

THÀNH PHẦN HÓA HỌC TINH DẦU LOÀI HOÀNG MỘC SAI (*Zanthoxylum laetum* Drake) Ở NGHỆ AN

Hoàng Thanh Sơn^{1*}, Hoàng Danh Trung², Trần Minh Hợp³, Đỗ Ngọc Đài⁴

¹Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam

²Khoa Sinh học, Đại học Vinh

³Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

⁴Khoa Nông Lâm Ngư, Đại học Kinh tế Nghệ An

TÓM TẮT

Mẫu lá, cành, quả loài Hoàng mộc sai (*Zanthoxylum laetum*) được thu ở Vườn Quốc gia (VQG) Pù Mát vào tháng 5 năm 2013. Hàm lượng tinh dầu đạt các giá trị 0,5%; 0,4% và 1,0% tương ứng trong lá, vỏ và quả. Tinh dầu có màu vàng, nhẹ hơn nước, được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí (GC) và sắc ký khí/khối phổ (GC/MS). 32 hợp chất được xác định từ lá chiếm 95,9% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là limonen (31,2%), sabinen (21,5%), β - pinen (9,0%) và α - pinen (7,9%). Ở cành đã xác định được 22 hợp chất chiếm 95,0% tổng lượng tinh dầu. Sabinen (52,9%), α - pinen (12,2%), germacrene D (4,9%) và limonen (3,7%) là các hợp chất chính. Từ tinh dầu quả đã xác định được 43 hợp chất chiếm 95,3% tổng lượng tinh dầu. Các hợp chất chính là geranyl acetat (30,4%), limonen (13,3%), sabinen (11,6%) và geraniol (8,3%). Đây là loài lần đầu tiên được nghiên cứu về tinh dầu.

Chemical composition of essential oil of the *Zanthoxylum laetum* in Nghe An province

The samples leaf, bark and fruit of *Zanthoxylum laetum* was collected from Pu Mat National Park in May 2013 was isolated by steam distillation to give oil yield 0.5%, 0.4 and 1.0%, respectively and analyzed by Capillary GC and GC/MS. Thirty two components have been identified accounting more than 95.9% of the oil from leaf. The major constituents of this oil appeared to be limonene (31.2%), sabinene (21.5%), β - pinene (9.0%) and α - pinene (7.9%). Twenty two components were identified in stems, which presented about 95.0% of the total composition of the oil. The major constituents of the essential oil were sabinene (52.9%), α - pinene (12.2%), germacrene D (4.9%) and limonene (3.7%). In the essential oil of the fruits identified forty three components which presented about 95.3% of the total. Geranyl acetate (30.4%), limonene (13.3%), sabinene (11.6%) and geraniol (8.3%) are major components of fruit.

Từ khóa: Hoàng mộc sai,
Pù Mát, tinh dầu, Vườn
quốc gia

Keywords: *Zanthoxylum laetum*, essential oil,
National Park, Pu Mat.

I. MỞ ĐẦU

Chi *Zanthoxylum* L. có khoảng 200 loài phân bố chủ yếu ở các nước nhiệt đới và cận nhiệt đới (Trần Kim Liên, 2003). Ở Việt Nam có 13 loài (Trần Kim Liên, 2003; Phạm Hoàng Hộ, 2000). Hoàng mộc nhiều gai (*Zanthoxylum myriacanthum*) phân bố ở Cao Bằng, Lào Cai, Phú Thọ, Hà Nội, Nghệ An, Hà Tĩnh, Lâm Đồng, Đồng Nai. Còn có ở Ấn Độ, Trung Quốc (Trần Kim Liên, 2003; Phạm Hoàng Hộ, 2000). Trong y học dân tộc loài Hoàng mộc nhiều gai cho hạt làm gia vị, rễ và lá dùng trị phong thấp, gãy xương, mụn nhọt, bóng lứa, trị rắn cắn (Dược điển Việt Nam, 1997). Cho đến nay, đã có một số công trình nghiên cứu về tinh dầu về chi *Zanthoxylum* ở Việt Nam (Dung NX *et al.*, 1992; Do Ngọc Dai *et al.*, 2012; Luong NX *et al.*, 2003). Tuy nhiên, đối với loài này được Phan Tổng Sơn và đồng tác giả (1999) công bố ở quả với các thành phần chủ yếu là linalol (18,8%), undecan 2 - on (17,0%) và 1,8 cineol (15,7%) (Weyerstahl P *et al.*, 1999). Bài báo này, chúng tôi bước đầu công bố về thành phần hóa học tinh dầu loài Hoàng mộc sai (*Zanthoxylum laetum*) phân bố ở Nghệ An.

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Lá, thân, quả của loài Hoàng mộc sai (*Zanthoxylum laetum*) được thu hái ở Pù Mát, Nghệ An vào tháng 5 năm 2013. Tiêu bản của loài này được lưu trữ ở Bộ môn Thực vật, Khoa Sinh học, Trường Đại học Vinh.

Lá, thân, quả tươi (0,5kg) được cắt nhỏ và chưng cất bằng phương pháp lôi cuốn hơi nước, trong thời gian 3 giờ ở áp suất thường theo tiêu chuẩn Dược điển Việt Nam II (Luong NX *et al.*, 2003).

Hoà tan 1,5mg tinh dầu đã được làm khô bằng Na_2SO_4 trong 1ml hexan tinh khiết loại dùng cho sắc ký và phân tích phổ.

Sắc ký khí (GC): Được thực hiện trên máy Agilent Technologies HP 6890N Plus gắn vào detector FID của hãng Agilent Technologies, Mỹ. Cột sắc ký HP - 5MS với chiều dài 30mm, đường kính trong (ID) = 0,2mm, lớp phim mỏng 0,25 μm đã được sử dụng. Khí mang H_2 . Nhiệt độ buồng bơm mẫu (Kỹ thuật chương trình nhiệt độ - PTV) 250°C. Nhiệt độ Detector 260°C. Chương trình nhiệt độ buồng điều nhiệt: 60°C (2 min), tăng 4°C/min cho đến 220°C, dừng ở nhiệt độ này trong 10 min.

Sắc ký khí - khối phổ (GC/MS): Sắc ký khí - khối phổ (GC/MS): việc phân tích định tính được thực hiện trên hệ thống thiết bị sắc ký khí và phổ ký liên hợp GC/MS của hãng Agilent Technologies HP 6890N. Agilent Technologies HP 6890N ghép nối với Mass Selective Detector Agilent HP 5973 MSD. Cột HP - 5MS có kích thước 0,25 μm $\times$ 30m $\times$ 0,25mm và HP1 có kích thước 0,25 μm $\times$ 30m $\times$ 0,32mm. Chương trình nhiệt độ với điều kiện 60°C/2 phút; tăng nhiệt độ 4°C/1 phút cho đến 220°C, sau đó lại tăng nhiệt độ 20°/phút cho đến 260°C; với He làm khí mang. Việc xác nhận các cấu tử được thực hiện bằng cách so sánh các dữ kiện phổ MS của chúng với phổ chuẩn đã được công bố có trong thư viện Willey/Chemstation HP (R. P. Adams, 2003; D. Joulain and W. A. Koenig, 1998; E. Stenhagen *et al.*, 1974; A. Swigar and R.M. Siverstein, 1981).

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

Hàm lượng tinh dầu từ lá, vỏ và quả loài Hoàng mộc sai (*Zanthoxylum laetum*) với các giá trị tương ứng là 0,5%, 0,4% và 1,0% theo nguyên liệu tươi. Tinh dầu có màu vàng, nhẹ hơn nước và được phân tích bằng Sắc ký khí (GC) và sắc ký khí/khối phổ (GC/MS).

Trong lá đã xác định được 32 hợp chất chiếm 95,9% tổng lượng tinh dầu. Limonen (31,2), sabinen (21,5%), β - pinen (9,0%) và α - pinen

(7.9%) là các thành phần chính của tinh dầu. β - myrcen (5.6%), germacren D (4.0%), α humulen (1.3%), α - cadinol (1.3%), camphen (1.2%), β - caryophyllen (1.2%), (E) - β - ocimen (1.1%), bicyclogermacren (1.1%), shyobunol (1.0%) là các hợp chất nhỏ hơn.

Ở cành đã xác định được 22 hợp chất chiếm 95,0% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là sabinen (52,9%), α - pinen (12,2%), germacren D (4,9%) và limonen (3,7%). Ngoài ra, các hợp chất khác nhỏ hơn là alloocimen (2,7%), α - cadinol (2,5%), γ terpinen (2,3%), γ - clemen (2,0%), β - myrcen

(1,8%). α - terpinolen (1,5%), α terpinen (1,2%). α - amorphen (1,1%). Các hợp chất khác chiếm từ 0,1 - 0,9%.

Từ tinh dầu quả đã xác định được 43 hợp chất chiếm 95,3% tổng lượng tinh dầu. Các hợp chất chính là geranyl acetat (30,4%), limonen (13,3%), sabinen (11,6%) và geraniol (8,3%). α - pinen (5,4%), germacren D (3,2%), β - myrcen (3,1%), (E) - 4,8 - dimethyl - 1,3,7 - nonatrien (1,9%), terpinen - 4 - ol (1,8%), α - cadinol (1,7%), nerol (1,6%), γ terpinen (1,7%), (E) - β - ocimen (1,2%) và α - terpinen (1,0%) là các hợp chất nhỏ hơn (bảng 1).

Bảng 1. Thành phần hoá học của tinh dầu loài Hoàng mộc sai (*Zanthoxylum laetum*)

TT	Hợp chất	RI	Lá	Cành	Quả
1	α - thujen	930	0,2	0,3	0,2
2	α - pinen	939	7,9	12,2	5,4
3	Camphen	953	1,2	0,8	0,3
4	Sabinen	976	21,5	52,9	11,6
5	β - pinen	980	9,0	-	-
6	β - myrcen	990	5,6	1,8	3,1
7	α - phellandren	1006	-	-	0,1
8	α - terpinen	1017	0,5	1,2	1,0
9	Limonene	1032	31,2	3,7	13,3
10	(E) - β - ocimen	1052	1,1	0,7	1,2
11	γ - terpinen	1061	0,8	2,3	1,7
12	Cis sabinen hydrat	1071	-	-	0,2
13	α - terpinolen	1090	0,4	1,5	0,6
14	Linalool	1100	0,4	-	1,9
15	(E) - 4,8 - dimethyl - 1,3,7 - nonatrien	1110	0,4	-	-
16	p - menth - 2 - en - 1 - ol	1117	-	-	0,1
17	Alloocimen	1144	-	-	0,1
18	Terpinen - 4 - ol	1177	0,5	2,7	1,8
19	α - terpineol	1189	-	-	0,2
20	Methyl sacicylat	1197	0,3	-	0,1
21	Nerol	1222	-	-	1,6
22	Fenchyl acetat	1228	-	-	0,1
23	E - citral	1250	-	-	0,2
24	Geraniol	1253	-	-	8,3
25	Geranyl format	1298	-	-	0,1
26	z - citral	1318	-	-	0,2
27	Bicycloelemen	1327	-	-	0,4
28	Eugenol	1359	-	-	0,3

TT	Hợp chất	RI	Lá	Cành	Quả
29	Neryl axetat	1362	-	-	0,2
30	Geranyl axetat	1381	0,5	-	30,4
31	β - elemen	1391	0,4	-	-
32	α - gurjunen	1412	0,4	-	-
33	β - caryophyllen	1419	1,2	-	-
34	γ - elemen	1437	0,7	2,0	0,6
35	α - humulen	1454	1,3	0,6	0,4
36	germacren D	1485	4,0	4,9	3,2
37	α - amorphen	1485	0,2	1,1	0,2
38	Zingiberen	1494	0,2	-	-
39	cadina - 1,4 - dien	1496	-	-	0,1
40	Bicyclogermacren	1500	1,1	0,9	0,5
41	α - muurolen	1500	-	-	0,1
42	Phenol, 2,6 - bis(1,1 - dimethylethyl) - 4 - methyl -	1513	0,4	-	0,4
43	Tetradecamethyl - cycloheptasiloxan	1518	0,5	-	-
44	Endo - 1 - bourbonanol	1520	0,7	0,5	0,2
45	δ - cadinen	1525	-	-	0,8
46	γ - cadinen	1541	-	-	0,4
47	Elemol	1550	0,2	-	0,4
48	(E) - nerolidol	1563	0,8	0,4	0,5
49	Alloaromadendren	1639	-	0,8	-
50	α - cadinol	1654	1,3	2,5	1,7
51	Farnesol	1718	-	-	0,2
52	Shyobunol	1721	1,0	0,6	-
53	Farnesyl axetat	1726	-	-	0,2
54	Dibutyl phthalate	1957	-	0,6	0,7
55	Tổng		95,9	95,0	95,3

Ghi chú: RI. Retention Index on HP - 5MS capillary column.

Kết quả nghiên cứu (bảng 1) cho thấy, ở các bộ phận khác nhau của loài Hoàng mộc sai (*Zanthoxylum laetum*) có sự khác biệt nhau đáng kể. Ở lá được đặc trưng bởi limonen (31,2%), ở cành và quả thì rất thấp (3,1% và 13,3%); còn sabinen ở cành cao nhất với 52,9% trong khi ở lá là 21,6 còn quả là 11,5%; ngoài ra geranyl acetat ở lá khá cao chiếm 30,2% trong khi ở cành chưa thấy và ở lá rất thấp chỉ 0,5%. Như vậy, ngay cùng 1 loài, ở các bộ phận khác nhau của cây cũng có sự khác biệt nhau đáng kể giữa các thành phần chính. Các hợp chất chung của 3 mẫu tinh dầu

là limonen (31,2%; 3,7% và 13,3%), sabinen (21,5%; 52,9% và 11,6%), α - pinen (7,9%; 12,2% và 5,4%). Đây là lần đầu tiên phân tích về thành phần hóa học tinh dầu của loài này.

IV. KẾT LUẬN

Nghiên cứu thành phần hóa học tinh dầu loài mẫu lá, cành, quả được thu ở Vườn Quốc gia (VQG) Pù Mát vào tháng 5 năm 2013. Hàm lượng tinh dầu loài Hoàng mộc sai (*Zanthoxylum laetum*) đạt các giá trị tương ứng là 0,5%, 0,4% và 1,0% trong lá, vỏ và quả. Tinh dầu có màu vàng, nhẹ hơn nước, được phân tích bằng phương pháp sắc ký khi

(GC) và sắc ký khí/khối phổ (GC/MS). Thành phần chính của tinh dầu lá là limonen (31,2%), sabinen (21,5%), β - pinen (9,0%) và α - pinen (7,9%). Sabinen (52,9%), α - pinen (12,2%), germacren D (4,9%) và limonen (3,7%) là các hợp chất chính ở cành. Các hợp chất chính từ quả là geranyl acetat (30,4%), limonen

(13,3%), sabinen (11,6%) và geraniol (8,3%). Thành phần chung của 3 mẫu tinh dầu lá limonen (31,2%; 3,7% và 13,3%), sabinen (21,5%; 52,9% và 11,6%), α - pinen (7,9%; 12,2% và 5,4%). Đây là lần đầu tiên phân tích về thành phần hóa học tinh dầu của loài này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Thị Kim Liên, 2003. Danh lục các loài thực vật Việt Nam, Tập II, Nxb. Nông nghiệp, Hà Nội. tr. 984 - 986.
2. Phạm Hoàng Hộ, 2000. Cây cỏ Việt Nam. Quyển 2, Nxb. Trẻ. TP HCM. tr. 951.
3. Võ Văn Chi, 1997. Từ điển cây thuốc Việt Nam, Nxb. Y học, Hà Nội.
4. Dược điển Việt Nam, 1997. Nxb. Y học, Hà Nội.
5. Dung NX, Nga TH, Leclercq PA, 1992. Essential oil from the seed of *Zanthoxylum nitidum* DC., Journal of Pharmacy Vietnam.4(1): 21 - 24.
6. Do Ngọc Đài, Ngo Xuan Luong, Tran Dinh Thang, Leopold Jirovetz, Martina Hoferl and Erich Schmidt, 2012. Chemical composition of the essential oil of *Zanthoxylum avicennae* (Lam.) DC. leaves (Rutaceae) from Vietnam, Journal of Essential Oil Bearing Plants, 15(1): 7 - 11.
7. R. P. Adams, 2001. Identification of essential oil components by gas chromatography/ quadrupole mass spectrometry. Allured Publishing Corp. Carol Stream, IL.
8. D. Joullain and W. A. Koenig, 1998. The Atlas of spectral data of sesquiterpene hydrocarbons, E. B. Verlag, Hamburg.
9. Luong NX, Hac LV, Thang TD, Tung LV, Nguyen ND, 2003. Essential oil of the leaves of *Zanthoxylum nitidum* DC. In: Proceeding, The Tenth Asian Chemical Congress, Hanoi, Vietnam: 143.
10. E. Stenhagen, S. Abrahamsson and F. W. McLafferty, 1974. Registry of Mass Spectral Data, Wiley, New York.
11. Swigar and R.M. Siverstein, 1981. Monoterpenes, Aldrich, Milwaukee.
12. Weyerstahl P, Marschall H, Splittergerber U, Son PT, Giang PM, Kaul VK, 1999. Constituents of the essential oil from the fruits of *Zanthoxylum rhetsoides* Drake from Vietnam and from the aerial parts of *Zanthoxylum alatum* Roxb. from India. Flavour and Fragrance Journal, 14(4): 225 - 229

Người thẩm định: GS.TS. Hà Chu Chừ