

## Relatório no âmbito do projeto

## Report on project

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

Fevereiro, 2019

February, 2019



Centro de  
Biotecnologia  
Vegetal

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.....	1
Análise por Cromatografia Gasosa (GC) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS) .....	1
Analysis by Gas Chromatography (GC) and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS).....	1
 CQB .....	 5
Análise por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ ( $^{13}\text{C}$ RMN) .....	5
Analysis by $^{13}\text{C}$ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ( $^{13}\text{C}$ NMR).....	10



**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	<a href="mailto:Antonio.JR.Almeida@azores.gov.pt">Antonio.JR.Almeida@azores.gov.pt</a> <a href="mailto:Maria.CSM.Rodrigues@azores.gov.pt">Maria.CSM.Rodrigues@azores.gov.pt</a>

**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	<i>vide página seguinte / vide overleaf</i>
Floral ou Vegetativo / Floral or Vegetative	
Mês, ano de colheita / Harvest month, year	<i>vide página seguinte / vide overleaf</i>
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	<i>vide página seguinte / vide overleaf</i>
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	<i>vide página seguinte / vide overleaf</i>
Tempo de extração / Extraction time	<i>vide página seguinte / vide overleaf</i>
Rendimento (% v/p.f. ou v/p.s.) / Yield (% v/f.w. or v/d.w.)	<i>vide página seguinte / vide overleaf</i>
Mês, ano de engarrafamento / Bottling month, year	
Validade / Shelf life	
Código da amostra / Sample code	<i>vide página seguinte / vide overleaf</i>

**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).

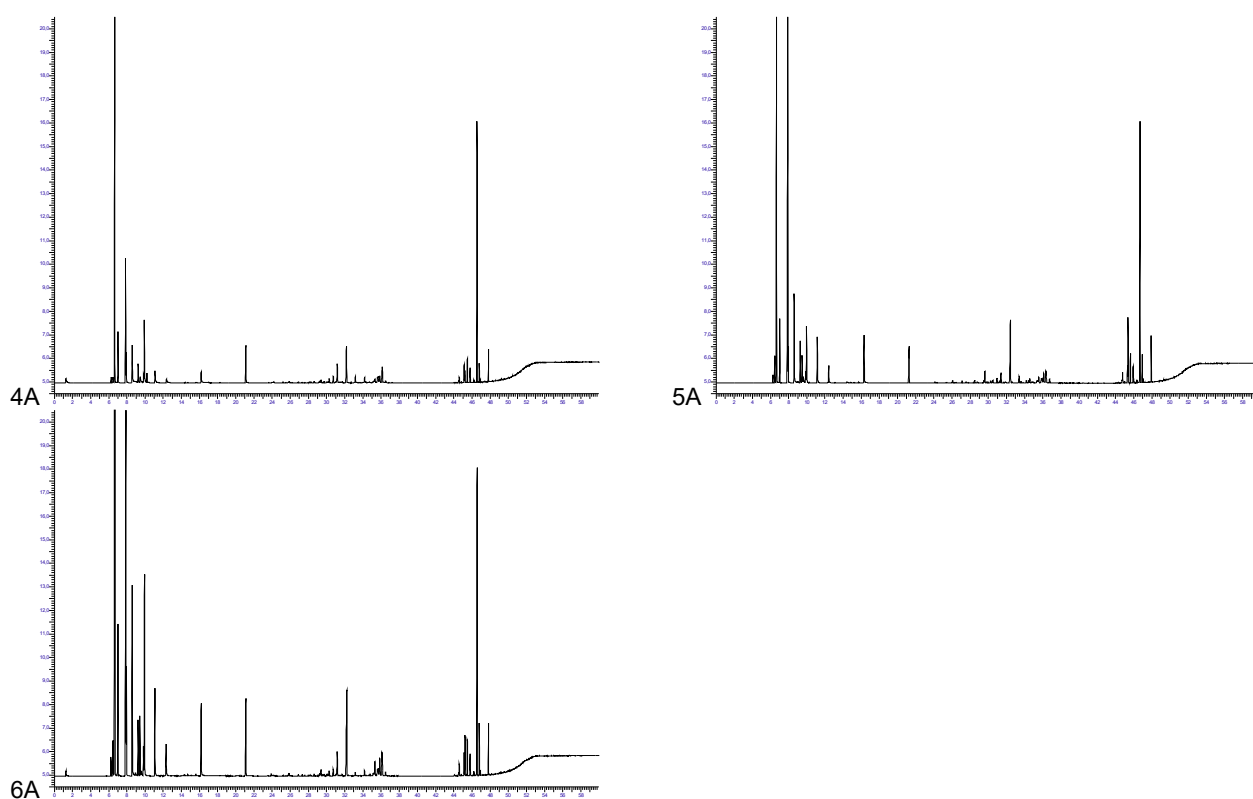
Faria *et al.* (2016) *J. Agric. Food Chem.* 64: 7452–7458

**Tabela 1.** Dados das amostras de óleo essencial de *Cryptomeria japonica* isoladas em fevereiro de 2019.

**Table 1.** Data on *Cryptomeria japonica* essential oils samples, isolated in February 2019.

<i>Cryptomeria japonica</i> (L. fil.) D. Don					Óleo Essencial / Essential Oil				
Tipo de material		Sample type	Origem	Provenance	MAC	ME	TD	R	Código
					MYC	EP	DT	Yield	Code
							(h:min)	(%, v/p)	
Ramadas e bicadas com estróbilos masculinos	Lote não estilhado	Branches from Non-landscaping with strobili	woodchips	Cumeeiras, Sete Cidades, São Miguel, Açores	Feb-19	SD	2:00	0.19	19024A
Ramadas e bicadas com estróbilos masculinos	Lote não estilhado	Branches from Non-landscaping with strobili	woodchips	Santo António, Nordeste, São Miguel, Açores	Feb-19	SD	1:10	0.08	19025A
Ramadas e bicadas com estróbilos masculinos	Lote não estilhado	Branches from Non-landscaping with strobili	woodchips	Achada, Nordeste, São Miguel, Açores	Feb-19	SD	2:00	0.24	19026A

MAC: Mês, ano de colheita. MYC: Month, year of collection. ME: Método de Extração. EP: Extraction Procedure. TD: Tempo de destilação. DT: Distillation time. R: Rendimento. H: Hydrodistillation. SD: Steam distillation.



**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 fevereiro de 2019 (para códigos das amostras *vide* Tabela 1).

**Table 2.** Percentage composition of the essential oils isolated from *Cryptomeria japonica* samples in February 2019 (for sample codes, *vide* Table 1).

Componentes	Components	IR / RI	19024A	19025A	19026A
Triciclono	Tricyclene	921	0.4	0.3	0.4
$\alpha$ -Tujeno	$\alpha$ -Thujene	924	0.5	1.1	0.9
$\alpha$ -Pino	$\alpha$ -Pinene	930	27.1	21.1	29.2
Canfeno	Camphene	938	3.2	2.4	3.0
Sabineno	Sabinene	958	8.3	20.1	12.6
$\beta$ -Pino	$\beta$ -Pinene	963	1.9	2.0	1.6
$\beta$ -Mirceno	$\beta$ -Myrcene	975	3.4	3.5	4.0
$\alpha$ -Felandreno	$\alpha$ -Phellandrene	995	0.3	0.3	0.2
$\delta$ -3-Careno	$\delta$ -3-Carene	1000	1.5	1.8	1.2
$\alpha$ -Terpineno	$\alpha$ -Terpinene	1002	0.8	1.3	1.3
<i>p</i> -Cimeno	<i>p</i> -Cymene	1003	0.2	0.4	0.2
$\beta$ -Felandreno	$\beta$ -Phellandrene	1005	0.7	0.5	0.7
Limoneno	Limonene	1009	4.8	2.6	5.0
<i>cis</i> - $\beta$ -Ocimeno	<i>cis</i> - $\beta$ -Ocimene	1017	t	t	t
<i>trans</i> - $\beta$ -Ocimeno	<i>trans</i> - $\beta$ -Ocimene	1027	t	t	t
$\gamma$ -Terpineno	$\gamma$ -Terpinene	1035	1.3	2.2	2.2
Hidrato de <i>trans</i> -sabineno	<i>trans</i> -Sabinene hydrate	1037	t	t	t
2,5-Dimetil estireno	2,5-Dimethyl styrene	1059	t	t	t
Terpinoleno	Terpinolene	1064	0.7	1.0	0.9
Hidrato de <i>cis</i> -sabineno	<i>cis</i> -Sabinene hydrate	1066	t	t	t
Linalol	Linalool	1074	t	t	t
<i>trans</i> -Tujona	<i>trans</i> -Thujone	1081	t	t	t
Acetato de 1-octen-3-ilo	1-Octen-3-yl acetate	1086	t	t	t
$\alpha$ -Canfolenal	$\alpha$ -Campholenal	1092	t	t	t
<i>trans</i> - <i>p</i> -2-Menten-1-ol	<i>trans</i> - <i>p</i> -2-Menthen-1-ol	1099	t	0.1	t
Cânfora	Camphor	1102	t	t	t
<i>cis</i> - <i>p</i> -2-Menten-1-ol	<i>cis</i> - <i>p</i> -2-Menthen-1-ol	1114	t	t	t
<i>trans</i> -Pinocanfona (= <i>trans</i> -3-Pinanona)	<i>trans</i> -Pinocamphone (= <i>trans</i> -3-Pinanone)	1121	t	t	t
Borneol	Borneol	1134	t	t	t
<i>cis</i> -Pinocanfona	<i>cis</i> -Pinocamphone	1134	t	t	t
Terpinen-4-ol	Terpinen-4-ol	1148	1.2	2.7	2.3
Salicilato de metilo	Methyl salicylate	1159	t	t	t
$\alpha$ -Terpineol	$\alpha$ -Terpineol	1159	t	t	t
<i>cis</i> -Piperitol	<i>cis</i> -Piperitol	1182	t	t	t
<i>trans</i> -Piperitol	<i>trans</i> -Piperitol	1189	t	t	t
Acetato de $\alpha$ -fenchilo	$\alpha$ -Fenchyl acetate	1200	t	t	t
Piperitona	Piperitone	1211	t	t	t
Geraniol	Geraniol	1236	t	t	t
Acetato de linalilo	Linalyl acetate	1245	t	t	t
<i>trans</i> -Anetole	<i>trans</i> -Anethole	1254	t	t	t
Acetato de bornilo	Bornyl acetate	1265	3.1	2.2	2.7
Acetato de <i>cis</i> -verbenilo	<i>cis</i> -Verbenyl acetate	1266	t	t	t
Acetato de $\alpha$ -terpenilo	$\alpha$ -Terpenyl acetate	1334	t	t	0.1
$\alpha$ -Cubebeno	$\alpha$ -Cubebene	1345	t	t	t
Acetato de geraniol	Geranyl acetate	1370	t	t	t
$\alpha$ -Copaeno	$\alpha$ -Copaene	1375	t	0.1	t
$\beta$ -Bourboneno	$\beta$ -Bourbonene	1379	t	t	0.1
$\beta$ -Elemeno	$\beta$ -Elemene	1388	0.1	0.2	0.1
$\beta$ -Cariofileno	$\beta$ -Caryophyllene	1414	t	0.1	t
$\beta$ -Copaeno	$\beta$ -Copaene	1426	t	t	t
$\alpha$ -Humuleno	$\alpha$ -Humulene	1447	0.1	0.2	0.1
$\gamma$ -Muroleno	$\gamma$ -Murolene	1469	0.1	0.1	0.2
Germacreno D	Germacrene D	1474	0.4	0.7	0.3
Biclogermacreno	Bicyclogermacrene	1487	t	0.1	t
$\alpha$ -Muroleno	$\alpha$ -Murolene	1494	t	0.2	0.1
$\beta$ -Bisaboleno	$\beta$ -Bisabolene	1500	t	0.3	0.3
$\gamma$ -Cadineno	$\gamma$ -Cadinene	1500	0.2	0.2	0.3
<i>trans</i> -Calameneno	<i>trans</i> -Calamenene	1505	t	t	t
$\delta$ -Cadineno	$\delta$ -Cadinene	1505	1.7	0.7	1.0
Elemol	Elemol	1530	3.5	4.7	4.5
<i>trans</i> -Nerolidol	<i>trans</i> -Nerolidol	1549	t	t	t
Germacreno D-4-ol *	Germacrene D-4-ol *	1557	0.7	0.5	0.2
Óxido de $\beta$ -cariofileno	$\beta$ -Caryophyllene oxide	1561	t	0.1	t
Cedrol	Cedrol	1574	t	0.2	t
Anidrooplopanona	Anhydrooplopanone (= $\beta$ -Oplopanone)	1576	0.5	0.2	0.2
10- <i>epi</i> - $\gamma$ -Eudesmol	10- <i>epi</i> - $\gamma$ -Eudesmol	1593	0.1	t	0.1
$\gamma$ -Eudesmol	$\gamma$ -Eudesmol	1609	0.4	0.2	0.7
T-Cadinol	T-Cadinol	1616	t	0.2	0.4

Componentes	Components	IR / RI	19024A	19025A	19026A
T-Murolol	T-Murolol	1616	1.2	t	0.1
$\alpha$ -Murolol (= $\delta$ -Cadinol)	$\alpha$ -Murolol (= $\delta$ -Cadinol)	1618	0.4	0.6	t
$\beta$ -Eudesmol	$\beta$ -Eudesmol	1620	2.1	0.6	0.9
$\alpha$ -Cadinol	$\alpha$ -Cadinol	1626	0.2	t	t
$\alpha$ -Eudesmol	$\alpha$ -Eudesmol	1634	t	1.3	1.6
Criptomeriona *	Cryptomerione *	1686	t	t	t
Acetato de oplopanoilo *	Oplopanoyl acetate *	1808	t	t	0.1
Rimueno	Rimueno	1814	t	t	t
Isopimara-9(11),15-dieno	Isopimara-9(11),15-diene	1821	0.5	0.6	0.5
NI 1	UI 1	1915	1.1	0.9	0.7
NI A'	UI A'	1915	0.8	2.0	0.6
NI 2 (Isokaurene *)	UI 2 (Isokaurene *)	1915	0.5	0.5	0.7
NI 3	UI 3	1924	1.0	1.1	1.1
Sandaracopimara-8(14),15-dieno	Sandaracopimara-8(14),15-diene	1956	1.2	0.9	0.8
Isofiloclado *	Isophyllocladene *	1956	t	0.1	t
3' Cryptomeria	3' Cryptomeria	1977	t	t	0.1
Filoclado *	Phyllocladene	2006	19.1	12.5	12.2
Caureno	Kaurene	2044	1.0	1.0	1.3
Abietadieno	Abietadiene	2060	t	0.2	0.1
NI 4	UI 4 (Nezukol *)	2176	1.6	1.6	1.3
Phyllocladanol *	Phyllocladanol *	2200	t	t	t
<b>% Identificação</b>	<b>% identification</b>		93.4	92.8	95.4
<b>Componentes agrupados</b>	<b>Grouped components</b>				
Hidrocarbonetos monoterpénicos	Monoterpene hydrocarbons		55.1	60.6	63.4
Monoterpenos oxigenados	Oxygen-containing monoterpenes		4.3	5.0	5.1
Hidrocarbonetos sesquiterpénicos	Sesquiterpene hydrocarbons		2.6	2.9	2.5
Sesquiterpenos oxigenados	Oxygen-containing sesquiterpenes		9.1	8.6	8.8
Hidrocarbonetos diterpénicos	Diterpene hydrocarbons		22.3	15.7	15.6
Diterpenos oxigenados	Oxygen-containing diterpenes		t	t	t
Fenilpropanóides	Phenylpropanoids		t	t	t
Outros	Others		t	t	t

IR – Índices de retenção calculados relativamente a uma série de *n*-alcanos C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub> numa coluna DB-1, \* Identificação baseada apenas no espectro de massa, NI – Compostos não identificados, t – em Português, v: vestigial (<0.05%).

RI - Retention index calculated relative to C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub> *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 $^{13}\text{C}$ ( $^{13}\text{C}$ 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  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  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:** Cumeeiras, Sete Cidades, São Miguel, Açores, (4A); Santo António, Nordeste, São Miguel, Açores (5A); Achada, Nordeste, São Miguel, Açores (6A); Portugal.

**Tipo de mata:** Cultivo

**Ano / mês de recolha:** 2019 / 02

**Cota:** 4, 5 e 6

**Tipo de solo:** Andossolo (A)

**Parte da planta:** parte aérea – ramadas, bicadas e estróbilos masculinos (RB+E)

**Método de extração:** Destilação por arrastamento de vapor

**Amostra:** 3 Óleos essenciais (OE); 4A, 5A e 6A

**Tabela 1.** Código das amostras referentes a fevereiro de 2019 e condições de extração dos OEs de *C. japonica*.

Código (ano; mês; cota; tipo de solo; nº da amostra)	Processamento da planta (Estado da planta)	Tipo de Mata	Tempo de destilação (h:min)	Rendimento (%, v/p)
19024A	Amostra não estilhada; RB+E (Floral)	Cultivo	2:00	0,19
19026A	Amostra não estilhada; RB+E (Floral)	Cultivo	2:00	0,24
19025A	Amostra não estilhada; RB+E (Floral)	Cultivo	1:30	0,08

Em simultâneo com as análises de GC e GC-MS dos OEs procedeu-se à análise por  $^{13}\text{C}$  RMN das 3 amostras de OEs de *C. japonica*, representativas do mês de fevereiro de 2019 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 três OEs da Ilha de São Miguel, 4A, 5A e 6A.

O perfil químico de  $^{13}\text{C}$  RMN do OE 19024A resultante de amostras de ramadas e bicadas não estilhadas misturadas com estróbilos masculinos, da mesma cota e do mesmo local, comparativamente ao OE do mês anterior, 18014A, é semelhante. Deteta-se que, no OE do mês de fevereiro, 19024A, diminuiu ligeiramente a quantidade de sabineno, aumentando  $\alpha$ -pineno e acetato de bornilo, com vestígios de *ent*-caureno, não existindo variação de filocladeno. Na amostra 4A deste mês identificaram-se todos os outros compostos já existentes nos OEs de Criptoméria (Anexo, Figura 1).

O perfil químico de  $^{13}\text{C}$  RMN do OE 19026A das ramas e bicadas não estilhadas misturadas com estróbilos masculinos, de mesma cota e do mesmo local (Achada, São Miguel), referente ao mês de fevereiro é

semelhante ao OE do mês anterior, 18016A1. No OE deste mês observa-se que é maioritariamente constituído por filocladeno, e sabineno em percentagens semelhantes com vestígios de *ent*-caureno. No que respeita aos outros constituintes usuais deste tipo de OE não ocorre variação significativa, como se pode ver no Anexo, Figura 2.

O OE **19025A** oriundo de amostras de ramas e bicadas não estilhadas misturadas com estróbilos masculinos de Santo António, Nordeste, São Miguel, tem um perfil químico muito semelhante a todos os OEs já analisados. O maior constituinte químico deste OE é o sabineno, seguido de  $\alpha$ -pineno e filocladeno, com baixas percentagens de mirceno, limoneno, elemol, acetato de bornilo, terpinen-4-ol e vestígios de  $\alpha$  e  $\gamma$ -terpineno, *ent*-caureno, cadinol e p-cimeno (Anexo, Figura 3).

A amostra de OE **19025A** tem um perfil químico muito semelhante à amostra de OE18105A também da ilha de São Miguel.

OE\_19\_02\_4A  
Óleo da criptomeria amostra OE\_19\_02\_4A realizada a 04/03/19  
C13APT CDCB {C:\Bruker\TOPSPIN} cm 3  
2 2

OE\_19\_01\_4A  
OE\_19\_01\_4A realizada a 01/02/19  
C13APT CDCB {C:\Bruker\TOPSPIN} cm 17  
1 1

f1 (ppm)

Page 7 of 15



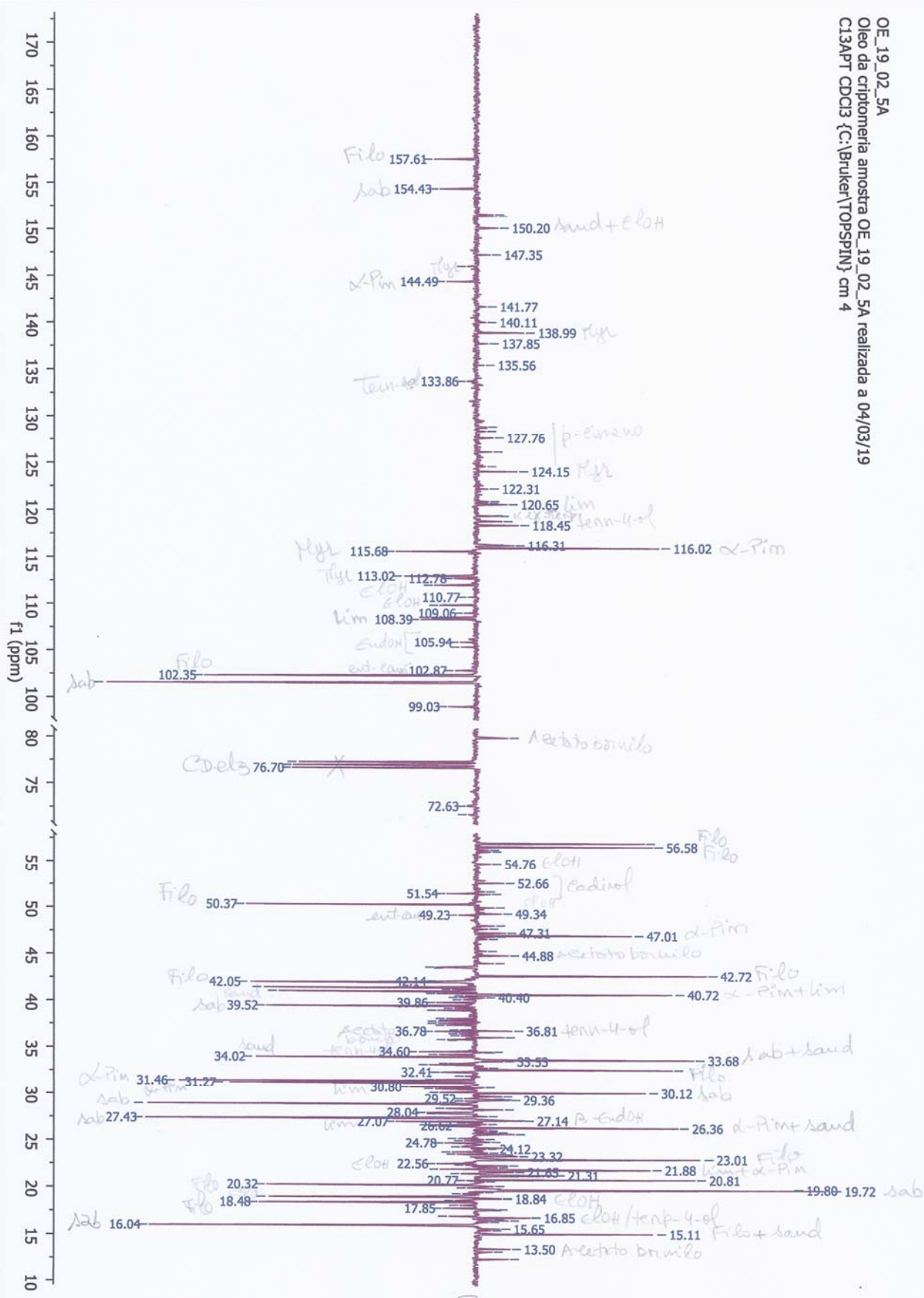


Figura 3- Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (APT) do OE de **19025A**, em  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  10 –170 ppm). Aparelho de RMN de 400 MHz. Identificação dos compostos: **α-Pin**-  $\alpha$ -Pineno; **Sab** – Sabineno; **Lim** – Limoneno; **Myr** – Mirceno; **α-** e **γ-Terp**- Terpineno; **Tern-4-ol**- Terpinen-4-ol; **Cad**- Cadinol; **ElOH**- Elemol; **Filo**- Filocladeno; **ent-Caur**- ent-Caureno; **Sand**- Sandaracopamaradieno; Acetato de bornilo; **Eud**- Eudesmol.

**Agradecimentos:** ao CQB no âmbito do projeto UID/MULTI/0062/2013 financiado pela FCT/MCTES e ao projeto SAI-AZOR/2018/392.

## Analysis by $^{13}\text{C}$ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ( $^{13}\text{C}$ 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  $^{13}\text{C}$  Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ( $^{13}\text{C}$  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:** Cumeeiras, Sete Cidades, São Miguel, Azores (**4A**); Santo António, Northeast, São Miguel, Azores (**5A**); Achada, Northeast, São Miguel, Azores (**6A**); Portugal.

**Type of forest:** Cultivar

**Production Year / production month:** 2018 / 02

**Quota:** 4, 5 and 6

**Type of soils:** Andosols (A)

**Part of plant:** Aerial parts – Strobiles and branches from landscaping (RB+E)

**Extraction procedure:** Steam-distillation

**Sample:** 3 Essential Oils (EOs); **4A**, **5A** and **6A**

**Table 1.** Sample codes and extraction conditions of *C. japonica* EOs collected in February 2019.

Code (Year; month; quota; soil type; sample number)	Plant processing (Plant state)	Type of forest	Distillation time (h:min)	Yield (%, v/w)
19024A	Uncut RB+E (Floral)	Cultivar	2:00	0.19
19026A	Uncut RB+E (Floral)	Cultivar	2:00	0.24
19025A	Uncut RB+E (Floral)	Cultivar	1:30	0.08

Three samples of *C. japonica* EOs, representative of February 2019 provided by Azorina S.A., were analyzed by the  $^{13}\text{C}$  NMR technique simultaneously with the GC and GC-MS analyzes. Thus, following the same procedure used for the other samples from previous months, a comparative analysis of the chemical constituents of the three EOs, **4A**, **5A**, and **6A** from São Miguel was progressed.

The  $^{13}\text{C}$  RMN chemical profiles from February EOs **19024A**, from uncut strobiles and branches from landscaping of the same quote and region in comparison with January EO, **18014A**, are similar. The EO **19024A** contains a slightly decrease of sabinene and *ent*-kaurene, while  $\alpha$ -pinene and bornyl acetate slightly increased. As in the previous month, no variation of phyllocladene was observed and low percentages of the usual constituents of *Cryptomeria* oils were also detected (Annex, Figure 1).

The  $^{13}\text{C}$  RMN chemical profile of February EO **19026A**, from uncut strobiles and branches from landscaping of the same quote and region (Achada, São Miguel), is similar with OE **18016A1**. In the February EO, both phyllocladene and sabinene are in high percentages while a trace amount of *ent*-kaurene is detected. In the remaining constituents of the OE18026A there is no significant variation as can be seen in Annex, Figure 2.

The EO **19025A** from uncut strobiles and branches from landscaping of the Santo António, Northeast, São Miguel is comparable with all the EOs from São Miguel island yet analysed. Sabinene is the main constituent followed of the  $\alpha$ -pinene and phyllocladene, with lower amounts of myrcene, limonene, elemol, bornyl acetate, and terpinen-4-ol. Traces of  $\alpha$  e  $\gamma$ -terpinene, *ent*-kaurene, cadinol and *p*-cymene were also detected (Annex, Figure 3).

The composition of EO **19025A** is very comparable with the **EO18105A** yet analysed.

Figures 1, 2 and 3 were illustrated in pages 7, 8 and 9.

**Acknowledgments:** Thanks are due to CQB, UID/MULTI/0062/2013 project funding by FCT/MCTES and to project SAI-AZOR/2018/392.



GOVERNO  
DOS AÇORES



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Europeu de  
Desenvolvimento Regional