

Composição química de óleos essenciais de quinze genótipos de limão em duas épocas de colheita

João Paulo Feijão Teixeira^{1*}, Marcia Ortiz Mayo Marques¹ & José Orlando Figueiredo²

RESUMO

Foram avaliados o teor e a composição dos óleos essenciais de 15 genótipos de limão (*Citrus limon* Burm.) pertencentes ao Banco de Germoplasma de Citros – BAG CITROS, do Centro de Citricultura do Instituto Agrônômico (IAC), localizado no município de Cordeirópolis, estado de São Paulo; em dois períodos de colheita distintos. A extração dos óleos essenciais dos diferentes genótipos deu-se através do método de destilação por arraste a vapor e as análises da composição química efetuadas por cromatografia a gás e espectrometria de massas. A variedade com maior teor de óleos essenciais, nas duas safras, foi a Rigoni com média de 1%. Na safra de novembro a fevereiro o teor médio de óleos essenciais foi maior que na safra de junho a setembro. As três principais substâncias presentes nos óleos essenciais dos genótipos estudados foram d-limoneno (46,20 – 67,80%), γ -terpineno (8,46 -13,45%) e β -pineno (7,98 -17,81%). A variância total dos dados de composição dos óleos essenciais tem 81% devido ao contraste entre d-limoneno com β -pineno e γ -terpineno, que consistem nos primeiros componentes principais. Os genótipos estudados foram agrupados em quatro clusters compostos diferentemente em função da época de colheita.

Termos de indexação: *Citrus limon*, óleo essencial, GC-MS, recursos genéticos.

SUMMARY

Chemical composition of essential oils of fifteen lemon genotypes in two harvest seasons

An evaluation of the content and composition of essential oils of 15 varieties of lemon (*Citrus limon* Burm.) belonging to the germplasm bank of Citriculture Center of Agronomic Institute (IAC) in Cordeirópolis, São Paulo state, in two different periods of harvest, namely season 1 - June-September - and season 2 - November to February. Essential oils of different varieties were extracted by steam distillation and the chemical composition analysis made in a gas chromatograph coupled to mass spectrometry. Results showed that the variety with larger essential oil content in both seasons was the Rigoni with an average of 1% of essential oil. It can be concluded that in season 2, the average yield of essential oil is greater than in season 1. The

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

three main substances present in tested varieties were d-limonene (46.20– 67.80%), γ -terpineno (8.46 -13.45%) and β - pinene (7.98 -17.81%). The first principal components accounted for 81% of the total variance in composition of the essential oils because of the contrast between d-limonene with β -pinene and γ -terpinene. Analyzed lemon genotypes could be grouped into four clusters according to their essential oil composition and content, according to the harvest season.

Index terms: *Citrus limon*, essential oils, GC-MS, genetics resources.

INTRODUÇÃO

O limão, *Citrus limon* Burm., pertencente à família Rutaceae; é uma dicotiledônea, de origem asiática (Índia) com ramos filogenéticos que se estendem do centro da China ao Japão e do leste da Índia à Nova Guiné, Austrália e África tropical. Essa espécie foi trazida para a Europa pelos espanhóis durante as grandes navegações em meados do milênio passado (Peluci et al., 2012).

O Brasil é hoje o maior exportador de suco de laranja, e a citricultura comercial gera cerca de 500 mil empregos diretos e indiretos. De acordo com a FAO (Food and Agriculture Organization of United Nations), em 2007, o Brasil detinha aproximadamente 29% da produção mundial e 21% da área plantada no mundo, com 18,5 milhões de toneladas por ano e 821 mil hectares, respectivamente (Reis et al., 2009).

No Brasil, essa espécie foi introduzida pelos missionários jesuítas que desembarcaram em regiões que hoje constituem o estado da Bahia, em 1549. Os limões verdadeiros são pertencentes à espécie *limon*, diferentes das limas ácidas como o chamado limão Tahiti (*Citrus aurantifolia*). Como produto adicional da indústria de sucos cítricos, obtém-se, das cascas dos frutos, o correspondente óleo essencial, entretanto, para limão o óleo essencial é o produto principal. No Brasil, a produção de suco concentrado é uma das principais atividades no agronegócio brasileiro. O óleo essencial da laranja é um subproduto da produção de suco, o que torna o Brasil o seu maior produtor. Os óleos essenciais de citros contêm grandes quantidades de terpenos, sendo o d-limoneno o principal componente desta fração (Nonino, 1997; Berger et al., 2002). Os terpenos não contribuem muito para o sabor ou fragrância do óleo, atuando apenas como carregadores dos compostos oxigenados, e estes são responsáveis pelo aroma e gosto do suco cítrico (Ferrua et al., 1994).

Aproximadamente 50 mil t de limoneno são recuperadas ao ano como subproduto da indústria cítrica mundial (Nonino, 1997; Berger et al., 2002). O limoneno é geralmente separado do óleo essencial obtido no suco de laranja pela sua baixa solubilidade em água, alta tendência à auto-oxidação e polimerização, e formação de “off-flavors”, tornando-se um subproduto industrial adequado para bioconversões a compostos de alto valor comercial (Berger et al., 2002). Uma das formas de recuperação do limoneno é através do processo de biotransformação. Além das inúmeras vantagens comparadas ao processo químico, compostos obtidos por biotransformação podem ser considerados naturais, de acordo com a legislação norte-americana e europeia (Maróstica Jr & Pastore, 2007).

O óleo essencial de limão é um dos mais importantes agentes odorizantes, largamente usado em bebidas alcoólicas, refrigerantes, doces, balas, sorvetes, gelatinas, massas etc; e ainda, em perfumaria. No Brasil o principal cultivar de limão verdadeiro explorado é o Siciliano. Outras como o Femminello Santa Teresa e o Eureka, começaram a se difundir pelos Estados do Sul do país a partir do início da década de 90.

A composição química dos óleos essenciais de limão tem sido estudada por vários autores, dentre eles, Koketsu et al. (1983) que identificaram trinta e oito componentes diferentes nos óleos essenciais das variedades de limão Siciliano e Eureka, dos quais destacaram-se d-limoneno (64,57-70,09%), β -pineno (12,52-16,97%), γ -terpineno (3,85-6,21%), α -pineno (2,70-4,40%). Barros et al. (1986) apresentaram a composição química do óleo essencial de *C. limon*, extraído a frio (cold pressed), obtendo teores similares para os principais componentes. Licandro et al. (1987) avaliaram os óleos essenciais de limão Siciliano da região de Sicília, em duas épocas diferentes, obtendo:

d-limoneno + p-cimeno (60,2-63,13%), β -pineno + sabineno (16,23-18,67%), γ -terpineno (8,92-9,98%), geranial (0,90-1,43%), β -mirceno (1,27-1,36%), neral (0,55-0,90%), linalol (0,09-0,12%), nonanal (0,10-0,16%) e α -terpineol (0,20-0,24%), dados semelhantes aos obtidos por Haubruge et al. (1989), Crescimanno et al. (1989) e Lawrence (1994). O mesmo verificou Dellacassa et al. (1991) avaliando óleo essencial de limão de origem uruguaiana em três meses diferentes. Alves & Salibe (1992) avaliaram frutos de algumas variedades de *C. limon*, dentre elas as variedades Georgia, Monachello, Lunario, Siciliano, Femminello Santa Teresa e Femminello Siracusa. Esses autores identificaram como componentes principais: d-limoneno (56,75-61,5%), β -pineno (14-17,5%), γ -terpineno (9,37-11,2%). Pino et al. (1993) identificaram os constituintes voláteis de algumas variedades de limões de Tournaire (França) obtendo como componentes principais: d-limoneno (77,9%), γ -terpineno (7,1%) e β -mirceno (1,5%).

Neste trabalho avaliaram-se, em dois períodos distintos de colheita, o teor e a composição dos óleos essenciais para caracterização de diferentes genótipos de limão (*Citrus limon* Burm.) pertencentes ao banco de germoplasma (BAG) do Centro de Citricultura do Instituto Agrônômico (BAG-Citros IAC), um dos mais importantes do mundo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram avaliados 15 genótipos de *Citrus limon* Burm., pertencentes ao BAG-Citros IAC, localizado no município de Cordeirópolis, estado de São Paulo, Brasil. Os genótipos objeto deste estudo foram: Allen Eureka, Amber, Cook Eureka, Cowgill, Eureka, Femminello Siracusa, Femminello Santa Teresa 1, Femminello Santa Teresa 2, Lisboa, Lisboa Bocaiúva, Quatro Estações, Rigone, Sicília, Siciliano e Strong Lisbon. As plantas tinham idade média de 13 anos e recebiam os tratamentos rotineiros à cultura, adubação e pulverizações para controle de pragas e doenças.

As colheitas foram realizadas em dois períodos diferentes do ano de 2005/2006, de junho a setembro (safra 1) e de novembro a fevereiro (safra 2). Os frutos foram colhidos no intervalo de horas entre 8h e 12h. Colhidos em tamanhos diversos e em diferentes posições da planta, visando assim, a uniformidade das amostras analisadas.

As cascas dos frutos foram cortadas manualmente e os óleos essenciais extraídos por destilação por arraste a vapor, utilizando-se um aparelho tipo Moritz, com aproximadamente 200 gramas de cascas, por um período de 1h15min. As extrações foram feitas em triplicatas para cada amostra. Foi utilizada amostra comercial de óleo essencial de limão Siciliano como referência para comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

A análise do índice de refração dos óleos essenciais foi feita em refratômetro de Abbé a temperatura de 25°C em triplicata para cada amostra.

As análises da composição química dos óleos essenciais foram conduzidas em Cromatógrafo a Gás acoplado a Espectrômetro de Massas (marca SHIMADZU, modelo QP-5000), coluna capilar de sílica fundida DB-5 (J&Wiley Scientific, 30m x 0,25mm x 0,25 μ m), hélio como gás de arraste (1,7mL/min), split 1/20, e o seguinte programa de temperatura: 50°C (5min) - 180°C, 5°C/min; 180°C - 240°C, 8°C/min. Os óleos essenciais foram diluídos em acetato de etila p.a. (5mg/1ml de solvente) e injetando-se 1 μ L. 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 Library), com dados da literatura (Morais et al., 2011) e com índices de retenção (Adams, 2007).

O delineamento estatístico utilizado foi de blocos ao acaso com duas repetições e as análises estatísticas realizadas como fatorial 15 genótipos x 2 safras, análise de componentes principais e multivariada de clusters, com o programa MINITAB™ Statistical Software Release 13.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores médios de óleos essenciais dos 15 genótipos de limão estudados são mostrados na Tabela 1. A análise de variância dos dados de óleo demonstrou diferenças significativas ao nível de 1% de probabilidade para safras e genótipos, ao contrário da interação genótipos x safras que não foi significativa.

Os menores teores (0,110 – 0,338%) obtidos foram para os genótipos Femminello Siracusa, Eureka, Quatro Estações, Siciliano, Femminello Sta. Teresa 1, Strong Lisbon, Lisboa e Femminello Sta Teresa 2, durante a primeira safra. Já a variedade com maior teor de óleo essencial na casca do fruto foi a Rigoni com 1,064%, nesta mesma safra.

Tabela 1: Teor médio de óleos essenciais de 15 genótipos de *Citrus limon*

Genótipos	safra 1 (%)	safra 2 (%)	média (%)
Rigoni	1,064 a	1,032 a	1,041 a
Strong Lisbon	0,243 c d	0,918 a	0,585 b
Amber	0,747 b	0,826 a	0,781 a
Lisboa Bocaiuva	0,598 b	0,817 a	0,704 a
Cook Eureka	0,533 b	0,788 b	0,663 a b
Lisboa	0,248 d	0,730 b	0,492 b
Femminello Siracusa	0,110 d	0,698 b	0,405 b
Cowgill	0,548 b	0,663 b	0,623 b
Siciliano	0,216 d	0,639 b c	0,436 b
Allen Eureka	0,607 b	0,589 b c	0,609 b
Femminello Santa Teresa 1	0,338 c d	0,549 b c	0,449 b
Sicília	0,372 c	0,445 b c	0,417 b
Femminello Santa Teresa 2	0,237 d	0,341 b c	0,292 b c
Quatro Estações	0,170 d	0,290 c	0,235 c
Eureka	0,151 d	0,271 c	0,218 c

Letras diferentes numa mesma coluna apresenta diferença significativa no teste de Tuckey com 95% de confiança.

Na safra 2, os menores teores (0,27-0,29%) foram encontrados nos genótipos Eureka e Quatro Estações, e os maiores teores de óleos essenciais em Rigoni, Strong Lisbon, Amber e Lisboa Bocaiúva, com 0,8 a 1,0% de óleos essenciais.

Quando se consideram os valores médios das duas safras destacam-se como tendo os maiores teores os genótipos Rigoni, Amber e Lisboa Bocaiúva que diferem significativamente dos genótipos com menores teores, Quatro Estações, Eureka e Femminello Santa Teresa 2 e dos outros genótipos que têm teores intermediários.

Na comparação do rendimento dos óleos essenciais de limão, entre as médias das safras 1 (0,4694%) e 2 (0,5905%), verificou-se que esses valores diferem significativamente pelo teste de Tuckey com 95% de confiança.

A Tabela 2 apresenta o índice de refração (η) dos óleos essenciais para a média das safras 1 e 2. O índice de refração é uma característica físico-química que reflete a qualidade e a identidade de cada óleo. A análise de variância desses dados mostrou diferenças significativas somente para genótipos, portanto, safras e interação genótipos x safras não apresentaram diferenças significativas. O índice de refração dos óleos analisados foi menor para os genótipos que se mostraram mais ricos em óleo essencial, como Rigoni e Lisboa Bocaiúva.

Tabela 2: Índice de refração (η) de óleo essencial de *Citrus limon*

Genótipos	Índice de refração ¹
Siciliano comercial*	1,4730 a
Siciliano	1,4725 a b
Eureka	1,4725 a b
Lisboa	1,4725 a b
Femminello Santa Teresa 1	1,4725 a b
Femminello Santa Teresa 2	1,4725 a b
Amber	1,4720 b
Sicília	1,4720 b
Strong Lisbon	1,4735 a
Allen Eureka	1,4730 a
Quatro Estações	1,4720 b
Femminello Siracusa	1,4720 b
Cook Eureka	1,4710 c
Rigoni	1,4710 c
Lisboa Bocaiuva	1,4710 c
Cowgill	1,4710 c

Letras diferentes numa mesma coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tuckey com 95% de confiança;

*Amostra comercial utilizada como referência;

¹ Média das safras.

A caracterização cromatográfica dos óleos essenciais estudados quanto aos seus componentes por espectrometria de massas permitiu a identificação de 29 substâncias das quais 25 pertencem à classe de monoterpenos e 4 de sesquiterpenos.

A análise de variância desses dados revelou diferenças significativas para genótipos, safras e a interação genótipos x safras.

A interação significativa genótipos x safras indica que as variedades se comportaram de modo distinto nas duas safras. O que pode ser verificado pelas médias apresentadas nas Tabelas 3 e 4.

Verifica-se por esses dados, também, que os componentes d-limoneno e β -pineno apresentaram teores mais elevados na safra 2, ao contrário dos outros componentes do óleo que sistematicamente tiveram teores maiores na safra 1.

De acordo com os dados apresentados nas Tabelas 3 e 4 verifica-se que os óleos essenciais dos 15 genótipos, e da amostra comercial, apresentam em comum, para as duas safras, quatro substâncias majoritárias: d-limoneno (46,20 a 67,80%), β -pineno (7,98 a 17,81%), γ -terpineno (8,46 a 13,45%) e β -mirceno (1,95 a 3,36%).

Esses monoterpenos podem ser utilizados para inúmeras aplicações. O d-limoneno é um subproduto industrial adequado para bioconversões a compostos de alto valor comercial, como o ácido perílico, e muitos estudos são desenvolvidos no momento para viabilizá-las. Além disso, existem diversas outras aplicações para o d-limoneno, como solvente para resinas, síntese de outros compostos químicos, aplicações em borracha, tintas, agente dispersante para óleo, além da utilização na síntese química do mentol (Marostica Jr & Pastore, 2007).

O β -pineno, mirceno e γ -terpineno podem ser utilizados como intermediários para produção em larga escala de fragrâncias e aromas químicos, como citral, citronelol, citronelal, hidroxycitronelal, dl-mentol, iononas e como matéria-prima para produtos de síntese de fármacos, vitaminas, cosméticos, aditivos alimentícios, produtos veterinários, inseticidas, agrotóxicos, dentre outros (Kolichieski, 2006).

Os dados obtidos para composição dos óleos essenciais são semelhantes aos obtidos por

Koketsu et al. (1983), Barros et al. (1986) e Alves & Salibe (1992) para variedades cultivadas no Brasil.

Os dados obtidos indicam para a colheita do limão os meses de novembro a fevereiro, em função do rendimento de óleo essencial. Também, verifica-se que tanto a variedade (fator genético) quanto o período do ano (fator ambiental) afetam a proporção relativa das substâncias presentes nos óleos essenciais.

A análise dos componentes principais responsáveis pela variância dos dados de composição dos óleos essenciais revelou que o primeiro componente principal tem variância de 29,658 e responde por 81% da variância total, e tem como responsável o contraste entre d-limoneno com γ -terpineno e β -pineno, com coeficientes de 0,916, -0,231 e -0,317, respectivamente.

Os segundos principais componentes têm variância de 5,708 e respondem por 15,6% da variabilidade dos dados e resulta do contraste entre d-limoneno e β -pineno com geranial e neral, os coeficientes são 0,232, 0,764, -0,487 e -0,309, respectivamente. Os primeiros dois componentes principais juntos representam 96,6% da variabilidade total dos dados obtidos para composição dos óleos essenciais dos quinze genótipos de limão.

A análise multivariada de clusters revelou, ao se tomar como dados o teor de óleo e a composição dos óleos essenciais dos quinze genótipos de limão estudados, quatro agrupamentos por similaridade (70%), com diferentes componentes, em cada uma das duas safras, conforme Figuras 1 e 2. Assim, na safra 1, os dois principais grupamentos têm 9 e 4 genótipos, e os outros dois grupos, um genótipo cada.

Na safra 2, os quatro grupos são compostos de 2, 6, 4 e 3 genótipos cada.

Consistentemente integrantes de grupos comuns, independente de safras, estão os genótipos Rigoni, Lisboa Bocaiúva e Cowgill. Também, o mesmo ocorre com os genótipos Santa Teresa 1, Santa Teresa 2, 4 Estações e Sicília. Todos os outros genótipos mostraram comportamento safra-dependente.

Tabela 3. Teor médio de compostos de óleos essenciais de 15 genótipos de *Citrus limon* colhidos no período de junho a setembro (safra 1)

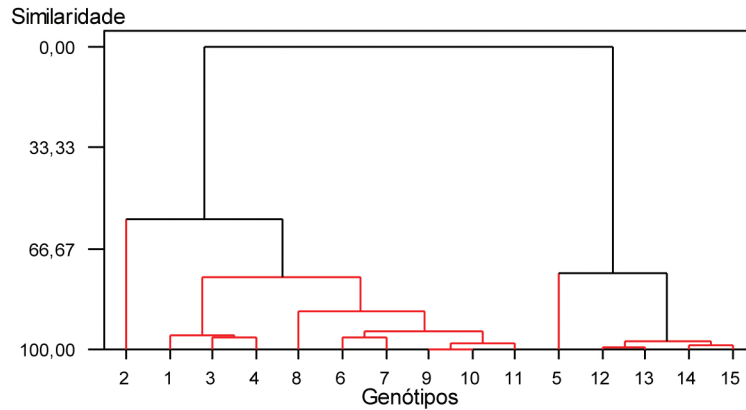
Variedades	d-limoneno	β -pineno	γ -terpineno	geranial	β -mircenol	neral	octanal	linalol	nonanal	α -terpineol
Siciliano comercial	55,89 b	15,20 a b	10,71 c	2,51 a	2,76 b	1,43 c	0,29 b	0,49 a	0,14 b	0,35 c
Siciliano	57,00 b	10,37 c	11,68 b	3,63 a	2,63 b	2,68 b	0,34 a	0,31 b	0,25 b	0,77 b
Eureka	67,80 a	7,98 c	9,33 d	2,54 a	1,95 c	1,74 b c	0,22 b	0,37 b	0,25 b	0,72 b
Lisboa	52,30 b	10,05 c	11,92 b	4,38 a	2,56 b	2,96 b	0,55 a	0,75 a	0,37 a	1,45 a b
Fem. Sta Teresa 2	54,90 b	13,14 b	10,59 c	3,33 a	2,23 c	2,31 b c	0,33 a	0,25 c	0,48 a	0,20 c
Amber	46,20 c	14,11 a b	13,45 a	4,81 a	2,26 c	3,93 a	0,56 a	0,62 a	0,46 a	1,78 a
Fem. Sta Teresa 1	61,30 b	12,59 b	10,46 c	1,76 b c	2,70 b	1,17 c	0,19 c	0,26 c	0,25 b	0,57 b c
Sicília	58,00 b	15,23 a b	12,40 b	0,36 c	2,52 b	0,23 d	0,44 a	0,24 c	0,18 b	0,41 b c
Quatro Estações	59,80 b	9,60 c	10,48 c	5,73 a	2,24 c	2,75 b c	0,37 a	0,81 a	0,40 a	1,06 a b
Femm. Siracusa	57,90 b	12,02 b c	12,10 b	2,81 a	2,13 b	1,96 b c	0,31 a	0,47 a	0,30 a b	0,98 a b
Strong Lisbon	57,90 b	11,79 b c	11,81 b	2,56 a	2,42 b c	1,78 b c	0,40 a	0,47 a	0,33 a	1,05 a b
Allen Eureka	60,00 b	12,70 b c	10,49 c	2,06 a b	2,58 b	1,40 c	0,00 c	0,30 b	0,15 b	0,65 b c
Cook Eureka	51,00 c	16,26 a	12,23 a b	2,95 a	3,09 a	2,07 b c	0,20 b	0,40 a	0,36 a	0,87 b
Rigoni	51,70 c	16,55 a	12,57 a b	1,34 b c	3,36 a	1,33 c	0,16 c	0,28 c	0,15 b	0,44 c
Lisboa Bocatúva	49,20 c	15,99 a	12,93 a b	2,60 a	2,97 a	1,87 c	0,42 a	0,35 b	0,28 b	1,00 a b
Cowgill	50,10 c	17,81 a	13,45 a	1,41 b c	2,98 a	0,95 c d	0,34 a	0,27 c	0,38 a	0,82 b

Letras diferentes numa mesma coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tuckey com 95% de confiança.

Tabela 4. Teor médio de compostos de óleos essenciais de 15 genótipos de *Citrus limon* no período de novembro a fevereiro (safra 2)

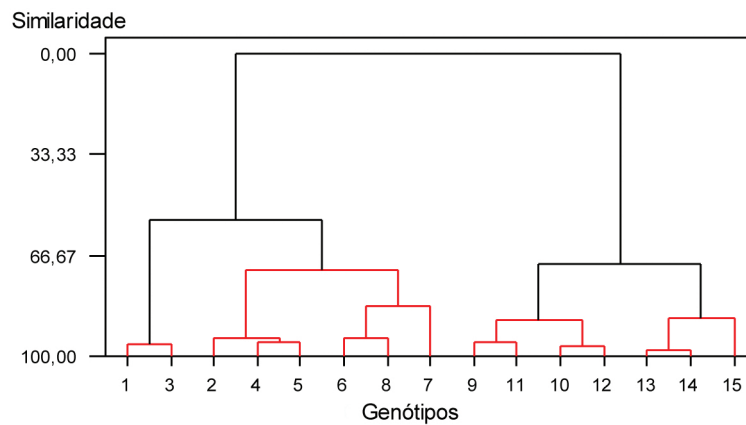
Variedades	d-limoneno	β -pineno	γ -terpineno	geranial	β -miraceno	neral	octanal	linalol	nonanal	α -terpineol
Siciliano comercial	55,89 c	15,20 b	10,71 b	2,51 a	2,76 a b	1,43 b	0,29 a	0,49 a	0,14 c d	0,35 c
Siciliano	61,90 a b	15,22 b	9,79 b c	0,96 d	2,34 a	0,64 c	0,20 a	0,18 c	0,26 b	0,05 c
Eureka	57,47 c	12,83 c	11,54 a	2,35 b	2,34 a	1,59 a b	0,36 a	0,28 a	0,33 a	0,00 c
Lisboa	61,93 a b	13,29 c	10,16 b	1,00 d	2,43 a	0,64 c	0,03 b	0,20 a	0,13 d	0,00 c
Fem. Sta Teresa 2	55,63 c	14,14 c	11,32 a	3,12 a	2,09 a c	2,01 a	0,23 a	0,27 a	0,25 b	0,86 a
Amber	57,96 c	12,62 c	10,59 b	2,94 a b	2,17 a c	1,99 a b	0,21 a	0,31 a	0,17 c d	0,91 a
Fem. Sta Teresa 1	55,90 c	17,78 a	11,10 a	1,72 c	2,62 a	1,15 b	0,22 a	0,24 a b	0,25 b	0,03 c
Sicília	60,67 a b	15,17 b	11,86 a	0,51 d	2,51 a	0,36 c	0,16 a	0,20 a	0,18 c	0,51 b
Quatro Estações	56,64 c	16,67 b	13,14 a	0,71 d	2,41 a	0,50 c	0,24 a	0,24 a b	0,32 a	0,65 a
Femm. Siracusa	63,13 a b	10,75 d	8,85 b c	3,68 a	2,13 a c	1,62 a b	0,12 a	0,19 c	0,22 b c	0,55 b
Strong Lisbon	61,96 a b	12,48 c d	9,57 b c	2,26 b c	2,39 a	1,49 b	0,14 a	0,23 a b	0,25 b	0,54 b
Allen Eureka	64,79 a	10,17 d	8,46 c	2,62 b	2,75 a b	1,73 a b	0,16 a	0,30 a	0,12 d	0,61 a
Cook Eureka	60,53 a b	12,06 c d	9,39 b c	2,81 a b	2,73 a b	1,84 a b	0,00 b	0,26 a	0,19 b	0,63 a
Rigoni	62,79 a b	11,48 c d	8,96 b c	1,67 c	2,76 a b	1,08 b	0,00 b	0,25 a	0,11 d	0,52 b
Lisboa Bocatúva	63,82 a	10,36 d	9,30 b c	1,27 c d	2,91 a b	0,80 c	0,07 b	0,27 a	0,11 d	0,57 b
Cowgill	60,13 a b	13,43 c	10,27 b c	1,16 d	2,62 a b	0,79 c	0,08 b	0,28 a	0,12 d	0,67 a b

Letras diferentes numa mesma coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tuckey com 95% de confiança.



Siciliano (1), Eureka (2), Lisboa (3), F. Sta. Teresa 2 (4), Amber (5), F. Sta Teresa 1 (6), Sicilia (7), Quatro Estações (8), F. Siracusa (9), Strong Lisbon (10), Allen Eureka (11), Cook Eureka (12), Rigoni (13), Lisboa, Bocaiúva (14), Cowgill (15)

Figura 1. Dendrograma de genótipos de limão em função da composição e teor de óleos essenciais, safra 1.



Siciliano (1), Eureka (2), Lisboa (3), F. Sta. Teresa 2 (4), Amber (5), F. Sta Teresa 1 (6), Sicilia (7), Quatro Estações (8), F. Siracusa (9), Strong Lisbon (10), Allen Eureka (11), Cook Eureka (12), Rigoni (13), Lisboa Bocaiúva (14), Cowgill (15)

Figura 2. Dendrograma de genótipos de limão em função da composição e teor de óleos essenciais, safra 2.

CONCLUSÕES

A variedade com maior teor de óleos essenciais, nas duas safras, foi a Rigoni com média de 1%.

A safra de novembro a fevereiro apresenta maior teor médio de óleos essenciais que a safra de junho a setembro.

As três principais substâncias presentes nos óleos essenciais dos genótipos estudados foram d-limoneno (46,20 – 67,80%), γ -terpineno (8,46 -13,45%) e β -pineno (7,98 -17,81%).

81% da variância total dos dados de composição dos óleos essenciais é devida ao contraste entre d-limoneno com β -pineno e γ -terpineno, que consistem nos primeiros componentes principais.

Os genótipos estudados foram agrupados em quatro clusters compostos diferentemente em função da época de colheita, exceto para os genótipos Rigoni, Lisboa, Bocaiúva, Cowgill, Santa Teresa 1, Santa Teresa 2, Quatro Estações e Sicília que não são safra-dependentes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – pela bolsa concedida à Adalberto Fernando Ferri (Processo CNPq nº10.0998/00-3), responsável pelas análises químicas. E à FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto desenvolvido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adams RP (2007) Identification of Essential Oils Components by Gas chromatography/Mass Spectrometry. Allured Publishing Corporation, Illinois, USA, 804p.

Alves FL & Salibe AA (1992) Rendimento e Características Físico-Químicas do Óleo Essencial de Limão (*Citrus limon* (L.) Burm). Revista Brasileira de Fruticultura 14 (2): 79-86.

Barros CB, Yabiku HY & D'Andrea Pinto AJ (1986) Óleos Essenciais Cítricos do Brasil: Especificações. Fundação Cargill. Campinas, SP, 44p.

Berger RG, Krings U & Zorn H (2002) Biotechnological flavours generation. In: Taylor AJ (Ed). Food Flavour Technology. Sheffield Academica Press, Sheffield, pp. 60-104.

Crescimanno FG, De Pasquale F, Germana MA, Bazan E & Palazzo E (1989) Influence Of Harvesting Period On The Yield Of Essential Oil From The Peel Of Four Lemon Cultivars (*Citrus limon* (L.) Burm. F.). Citriculture Proceedings of the Sixth International Citrus Congress Middle East 1988, pp.589-595.

Dellacassa E, Rossini C, Moyna P, D'alcontres IS, Mondello L & Dugo G (1991) Gli Olii Essenziali Dell'uruguay In Prima Resultati Sulla Composizione Della Franzione Volatile Dell'olio Essenziale Di Limone. Essenze e Derivati Agrumari, 61:291-304.

Ferrua FQ, Marques MOM & Meireles MAA (1994) Óleo Essencial de Capim-Limão obtido por Extração com Dióxido de Carbono Líquido. Ciência e Tecnologia de Alimentos 14:83-92.

Haubruge E, Lognay G, Marlier M, Danhier P, Gilson JC & Gaspar CH (1989) Etude De La Toxicité De Cinq Huiles Essentielles Extraites de Citrus sp. A L'égard De Sitophilua Zeamais Motsch. (Col., Curculionidae), Prosthephanus Truncatus (Horn) (Col., Bostrychidae) Et Tribolium Castaneum Herbst (Clo., Tenebrionidae). Mededelingen Faculteit Landbouwwetenschappen Rijksuniversiteit Gent 54: 1083-1093.

Koketsu M, Magalhães MT, Wilberg VC & Donalisto MGR (1983). Óleos Essenciais de Frutos Cítricos Cultivados no Brasil. Boletim de Pesquisa. Embrapa. Rio de Janeiro, vol. 7, 21p.

Kolicheski MB (2006) Síntese do mirceno a partir da isomerização térmica do β -pineno. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 120 p.

Lawrence BM (1994) Progress In Essencial Oil. Perfum & Flavorist. 19(May/June): 64-68.

Licandro G, Cotroneo A & Trozzi A (1987) Sulla Genuinita' Delle Essenze Agrumarie. Nota XX. Particolarita' Riscontrate Nelle Composizione Di

Essenze Di Limone Prodotte Durante Il Periodo Estivo Da Frutti Provenienti Da Una Zona Della Provincia Di Siracusa. *Essenze e Derivati Agrumari* 57: 620-627.

Maróstica Jr, MR & Pastore GM (2007) Biotransformação de limoneno: uma revisão das principais rotas metabólicas. *Química Nova* 30 (2):382-387.

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.

Nonino EA (1997) Where the citrus industry going? *Perfume & Flavorist* 22(2): 53-58.

Peluci MC, Novelli VM, Martins PK, Silva LCD & Freitas-Astúa J (2012) Expressão comparativa do gene GUS com dois diferentes promotores em citros transgênicos. Disponível em <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/77122/1/expressao-comparativa-do-gene-gus-com-dois-diferentes-promotores-em-citros-transgenicos.pdf>. Acesso em 03 de set. de 2013.

Pino J, Sánchez M & Roncal E (1993) Preparation and Chemical Composition of Lemon Oil Concentrates. *Die Nahrung* 37 (3):277-279.

Reis EL, Corá JE, Franco D & Gianello EM (2009) Adubação organo-mineral em pomar de citros: efeito nos atributos físicos do solo. UNESP. Jaboticabal. Disponível em http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_35264674809.pdf. Acesso em 15 de jun de 2010.

*Recebido: 23/10/2013 – Aceito: 17/07/2014
(CRT 066-13)*