

Relatório no âmbito do projeto

Report on project

Valorização de Sobrantes Florestais - Produção, Caracterização e Qualificação do Óleo Essencial de *Cryptomeria japonica* D. Don

Outubro, 2018

October, 2018



CESAM Lisboa



Ciências
ULisboa

CQB
Centro
de Química
e Bioquímica

Centro de Biotecnologia Vegetal (CBV), CESAM Lisboa
Centro de Química e Bioquímica (CQB)

Cofinanciado por



GOVERNO
DOS AÇORES



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Europeu de
Desenvolvimento Regional

Índice / Table of contents

CBV, CESAM Lisboa	1
Análise de óleo essencial / Essential oil analysis - <i>Cryptomeria japonica</i> (Thunb. ex L.f.) D.Don	5
Análise por Cromatografia Gasosa (GC) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS)	5
Analysis by Gas Chromatography (GC) and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS)	5
 CQB	 9
Análise por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (^{13}C RMN)	9
Analysis by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^{13}C NMR)	16

Análise de óleo essencial / Essential oil analysis - *Cryptomeria japonica* (Thunb. ex L.f.) D.Don

Análise por Cromatografia Gasosa (GC) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS)

Analysis by Gas Chromatography (GC) and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS)

Identificação do Produtor / Identification of the Producer

Produtor / Producer	Azorina S. A.
Responsável para contacto / Contact Name	António J. R. M. Almeida / Maria C. S. M. Rodrigues
Endereço / Address	Av. Antero de Quental 9 C 2ºAndar, 9500-160 Ponta Delgada, Açores, Portugal
Telefone / Phone	296240602
Email	Antonio.JR.Almeida@azores.gov.pt Maria.CSM.Rodrigues@azores.gov.pt

Identificação da planta e momento de colheita / Plant identification and harvest time

Nome científico / Scientific name:	<i>Cryptomeria japonica</i> (Thunb. ex L.f.) D.Don
Nome vulgar / Common name:	Criptoméria, Cedro-japonês / Japanese red-cedar
Família / Family:	Cupressaceae
Parte da planta / Plant part	vide página seguinte / vide overleaf
Floral ou Vegetativo / Floral or Vegetative	
Mês, ano de colheita / Harvest month, year	Setembro de 2018 / September 2018
Exemplar de herbário / Voucher code	
Código de colheita / Harvest code	

Identificação do local de cultura ou colheita / Identification of the place of cultivation or harvesting

Local, país / Place, country	vide página seguinte / vide overleaf
Cultivo, Espontânea / Cultivation, Wild harvest	Matas / Woods
Modo de cultivo / Cultivation method	

Identificação da amostra / Sample identification

Amostra / Sample:	Óleo essencial / Essential oil
Método de extração / Extraction procedure	vide página seguinte / vide overleaf
Tempo de extração / Extraction time	vide página seguinte / vide overleaf
Rendimento (% v/p.f. ou v/p.s.) / Yield (% v/f.w. or v/d.w.)	vide página seguinte / vide overleaf
Mês, ano de engarrafamento / Bottling month, year	
Validade / Shelf life	
Código da amostra / Sample code	vide página seguinte / vide overleaf

Análise do óleo essencial / Essential oil analysis

Identificação dos compostos por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS) e quantificação por Cromatografia Gasosa com Detetor de Ionização de Chama (GC-FID), como detalhado em Faria *et al.* (2016).

Volatiles were analyzed by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS) for component identification, and by Gas Chromatography with Flame Ionization Detector (GC-FID), for component quantification, as detailed in Faria *et al.* (2016).

Faria *et al.* (2016) *J. Agric. Food Chem.* 64: 7452–7458

Tabela 1. Dados das amostras de óleo essencial de *Cryptomeria japonica* isoladas em Setembro de 2018.

Table 1. Data on *Cryptomeria japonica* essential oils samples, isolated in September 2018.

<i>Cryptomeria japonica</i> (L. fil.) D. Don				Óleo Essencial / Essential Oil			
Tipo de material		Sample type	Origem Provenance	ME EP	TD DT (h:min)	R Yield (%, v/p)	Código Code
Ramas	Estilhado à mão	Branches from Woodchips (2h) landscaping	Veredas, terra Chã, Angra do Heroísmo, Terceira, Açores	H	1:30	nd / na	18094L3
Ramadas e bicadas	Lote não estilhado	Branches from Non-woodchips landscaping	Espigão, Água de Pau, Lagoa, São Miguel, Açores	SD	2:00	0.08	18094A
Ramadas e bicadas	Lote não estilhado	Branches from Non-woodchips landscaping	Achadinha, Nordeste, São Miguel, Açores	SD	2:00	0.22	18096A
Ramadas e bicadas	Lote não estilhado	Branches from Non-woodchips landscaping	Pasto comprido da Pacheca, Lomba da Maia, Ribeira Grande, São Miguel, Açores	SD	2:00	nd / na	18095A

ME: Método de Extração. EP: Extraction Procedure. TD: Tempo de destilação. DT: Distillation time. R: Rendimento. H: Hydrodistillation. SD: Steam distillation. nd: Não disponível. na: Not available

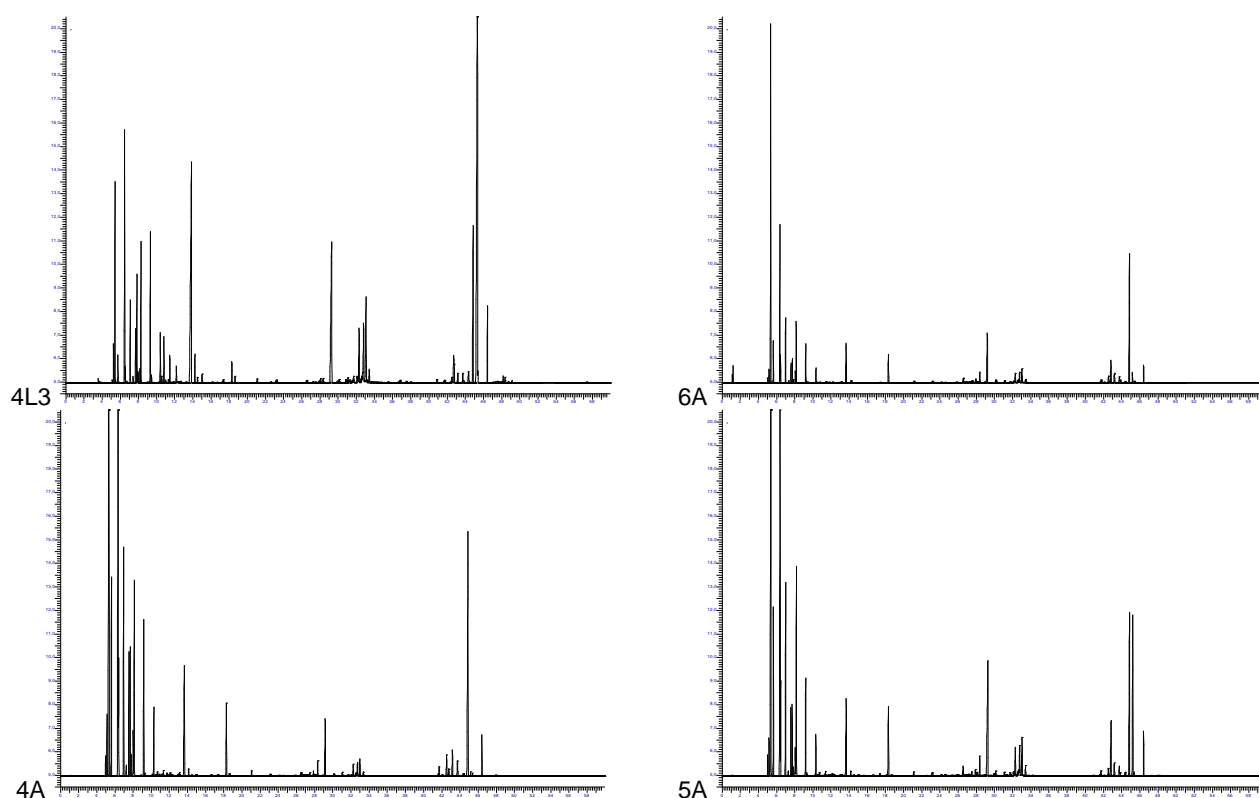


Fig. 1. Perfis cromatográficos das amostras analisadas. / **Fig. 1.** Gas chromatography profiles, taken on the DB-1 column, of the essential oils isolated from *Cryptomeria japonica* samples (for sample codes, see Table 1).

Tabela 2. Composição percentual das amostras de óleo essencial de *Cryptomeria japonica* isoladas em Setembro de 2018 (para códigos das amostras *vide* Tabela 1).

Table 2. Percentage composition of the essential oils isolated from *Cryptomeria japonica* samples in September 2018 (for sample codes, *vide* Table 1).

Componentes	Components	IR / RI	18094L3	18094A	18096A	18095A
Triciclano	Tricyclene	921	t	0.4	0.3	0.2
α -Tujeno	α -Thujene	924	0.6	1.5	0.9	0.8
α -Pineno	α -Pinene	930	3.7	27.4	27.2	24.7
Canfeno	Camphene	938	0.5	3.8	2.9	2.8
Sabineno	Sabinene	958	5.3	19.3	11.8	11.5
β -Pineno	β -Pinene	963	0.5	1.9	1.2	1.3
β -Mirceno	β -Myrcene	975	1.6	5.3	4.5	4.2
α -Felandreno	α -Phellandrene	995	0.1	0.2	t	0.1
δ -3-Careno	δ -3-Carene	1000	1.1	2.5	1.3	1.4
α -Terpineno	α -Terpinene	1002	2.2	2.7	1.8	1.0
<i>p</i> -Cimeno	<i>p</i> -Cymene	1003	0.3	0.4	0.3	0.1
β -Felandreno	β -Phellandrene	1005	0.3	1.0	0.9	0.7
Limoneno	Limonene	1009	3.2	5.0	4.6	5.4
<i>cis</i> - β -Ocimeno	<i>cis</i> - β -Ocimene	1017	t	t	t	t
<i>trans</i> - β -Ocimeno	<i>trans</i> - β -Ocimene	1027	t	t	t	t
γ -Terpineno	γ -Terpinene	1035	3.6	4.2	3.0	2.4
Hidrato de <i>trans</i> -sabineno	<i>trans</i> -Sabinene hydrate	1037	0.2	t	t	t
2,5-Dimetil estireno	2,5-Dimethyl styrene	1059	t	t	t	t
Terpinoleno	Terpinolene	1064	1.1	1.6	1.2	1.0
Hidrato de <i>cis</i> -sabineno	<i>cis</i> -Sabinene hydrate	1066	0.2	t	t	t
Linalol	Linalool	1074	1.1	0.1	t	0.1
<i>trans</i> -Tujona	<i>trans</i> -Thujone	1081	t	t	t	t
Acetato de 1-octen-3-ilo	1-Octen-3-yl acetate	1086	t	t	t	t
<i>trans</i> - <i>p</i> -2-Menten-1-ol	<i>trans</i> - <i>p</i> -2-Menthen-1-ol	1099	0.1	0.2	t	0.1
Cânfora	Camphor	1102	t	0.1	t	t
<i>cis</i> - <i>p</i> -2-Menten-1-ol	<i>cis</i> - <i>p</i> -2-Menthen-1-ol	1114	0.5	0.1	t	t
Borneol	Borneol	1134	t	t	t	t
Terpinen-4-ol	Terpinen-4-ol	1148	13.3	4.4	3.8	3.0
α -Terpineol	α -Terpineol	1159	0.7	0.2	0.1	0.1
Acetato de α -fenchilo	α -Fenchyl acetate	1200	t	t	t	t
Geraniol	Geraniol	1236	t	t	t	t
Acetato de linalilo	Linalyl acetate	1245	0.1	t	t	t
Acetato de bornilo	Bornyl acetate	1265	0.7	2.1	2.8	2.8
Acetato de <i>cis</i> -verbenilo	<i>cis</i> -Verbenyl acetate	1266	0.2	t	t	t
Acetato de α -terpenilo	α -Terpenyl acetate	1334	0.1	0.2	t	0.1
α -Cubebeno	α -Cubebene	1345	0.1	t	0.1	t
Acetato de geraniol	Geranyl acetate	1370	t	t	t	t
α -Copaeno	α -Copaene	1375	t	t	t	t
Metil eugenol	Methyl eugenol	1377	t			
β -Bourboneno	β -Bourbonene	1379	t	t	t	t
β -Elemeno	β -Elemene	1388	t	t	t	0.1
β -Cariofileno	β -Caryophyllene	1414	t	t	t	t
β -Copaeno	β -Copaene	1426	t	t	t	t
α -Humuleno	α -Humulene	1447	t	t	t	t
γ -Muroleno	γ -Murolene	1469	t	0.1	t	t
Germacreno D	Germacrene D	1474	0.1	t	0.6	0.5
Biciclogermacreno	Bicyclogermacrene	1487	t	t	t	t
α -Muroleno	α -Murolene	1494	t	0.2	0.2	0.1
γ -Cadineno	γ -Cadinene	1500	0.2	t	0.4	0.1
<i>trans</i> -Calameneno	<i>trans</i> -Calamenene	1505	t	t	t	0.1
δ -Cadineno	δ -Cadinene	1505	0.1	0.4	1.1	0.9
Elemol	Elemol	1530	8.6	1.9	5.8	8.3
Germacreno D-4-ol *	Germacrene D-4-ol *	1557	0.1	t	0.3	0.1
Óxido de β -cariofileno	β -Caryophyllene oxide	1561	t	t	t	t
Anidrooplopanona	Anhydrooplopanone (= β -Oplopanone)	1576	0.2	0.1	0.2	0.1
γ -Eudesmol	γ -Eudesmol	1609	2.2	0.3	1.0	1.4

Componentes	Components	IR / RI	18094L3	18094A	18096A	18095A
T-Cadinol	T-Cadinol	1616	0.4	0.1	0.3	0.5
T-Muurolol	T-Muurolol	1616	t	0.1	t	0.1
β -Eudesmol	β -Eudesmol	1620	2.8	0.4	1.2	1.6
α -Eudesmol	α -Eudesmol	1634	3.6	0.6	1.8	2.3
Criptomeriona*	Cryptomerione*	1686	t	t	t	t
Rimueno	Rimueene	1814	t	t	t	t
Isopimara-9(11),15-dieno	Isopimara-9(11),15-diene	1821	0.1	0.4	0.4	0.1
NI 1	UI 1	1915	0.5	0.6	0.8	0.4
NI 2	UI 2	1915	1.2	0.2	2.5	3.0
NI 3	UI 3	1924	0.4	0.7	1.0	0.7
Sandaracopimara-8(14),15-dieno	Sandaracopimara-8(14),15-diene	1956	0.4	0.5	0.8	0.7
Filocladeno*	Phyllocladene	2006	5.2	8.0	11.2	7.5
Caureno	Kaurene	2044	27.5	t	0.6	6.0
Abietadieno	Abietadiene	2060	t	t	t	t
NI 4	UI 4	2176	1.6	0.7	1.0	1.0
% Identificação	% identification		92.9	97.7	94.6	94.3
Componentes agrupados	Grouped components					
Hidrocarbonetos monoterpénicos	Monoterpene hydrocarbons		24.1	77.2	61.9	57.6
Monoterpenos oxigenados	Oxygen-containing monoterpenes		17.2	7.4	6.7	6.2
Hidrocarbonetos sesquiterpénicos	Sesquiterpene hydrocarbons		0.5	0.7	2.4	1.8
Sesquiterpenos oxigenados	Oxygen-containing sesquiterpenes		17.7	3.4	10.4	14.3
Hidrocarbonetos diterpénicos	Diterpene hydrocarbons		33.2	8.9	13.0	14.3
Fenilpropanóides	Phenylpropanoids		t	t	t	t
Outros	Others		0.2	0.1	0.2	0.1

IR – Índices de retenção calculados relativamente a uma série de *n*-alcanos C₉-C₂₂ numa coluna DB-1, * Identificação baseada apenas no espetro de massa, NI – Compostos não identificados, t – em Português, v: vestigial (<0.05%).

RI - Retention index calculated relative to C₉-C₂₂ *n*-alkanes on the DB-1 column, * identification based on mass spectra only, UI – unidentified compounds, t - trace (<0.05%).

Agradecimentos: ao CESAM no âmbito do UID/AMB/50017 - POCI-01-0145-FEDER-007638, financiado pela FCT/MCTES e cofinanciado pelo FEDER e Compete 2020, e ao projeto SAI-AZOR/2018/392.

Acknowledgments: Thanks are due to CESAM UID/AMB/50017 - POCI-01-0145-FEDER-007638, supported by FCT/MCTES and the co-funding by FEDER and Compete 2020, and to project SAI-AZOR/2018/392.



GOVERNO
DOS AÇORES



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Europeu de
Desenvolvimento Regional

Análise por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (^{13}C RMN)

Projeto: Valorização de Sobrantes Florestais – Produção, Caracterização e Qualificação de Óleo Essencial de *Cryptomeria japonica* D. Don

Serviço prestado: Análise qualitativa de óleos essenciais (OEs) de *Cryptomeria japonica* dos Açores por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (^{13}C RMN).

Produtor: Azorina S. A.

Responsável Projeto: António J. R. M. Almeida / Maria Conceição S. M. Rodrigues

Email: Antonio.JR.Almeida@azores.gov.pt; Maria.CSM.Rodrigues@azores.gov.pt

Nome científico: *Cryptomeria japonica* D. Don

Nome comum: Criptoméria, cedro-japonês

Locais de recolha: Achadinha, Nordeste, São Miguel, Açores (Mata ca. 50 anos) (**6A**); Veredas, Terra Chã, Angra do Heroísmo, Terceira, Açores (**4L1**, **4L2**, **4L3**); Espiã, Água de pau, Lagoa, São Miguel, Açores, (**4A**); Pasto comprido da Pacheca, Lomba da Maia, Ribeira Grande, São Miguel, Açores, (**5A**), Portugal.

Tipo de mata: Cultivo

Ano / mês de recolha: 2018 / 09

Cota: 6, 5 e 4

Tipo de solo: Andossolo (A) e vulcânico (L)?

Parte da planta: parte aérea – ramadas e bicadas (RB)

Método de extração: Destilação por arrastamento de vapor

Amostra: 4 Óleos essenciais (OE); **4L3**; **4A**; **5A** e **6A**

Tabela 1. Código das amostras recebidas em setembro de 2018 e condições de extração dos OEs de *C. japonica*.

Código (ano; mês; cota; tipo de solo; número da amostra)	Processamento da planta	Tempo de destilação (h:min)	Rendimento (%, v/p)
18094L3*	Amostra estilhada	1:30	0,26 (%, p/p)
18094A	Amostra não estilhada	2:00	0,08
18095A	Amostra não estilhada	2:00	nd
18096A	Amostra não estilhada	2:00	0,22

*OE obtido por destilação em aparelho de *Clevenger*; nd- não determinado.

Em simultâneo com as análises de GC e GC-MS dos OEs procedeu-se à análise por ^{13}C RMN das três amostras de OEs de *C. japonica*, representativas do mês de setembro de 2018 fornecidos pela Azorina S.A.. Assim, seguindo o mesmo procedimento das amostras analisadas dos meses anteriores procedeu-se à análise comparativa da constituição química dos quatro OEs, **4L3**; **4A**; **5A** e **6A**.

O perfil químico de ^{13}C RMN dos OEs **18096A** de ramas e bicadas não estilhadas do mesmo local, mesma cota e do mês de setembro comparativamente com o OE do mês anterior (**18086A1**) são semelhantes. No entanto observam-se algumas variações na percentagem de alguns dos constituintes. No OE **18096A** do mês de setembro deteta-se uma diminuição significativa de sabineno, e uma ligeira diminuição de α -pineno, γ -terpineno e terpinen-4-ol. No que respeita ao conteúdo de diterpenóides observa-se um aumento de filocladeno (Anexo, Figura 1).

O perfil químico de ^{13}C RMN do OE **18094A** do mês de setembro resultante de amostras de ramadas e bicadas não estilhadas da mesma cota e local comparativamente com o OE **18064A** do mês de junho são

semelhantes. Contudo o OE do mês de setembro, 1809**4A**, contem maiores quantidades de sabineno, mirceno, terpinen-4-ol, filocladeno, ent-caureno e sandacopamaradieno do que o OE de junho (Anexo, Figura 2).

O OE 1809**5A**, resultante de ramadas e bicadas não estilhadas da cota 5, foi pela primeira vez analisado. Da sua análise de ^{13}C RMN constata-se que a sua constituição química é semelhante a todos os OEs de criptoméria até aqui analisados (Anexo, Figura 3). Esta amostra distingue-se da amostra de OE1809**6A** por conter menor percentagem de filocladeno e pelo aparecimento de novos picos que foram pela primeira vez detetados (Anexo, Figura 4).

O OE 1809**4L3** obtido por hidrodestilação de amostras de ramas e bicadas estilhadas de solo vulcânico (?) de Angra de Heroísmo, Terceira, foi pela primeira vez analisado. Contrariamente aos OEs de criptoméria até aqui analisados, este OE apresenta quantidades reduzidas de compostos voláteis, como sabineno, α -pineno, limoneno e mirceno, estando enriquecido no diterpeno, *ent*-caureno. No espectro de ^{13}C RMN do OE 1809**4L3** foram também identificados terpinen-4-ol, elemol e filocladeno (Anexo, Figura 5). A análise de ^{13}C RMN deste OE foi dificultada pela quantidade de água significativa existente nesta amostra de OE.

Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

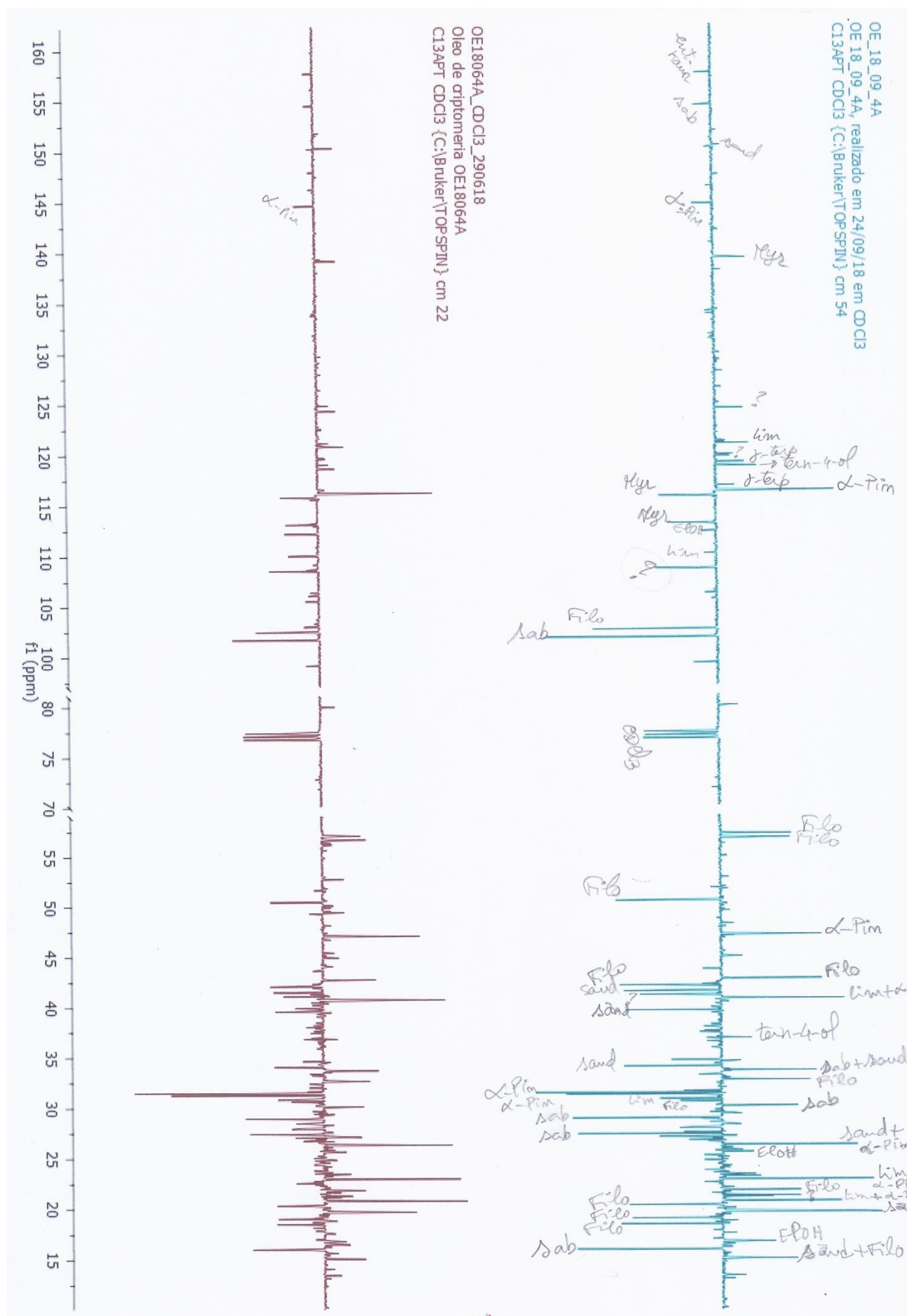


Figura 2- Comparação dos espectros de ¹³C RMN (APT) do OE de **18094A** e **18064A** em CDCl₃ (δ 10–170 ppm). Aparelho de RMN de 400 MHz. Identificação dos compostos: **α-Pin**- α-Pineno; **Sab** – Sabineno; **Lim** – Limoneno; **Myr** – Mircenno; **γ-Ter** – γ-Terpineno; **Tern-4-ol**- Terpinen-4-ol; **Emol**- Elemol; **Filo**- Filocladeno; **ent-Caur**- ent-Caureno; **Sand**- Sandaracopamaradieno.

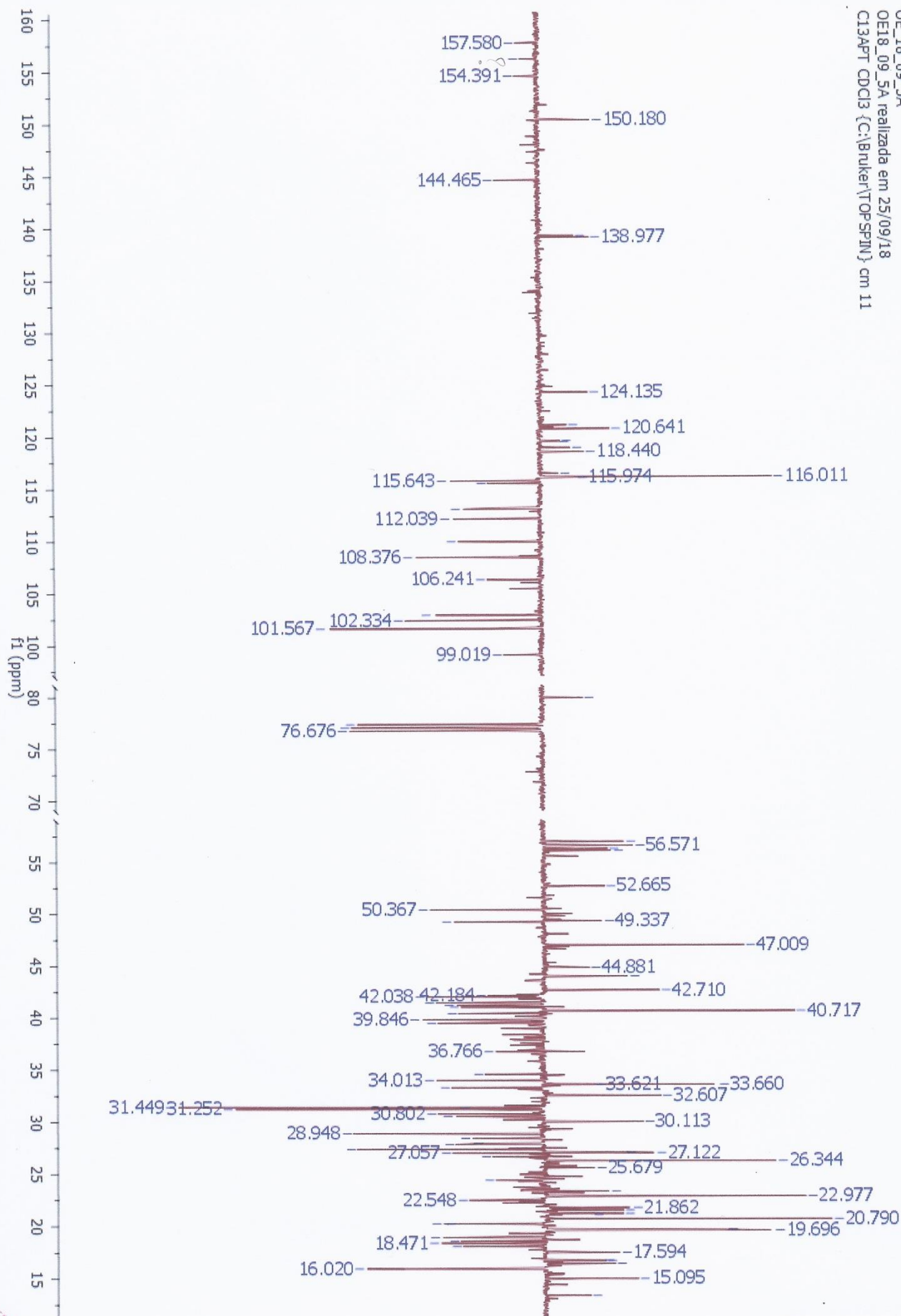


Figura 3- Espectro de ^{13}C RMN (APT) do OE de **18095A** em CDCl_3 (δ 70 – 170 ppm). Aparelho de RMN de 400 MHz.

OE_18_09_6A
 OE_18_09_6A, realizado em 24/09/18 em CDCl₃
 C13APT CDCl₃ {C:\Bruker\TOPSPIN} cm 55

OE_18_09_5A
 OE18_09_5A realizada em 25/09/18
 C13APT CDCl₃ {C:\Bruker\TOPSPIN} cm 11

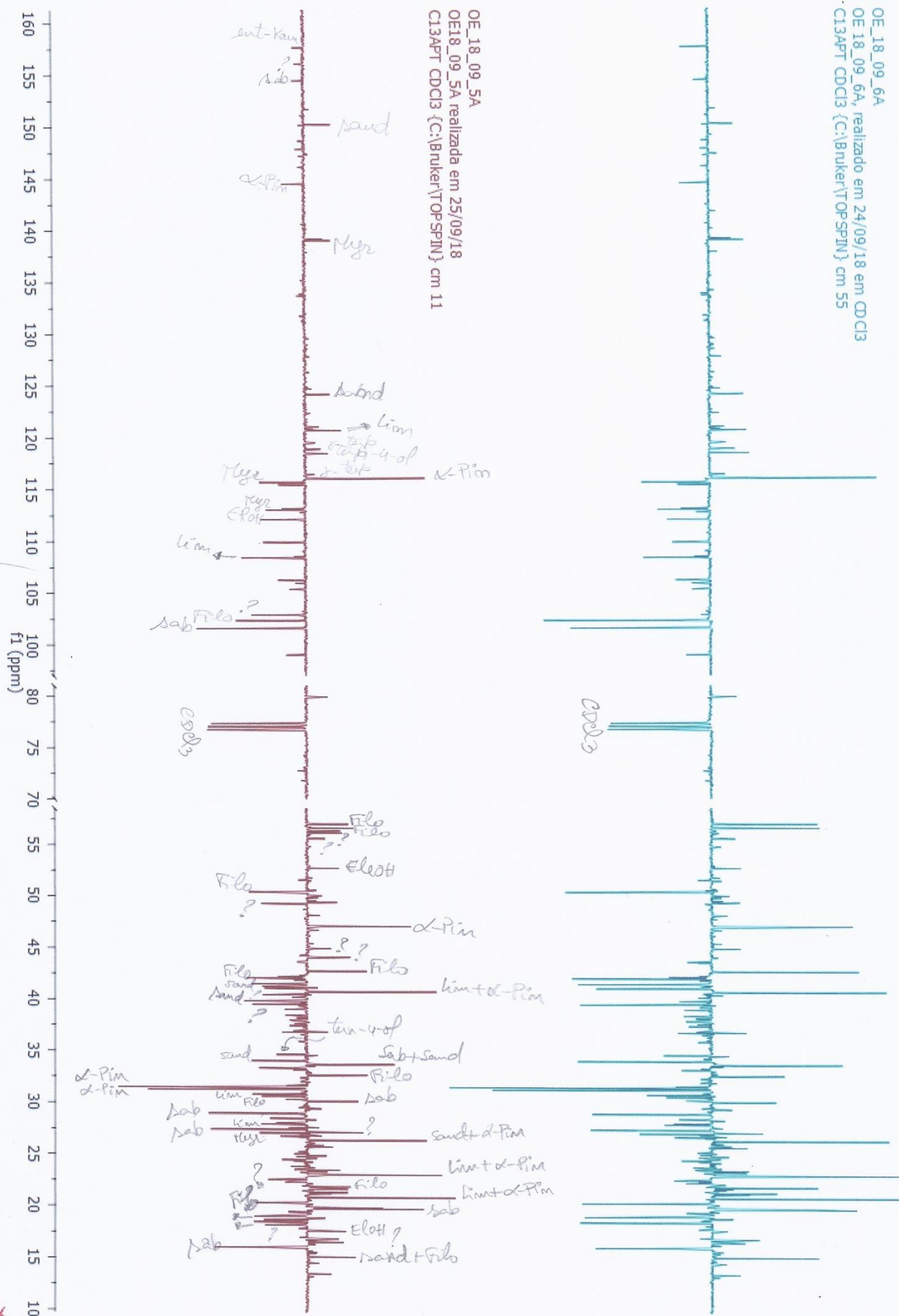


Figura 4- Comparação dos espectros de ¹³C RMN (APT) do OE de **18096A** e **18095A** em CDCl₃ (δ 10 – 170 ppm). Aparelho de RMN de 400 MHz. Identificação dos compostos: **α-Pin**– α-Pineno; **Sab**– Sabineno; **Lim** – Limoneno; **Myr**– Mirceno; **γ-Ter**– γ-Terpineno; **Tern-4-ol**– Terpinen-4-ol; **Emol**– Elemol; **Filo**- Filocladeno; **ent-Caur**– *ent*-Caureno; **Sand**– Sandaracopamaradieno.

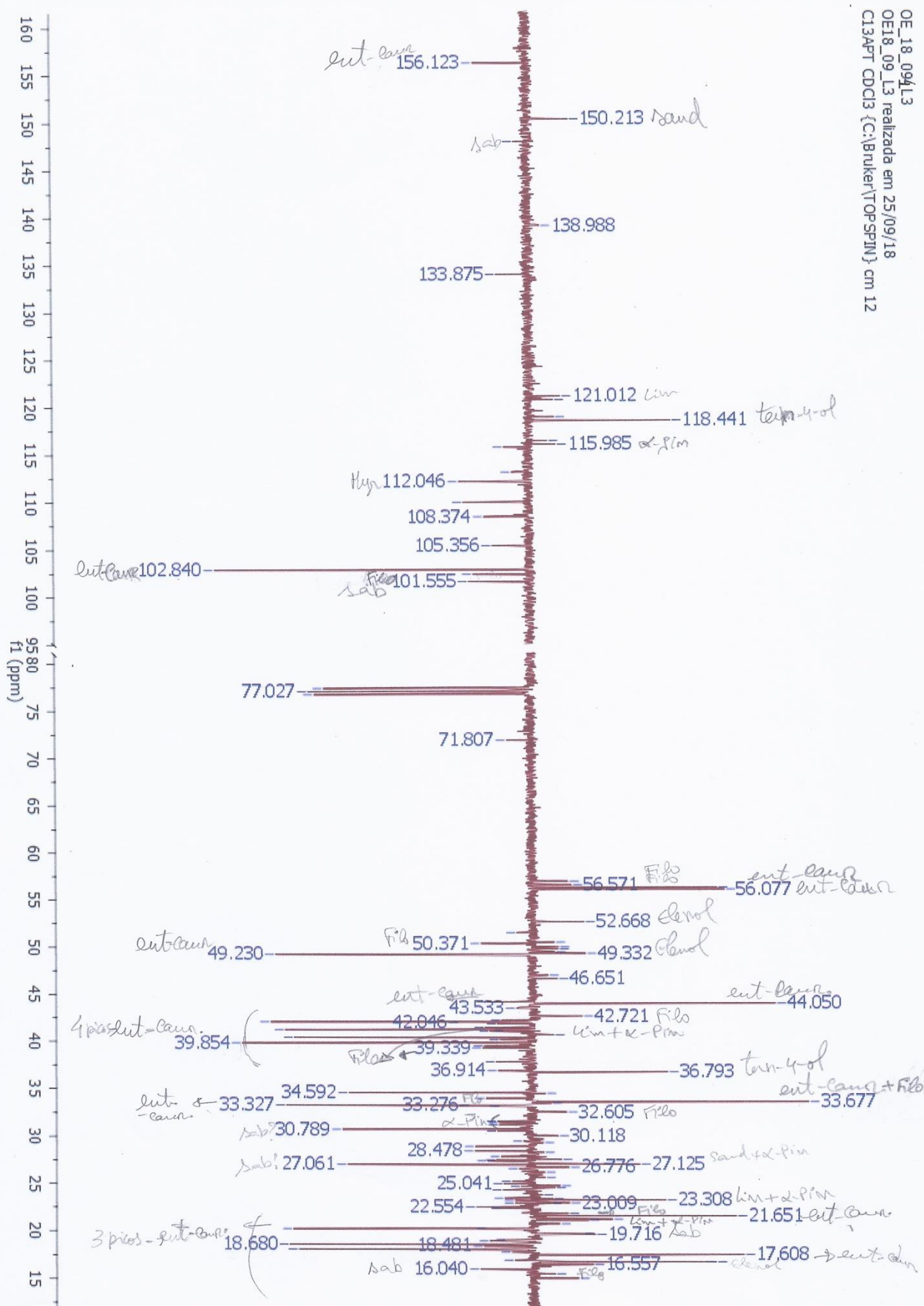


Figura 5- Espectro de ^{13}C RMN (APT) do OE de **18094L3** em CDCl_3 (δ 10 – 170 ppm). Aparelho de RMN de 400 MHz. Identificação dos compostos: **α -Pin-** α -Pineno; **Sab** – Sabineno; **Lim** – Limoneno; **Myr** – Mirceno; **γ -Ter** – γ -Terpineno; **Tern-4-ol**- Terpinen-4-ol; **Emol**- Elemol; **Filo**- Filocladeno; **ent-Caur**- ent-Caureno; **Sand**- Sandaracopamaradieno.

Agradecimentos: ao projeto estratégico do CQB, ref^a UID/MULTI/0062/2013, e ao projeto SAI-AZOR/2018/392.

Analysis by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^{13}C NMR)

Project: Valorisation of Forestry Residues – Production, Characterization and Quantification of Essential Oils of *Cryptomeria japonica* D. Don

Service provided: Qualitative Analysis of Essential Oils (EOs) of *Cryptomeria japonica* from Azores by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^{13}C NMR).

Producer: Azorina S. A.

Project manager: António J. R. M. Almeida / Maria Conceição S. M. Rodrigues

Email: Antonio.JR.Almeida@azores.gov.pt; Maria.CSM.Rodrigues@azores.gov.pt

Scientific name: *Cryptomeria japonica* D. Don

Common name: Japanese cedar; Sugi

Place of collection: Achadinha, Northeast, São Miguel, Azores, (**6A**) (Woods ca. 50 years); Veredas, Terra Chã, Angra do Heroísmo, Terceira, Azores (**4L1**, **4L2**, **4L3**); Espiã, Água de pau, Lagoa, São Miguel, Azores (**4A**); Pasto comprido da Pacheca, Lomba da Maia, Ribeira Grande, São Miguel, Azores (**5A**), Portugal.

Type of forest: Cultivar

Production Year / production month: 2018 / 09

Quota: 6, 5 and 4

Types of soils: Andosols (A) and Volcanic (L)?

Part of plant: Aerial parts – tree branches

Extraction procedure: Steam-distillation

Sample: 4 Essential Oils (EOs); **4L3**; **4A**; **5A** e **6A**

Table 1. Sample codes and extraction condition of *C. japonica* EOs collected in September 2018.

Code (Year; month; quota; soil type; sample number)	Plant processing	Distillation time (h:min)	Yield (%, v/w)
18094L3*	Cut branches	1:30	0.26 (%, w/w)
18094A	Uncut branches	2:00	0.08
18095A	Uncut branches	2:00	nd
18096A	Uncut branches	2:00	0.22

*EO obtained from *Clevenger* apparatus; nd- not determined.

The four samples of *C. japonica* EOs, representative of September 2018 provided by Azorina S.A., were analyzed by the ^{13}C NMR technique simultaneously with the GC and GC-MS analyzes. Thus, following the same procedure used with the other samples from previous months, a comparative analysis of the chemical constituents of the four EOs (**4L3**; **4A**; **5A** e **6A**) was progressed.

The ^{13}C RMN chemical profiles from September OEs 1809**6A** and 1808**6A1**, (uncut tree branches, same quote and region) are similar. However, there is a significant decrease of the sabinene, and a slight decrease in α -pinene, γ -terpinene and terpinen-4-ol in the EO of September (1809**6A**). Additionally, the content of phyllocladene increases (Annex, Figure 1).

The comparison of the chemical profiles of September EO 1809**4A**, and June EO 1806**4A**, from uncut tree branches of the same quote and region, are equivalent. However, the first EO (1809**4A**) contains higher amounts of sabinene, myrcene, terpinen-4-ol, phyllocladene, *ent*-kaurene and sandacopamaradiene than June EO (Annex, Figure 2).

The EO 1809**5A** from uncut tree branches of the quote 5 was for the first time analysed. Their ^{13}C NMR chemical profile is very similar with all cryptomeria EOs analysed previously (Annex, Figure 3). However, this oil, 1809**5A**, differs of OE1809**6A** because it contains a lesser percentage of phyllocladene and the appearance of new peaks that have not yet been identified (Annex, Figure 4).

The EO 1809**4L3** obtained by hidrodistillation of cut branches of plants from Angra de Heroísmo, Terceira, Azores, was also for the first time analysed. In contrast with cryptomeria EOs analysed previously, the content of volatile compounds of this EO, such as sabinene, α -pinene, limonene, myrcene, is reduce however, high amount of ent-kaurene diterpene is present. Additionally, minor amounts of terpinen-4-ol, elemol, and phyllocladene were also identified (Annex, Figure 5). The quantity of water existent in this EO difficult the ^{13}C NMR analysis.

Acknowledgments: Thanks are due to CQB, ref^a UID/MULTI/0062/2013, and to project SAI-AZOR/2018/392.



GOVERNO
DOS AÇORES



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu de
Desenvolvimento Regional