

AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM MACROALGAS SUB-ANTÁRTICAS PARDAS E VERMELHAS

CAROLINA FERREIRA VERGARA¹; LUCAS BERNEIRA MORAES²; TAIS POLETTI³, NATHALIA PEREIRA KOLTZ DE LIMA⁴; JEANIFER TEIXEIRA CAMACHO⁵; CLAUDIO MARTIN PEREIRA DE PEREIRA⁶

¹Universidade federal de Pelotas – carol8.vergara@gmail.com

² Universidade federal de Pelotas – lucas.berneira@hotmail.com

³ Universidade federal de Pelotas – taispoletti@hotmail.com

⁴ Universidade federal de Pelotas – nathalialima2102@gmail.com

⁵ Universidade federal de Pelotas – jeaniferm@gmail.com

⁶ Universidade federal de Pelotas – claudiochemistry@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

As algas abrangem um grupo complexo de organismos unicelulares (microalgas) ou multicelulares (macroalgas) presentes em inúmeros ambientes aquáticos (PEINADO et al. 2014). Nesse sentido, as algas marinhas compreendem um conjunto de organismos polifiléticos e fotossintéticos divididos nos filos Ochrophyta (algas pardas), Rhodophyta (algas vermelhas) e Chlorophyta (algas verdes) de acordo com parâmetros que envolvem pigmentação, armazenamento de energia e características fisiológicas (HORINCAR et al. 2014).

A capacidade aprimorada das macroalgas em se adaptar a diversos habitats permitiu que esses organismos ocupassem ambientes inóspitos como a região sub-Antártica (ROZZI et al. 2012). Para sobreviver a fatores abióticos extremos, os organismos desta área produzem vários compostos que incluem ácidos graxos, proteínas, vitaminas e compostos orgânicos voláteis (COVs) (MANSILLA et al. 2012; PEINADO et al. 2014).

Entre os metabólitos sintetizados pelas macroalgas, os COVs compreendem um amplo grupo de compostos que geralmente possuem baixo peso molecular, pouca miscibilidade com água e alta pressão de vapor. Assim, essas substâncias podem atravessar membranas e interagir com o ambiente externo (de ALENCAR et al. 2017). Nesse sentido, os COVs podem ser encontrados na forma de várias classes químicas que incluem principalmente aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, álcoois, terpenos, halocompostos e ésteres (LÓPEZ-PÉREZ et al. 2017).

A determinação de COVs pode ser uma abordagem para avaliar a constituição química de macroalgas e, assim, verificar possíveis interações de organismos com o ambiente. Além disso, COVs apresentam atividades antimicrobianas de forma que sua bioprospecção se torna necessária para identificar novos bioativos. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi de avaliar COVs produzidos por seis macroalgas sub-Antárticas por meio de extração por headspace com detecção por Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas.

2. METODOLOGIA

As macroalgas *Lessonia searlesiana*, *Macrocystis pyrifera*, *Lessonia flavicans*, *Durvillaea antarctica*, *Mazaebla laminarioides* e *Iridaea cordata* foram coletadas na região sub-Antártica de Punta Arenas (Chile) entre dezembro de 2016 e novembro de 2017. A extração dos COVs foi realizada de acordo com a método de ALENCAR et al. (2017) onde 1 g da biomassa algal foi inserida dentro de frascos de 20 mL de boro-silicato e selados com um septo de silicone. O

material foi incubado por 1 h a 100 °C e posteriormente os COVs foram analisados por Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O perfil de COVs das macroalgas da região sub-Antártica revelou que as amostras eram constituídas por uma ampla gama de compostos voláteis divididas em várias classes (**Figura 1**) que incluem, por exemplo, aldeídos (8 a 10), cetonas (4 a 13), hidrocarbonetos (5 a 10), álcoois (3 a 8) e derivados de furano (1 a 3). Geralmente, aldeídos (5,68% a 38,16%) e hidrocarbonetos (16,61% a 88,94%) foram encontrados como componentes majoritários seguidos por derivados de furano (1,37% a 14,63%) e cetonas (1,15% a 15,95%).

O hexanal (1,78% - 29,46%) foi o componente encontrado nas maiores concentrações em todas as amostras estudadas, com exceção do *M. laminarioides* em que o heptadecano (85,12%) foi detectado em maiores quantidades. Além do heptadecano (0,29% - 85,12%), pentadecano (1,22% - 10,28%) e 8-heptadeceno (0,13% - 1,77%) foram os hidrocarbonetos mais representativos nas macroalgas. Outros componentes encontrados em quantidades consideráveis foram 2-pentilfurano (0,12% - 11,61%), 2,3-octanodiona (0,13% - 4,94%) e 2-pentenilfurano (0,21% - 4,94%).

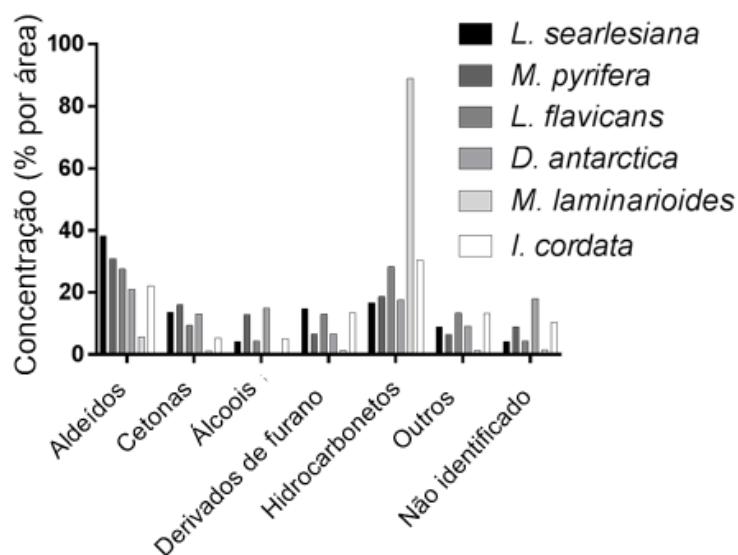


Figura 1. Distribuição dos COVs entre as macroalgas sub-Antárticas.

Vale ressaltar que as macroalgas apresentaram compostos particulares no perfil dos COVs como 2-octenal e *p*-tolilmetilcarbinol em *M. laminarioides*, 2-undecenal e 3-metilindolizina em *L. flavicans*, 2,4-di-*t*-butilfenol em *M. pyrifera*, 2,4-decadienal, 1-octen-3-onal e 3,7-dimetildecano em *D. antarctica*, 3-butilciclohexanona e butilfosfato em *I. cordata* bem como 3-hepten-2-onal e 1-trideceno em *L. searlesiana*. Além disso, alguns COVs foram específicos para cada filo como 2,5-dimetilundecano, 2-dodecenol e 1-octen-3-onal, por exemplo, geralmente foram encontrados em representantes dos filos de Ochrophyta enquanto que 3,4-di-hidro-β-ionona, α-ionona e 3-metilfuroato foram encontrados apenas em representantes do filo Rhodophyta.

De uma forma geral, aldeídos e cetonas são derivados da metabolização de ácidos graxos poli-insaturados (PUFAs), carboidratos e aminoácidos (YAMAMOTO et al. 2014). Hexanal e heptanal, por exemplo, podem ser formados pela ação das enzimas lipoxigenase/hidroperóxido-liase de ácidos graxos usando ácido linoleico ou ácido araquidônico como substrato (BALBAS et al. 2015). Da mesma forma, propõe-se que o nonanal possa ser originado de ácidos graxos monoinsaturados (MUFAs) ou PUFAs (JERKOVIĆ et al. 2018).

Os hidrocarbonetos na forma de pentadecano ou heptadecano foram outro grupo representativo de COVs nas macroalgas sub-Antárticas que atingiram 88,94% da composição de *M. laminarioides*. A produção de hidrocarbonetos é consideravelmente influenciada pelas espécies como observado nos resultados deste trabalho uma vez que cada macroalga apresentou concentrações e tipos distintos de hidrocarbonetos no perfil de COVs. Além disso, outros aspectos influenciam a biossíntese dessas substâncias tais como temperatura e fotoperíodo (LÓPEZ-PÉREZ et al. 2017). Por sua vez, *L. searlesiana* foi constituída pelo hidrocarboneto halogenado 1-iodopentano que desempenha papéis defensivos no organismo aquático contra fungos e bactérias além de suprimir o crescimento de algas concorrentes (KAMENARSKA et al. 2006).

Além dos halogênios, as macroalgas também podem produzir derivados de enxofre pela decomposição da dimetilpropioetina, resultando principalmente em metabólitos que incluem o trissulfeto de dimetil identificado, mas também sulfeto de dimetil e sulfóxido de dimetila relatados na literatura (MARUTI et al. 2018). Os ácidos graxos livres foram observados em *L. searlesiana* como ácido araquidônico e docosahexaenóico como macroalgas da ordem Laminariales geralmente têm concentrações mais altas dessas biomoléculas (SANTOS et al. 2017; SCHMID et al. 2018).

Como pode ser observado, as macroalgas sub-Antárticas foram compostas por vários COVs representando uma fonte renovável e natural de possíveis substâncias bioativas (de ALENCAR et al. 2017). Pesquisa anteriores indicaram que os COVs poderiam ser aplicados a diversas áreas industriais, incluindo indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de alimentos (BORIK 2014; HORINCAR et al. 2014). Além disso, COVs apresentam atividade antimicrobiana, como demonstrado nas linhagens de *Erwinia carotovora* e *Escherichia coli* (KAJIWARA et al. 2006). Por fim, o conteúdo volátil também poderia ter aplicações quimiotaxonômicas para a identificação de espécies e filos de macroalgas (KAMENARSKA et al. 2006).

4. CONCLUSÕES

O perfil dos COVs de seis macroalgas sub-Antárticas vermelhas e marrons foi elucidado pela primeira vez neste estudo indicando a presença de aproximadamente 40 componentes em sua constituição. A presença desses compostos pode estar associada a mecanismos bioquímicos de algas marinhas a fim de sobreviver ao ambiente inóspito da região de Punta Arenas. Além disso, como os COVs têm atividade biológica contra patógenos, essas substâncias podem levar a inúmeras aplicações econômicas nas algas sub-Antárticas que incluem, por exemplo, uso nas áreas biotecnológica, farmacêutica e alimentar.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

de ALENCAR DB, DINIZ JC, ROCHA SAS, et al. Chemical composition of volatile compounds in two red seaweeds, *Pterocladiella capillacea* and

Osmundaria obtusiloba, using static headspace gas chromatography mass spectrometry. **J Appl Phycol**, v.29, p.1571–1576, 2017.

BALBAS J, HAMID N, LIU T, et al. Comparison of physicochemical characteristics, sensory properties and volatile composition between commercial and New Zealand made wakame from Undaria pinnatifida. **Food Chem**, v.186, p.168–175, 2015.

BORIK RM. Volatile compounds extraction, fractionation and identification from the red alga Corallina officinalis. **World Appl Sci J**, v.30, p.741–746, 2014.

HORINCAR VB, PARFENE G, TYAGI AK, et al. Extraction and characterization of volatile compounds and fatty acids from red and green macroalgae from the Romanian Black Sea in order to obtain valuable bioadditives and biopreservatives. **J Appl Phycol**, v.26, p.551–559, 2014.

JERKOVIĆ I, MARIJANOVIĆ Z, ROJE M, et al. Phytochemical study of the headspace volatile organic compounds of fresh algae and seagrass from the Adriatic Sea (single point collection). **PLoS One**, v.13, p.1–13, 2018.

KAJIWARA T, MATSUI K, AKAKABE Y, et al. Antimicrobial browning-inhibitory effect of flavor compounds in seaweeds. **Journal of Applied Phycology**, v.18, p.413–422, 2006.

KAMENARSKA Z, IVANOVA A, STANCHEVA R, et al. Volatile compounds from some Black Sea red algae and their chemotaxonomic application. **Bot Mar**, v.49, p.47–56, 2006.

LÓPEZ-PÉREZ O, PICÓN A, NUÑEZ M. Volatile compounds and odour characteristics of seven species of dehydrated edible seaweeds. **Food Res Int**, v.99, p.1002–1010, 2017.

MARUTI A, DURÁN-GUERRERO E, BARROSO CG, CASTRO R. Optimization of a multiple headspace sorptive extraction method coupled to gas chromatography-mass spectrometry for the determination of volatile compounds in macroalgae. **J Chromatogr A**, v.1551, p.41–51, 2018.

MANSILLA A, ÁVILA M, YOKOYA NS. Current knowledge on biotechnological interesting seaweeds from the Magellan Region, Chile. **Brazilian J Pharmacogn**, v.22, p.760–767, 2012.

PEINADO I, GÍRON J, KOUTSIDIS G, AMES JM. Chemical composition, antioxidant activity and sensory evaluation of five different species of brown edible seaweeds. **Food Res Int**, v.66, p.36–44, 2014.

ROZZI R, ARMESTO JJ, GUTIÉRREZ JR, et al. Integrating Ecology and Environmental Ethics: Earth Stewardship in the Southern End of the Americas. **Bioscience**, v.62, p.226–236, 2012.

SANTOS MAZ, COLEPICOLO P, PUPO D, et al. Antarctic red macroalgae: a source of polyunsaturated fatty acids. **J Appl Phycol**, v.29, p.759–767, 2017.

SCHMID M, KRAFT LGK, VAN DER LOOS LM, et al. Southern Australian seaweeds: A promising resource for omega-3 fatty acids. **Food Chem**, v.265, p.70–77, 2018.

SUN SM, CHUNG GH, SHIN TS. Volatile compounds of the green alga, Capsosiphon fulvescens. **J Appl Phycol**, v.24, p.1003–1013, 2012.

YAMAMOTO M, BALDERMANN S, YOSHIKAWA K, et al. Determination of volatile compounds in four commercial samples of Japanese green algae using solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry. **Sci World J**, 2014.

ZHOU L, CHEN J, XU J, et al. Change of volatile components in six microalgae with different growth phases. **J Sci Food Agric**, v.97, p.761–769, 2017.