenic acid content in yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.): Effect of plant fraction, processing step and harvesting season. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants* 3, 27-33. <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2015.12.003>.
- Serrano, C. 2022. Perfil de Metabolitos secundarios en representante peruanos de la tribu *Menthae* (*Nepetoideae*, *Lamiaceae*) y obtención de los componentes mayoritarios. Tesis Doctoral UNALM,
- Mabry, T.; Markham, K.; Thomas, M. 1970. *The systematic identification of flavonoids*. Springer Verlag.
- Xue, H.; Wei, M.; Ji, L. 2023. Chlorogenic acids : A pharmacological systematic review on their hepatoprotective effects. *Phytomedicine* <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2023.154961>.
- Hitl, M.; Kladar, N.; Gavaric, N.; Bozin, B. 2021. Rosmarinic Acid–Human Pharmacokinetics and Health Benefits. *Planta Medica* 87, 273-282. <https://doi.org/10.1055/a-1301-8648>.
- Shen, Y.; Velu, P.; Huang, X.; Dang, T. 2022. Evaluation of Apoptotic and Cytotoxic Effect of Robinin in TPC-1 and SW1736 Human Thyroid Cancer Cells. *Pharmacognosy Magazine* 18, 360-365.