

## THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA TINH DẦU TỪ LÁ CÂY MĂNG CẦU XIÊM (*ANNONA MURICATA* L.) Ở NGHỆ AN

ĐỖ NGỌC ĐÀI, TRẦN ĐÌNH THẮNG

*Trường Đại học Vinh*

**NGUYỄN XUÂN DŨNG**

*Trường đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội*

Chi Na (*Annona*) là một chi lớn trong họ Na (Annonaceae), có khoảng 125 loài phân bố nhiều ở rừng mưa nhiệt đới thuộc các vùng châu Mỹ, châu Phi. Ở nước ta, chi Na (*Annona*) có 4 loài, trong đó 3 loài là cây trồng [2]. Măng cầu xiêm còn gọi là na xiêm (*Annona muricata* L.) có nguồn gốc châu Mỹ và đã được nhập sang trồng các nước nhiệt đới khác, quả chín ăn ngon (ăn tươi hoặc nghiền pha thành “kem sinh tố”), chữa kiết lỵ, lá dùng làm gia vị và chữa sốt rét, chữa ho; hạt để nhuộm cá, làm thuốc trừ sâu [1, 2].

Những năm gần đây, nhiều nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu các acetogenin trong họ Na (Annonaceae), do các hợp chất này có nhiều hoạt tính quan trọng như chống ung thư, sốt rét, kháng khuẩn và chống suy giảm miễn dịch. Các acetogenin có trong cây măng cầu xiêm (*Annona muricata* L.) bao gồm: annocatalin, annohexocin, annomonicin, annomontacin, annomuricatin A & B, annomuricin A-E, annomutacin, annonacin, annonacinon, annopentocin A-C, cis-annonacin, cis-corossolon, cohibin A-D, corepoxylon, coronin, corossolin, corossolon, donhexocin, epomuricenin A & B, gigantetrocin, gigantetrocin A & B, gigantetrocinon, gigantetronenin, goniiothalamycin, iso-annonacin, javoricin, montanacin, montecristin, muracin A-G, muricapentocin, muricatalicin, muricatalin, muricatenol, muricatetrocin A & B muricatin D, muricatocin A-C, muricin H, muricin I, muricoreacin, murihexocin 3, murihexocin A-C, murihexol, murisolin, robustocin, rolliniastatin 1 & 2, saba-delin, solamin, uvariamicin I & IV, xylomaticin [3].

Cho đến nay đã có một số tài liệu nghiên cứu về thành phần hóa học của tinh dầu cây măng cầu xiêm (*Annona muricata* L.). Thành phần hóa học của tinh dầu lá măng cầu xiêm ở Bonoua, Cote d'Ivoire được nghiên cứu bởi Pelissier Y. và cộng sự [4], với thành phần chính là  $\beta$ -caryophyllen (31,4%). Boyom F. F. và cộng sự [5] đã công bố thành phần chính của tinh dầu măng cầu xiêm ở Camerun: trong lá  $\beta$ -caryophyllen (40,0%), trong hạt là  $\beta$ -phellandren (25,0%), sau đó Jirovet Z. L. và cộng sự [6] lại xác định thành phần chính của tinh dầu quả tươi ở nước này là methyl 2-hexenoat (23,9%), ethyl 2-hexenoat (8,6%), methyl 2-octenoat (5,4%) và methyl 2-butenoat (2,4%). Pinno J. A. và cộng sự [7] cũng đã công bố thành phần chính của tinh dầu quả ở Cu Ba là methyl 3-phenyl-2-propenoat, axit hexadecanoic, methyl (E)-2-hexenoat và methyl 2-hydroxy-4-methyl valerat ở Cu Ba. Gần đây, Chalchat J. C. và cộng sự [8] đã công bố tinh dầu của thịt quả tươi ở Benin với thành phần chính  $\beta$ -caryophyllen (13,6%),  $\delta$ -cadinen (9,1%), epi- $\alpha$ -cadinol (8,4%),  $\alpha$ -cadinol (8,3%).

Tuy vậy, việc nghiên cứu thành phần hóa học của tinh dầu trong cây này ở nước ta chưa được đề cập tới. Trong chương trình nghiên cứu một cách hệ thống của chúng tôi về mặt hoá học nhằm phục vụ cho việc tìm kiếm các loại tinh dầu và các hoạt chất mới góp phần cho công tác điều tra cơ bản nguồn tài nguyên thiên nhiên phong phú của vùng Bắc Trường Sơn, định hướng cho việc sử dụng nguồn tài nguyên này, thành phần hoá học của cây măng cầu xiêm (*Annona muricata* L.) là đối tượng nghiên cứu đầu tiên của chúng tôi về chi này.

## I. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Lá của cây măng cầu xiêm (*Annona muricata* L.) được thu hái lá của cây ở thành phố Vinh, Nghệ An vào tháng 5 năm 2006. Tiêu bản của loài này đã được Vũ Xuân Phương (viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam) giám định và lưu trữ ở trường đại học Vinh.

Lá tươi (2 kg) được cắt nhỏ và chưng cất bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước trong thời gian 3 giờ ở áp suất thường theo tiêu chuẩn Dược điển Việt Nam [9]. Hàm lượng tinh dầu lá tính theo nguyên liệu tươi là 0,1%. Hoà tan 1,5 mg tinh dầu đã được làm khô bằng natri sunfat khan trong 1 ml metanol tinh khiết sắc ký hoặc loại dùng cho 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 30 m, đường kính trong (ID) = 0,25 mm, lớp phim mỏng 0,25 µm đã được sử dụng. Điều kiện phân tích như công bố trong các bài báo trước đây của chúng tôi [6]. Khí mang H<sub>2</sub>. 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 phút), tăng 4°C/phút cho đến 220°C, dừng ở nhiệt độ này trong 10 phút.

**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/HP 5973 MSD được lắp với cột tách mao quản và vận hành sắc ký

như ở trên 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. Trong một số trường hợp được kiểm tra bằng các chất trong tinh dầu đã biết hoặc chất chuẩn [9-13].

## II. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

### 1. Mô tả và phân bố của cây măng cầu xiêm

Cây gỗ, cao 4-7 m. Cành non không có lông. Lá đơn mọc cách, dạng mác hình trứng ngược, trung bình cỡ 12-13 × 5 cm; nhẵn; cuống lá dài 1 cm. Hoa phân lớn mọc đơn độc. Lá đài hình tam giác. Cánh hoa ngoài rộng hình bầu dục với gốc rộng và hơi hình tim, dài 22-27 mm, rộng 20-25 mm, cả hai mặt đều có lông; cánh hoa trong trường nhỏ, nhưng đôi khi khá lớn hoặc ngược lại, thiếu hẳn. Nhị dài 3-4 mm, chỉ nhị bằng bao phấn; mào trung đới cụt dần. Quả gần hình cầu hoặc hình trứng, đôi khi hình thuôn với vỏ ngoài có gai. Đây là cây ăn quả được trồng ở các nước vùng Nam Á, Đông Nam Á, Trung và Nam Mỹ. Cây ra hoa quả tháng 4-7. Ở châu Á, măng cầu xiêm có nhiều nhất Philippin. Ở Việt Nam, măng cầu xiêm được trồng nhiều ở các tỉnh phía Nam.

### 2. Thành phần hóa học của tinh dầu lá cây măng cầu xiêm

Hàm lượng tinh dầu từ lá cây măng cầu xiêm (*Annona muricata* L.) là 0,1% theo nguyên liệu tươi. Tinh dầu là chất lỏng có mùi thơm đặc biệt.

Bảng

Thành phần hoá học của tinh dầu lá cây măng cầu xiêm (*Annona muricata* L.) ở Việt Nam

STT	Hợp chất	KI	%FID
1.	α-thujen	931	0,1
2.	<b>α-pinen</b>	939	<b>7,7</b>
3.	camphen	953	vết
4.	<b>β-pinen</b>	980	<b>27,6</b>
5.	myrcen	990	3,3
6.	Δ <sup>2</sup> -caren	1002	0,1
7.	α-phellandren	1006	0,3
8.	Δ <sup>3</sup> -caren	1011	0,2
9.	α-terpinen	1017	0,2

10.	limonen	1032	4,8
11.	(Z)- $\beta$ -ocimen	1042	1,2
12.	$\gamma$ -terpinen	1061	0,2
13.	terpinolen	1090	2,3
14.	linalool	1100	vết
15.	1,3,8-p-menthatrien	1110	vết
16.	alloocimen	1128	0,1
17.	isobutyl hexanoat	1135	vết
18.	pinocarvon	1165	vết
19.	nonanol	1169	0,1
20.	terpinene-4-ol	1179	vết
21.	cis-3-hexenyl isobutyrat	1208	vết
22.	myrtenal	1209	vết
23.	(Z)-3-hexenyl-2-methylbutanoat	1231	vết
24.	(E)-2-hexenyl-2-methylbutanoat	1238	vết
25.	safrol	1287	vết
26.	bicycloelemen	1327	1,4
27.	3-oxo-p-menth-1-en-7-al	1333	2,9
28.	$\alpha$ -cubeben	1351	0,2
29.	cyclosativen	1371	0,2
30.	$\alpha$ -copaen	1378	1,8
31.	$\beta$ -bourbonen	1385	3,0
32.	$\beta$ -elemen	1391	2,8
33.	$\beta$ -caryophyllen	1419	0,8
34.	aromadendren	1441	0,2
35.	$\alpha$ -humulen	1454	0,3
36.	<b>germacren D</b>	1480	<b>11,3</b>
37.	$\alpha$ -amorphen	1485	2,7
38.	<b>bicyclogermacren</b>	1495	<b>13,7</b>
39.	$\alpha$ -muurolen	1500	0,3
40.	calacoren	1546	3,1
41.	spathoulenol	1576	1,2
42.	viridiflorol	1593	0,1
43.	aromadendren epoxit	1623	0,2
44.	$\tau$ -muurolol	1633	0,1
45.	$\alpha$ -cadinol	1641	0,1
46.	heptadecan	1700	0,1
47.	calamenen	1702	0,1
48.	farnesol	1718	0,1
49.	mitsulfit	1741	vết
50.	benzyl benzoat	1760	vết
51.	octadecan	1800	vết
52.	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanon	1847	vết
53.	benzyl salicylat	1866	0,1
54.	axit palmitic	1983	vết
55.	(E)-3,7,11-trimethyl - 2,6,10-dodecatrien-3-ol	2055	0,1
56.	heneicosan	2100	vết
57.	phytol	2125	vết

58.	docosan	2200	vết
59.	tetracosan	2400	vết
60.	pentacosan	2500	vết

Ghi chú: vết < 0,1; KI. Kovats Index (chỉ số Kovats).

Nghiên cứu thành phần hóa học của tinh dầu lá măng cầu xiêm (*Annona muricata*) ở thành phố Vinh, Nghệ An bằng phương pháp sắc ký khí (GC) và sắc ký khí khối phổ (GC/MS), hơn 80 hợp chất được tách ra từ tinh dầu, trong đó 60 hợp chất được xác định chiếm đến 95,1% của tổng hàm lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là  $\beta$ -pinen (27,6%) và bicyclogermacren (13,7%) và germacren D (11,3%). Các cấu tử khác ít hơn là  $\alpha$ -pinen (7,7%), limonen (4,8%), myrcen (3,3%), calacoren (3,1%),  $\beta$ -bourbonen (3,0%), 3-oxo-p-menth-1-en-7-al (2,9%),  $\beta$ -elemen (2,8%),  $\alpha$ -amorphen (2,7%),  $\alpha$ -terpinolen (2,2%),  $\alpha$ -copaen (1,8%), bicycloelemen (1,4%), spathoulenol (1,2%), (Z)- $\beta$ -ocimen (1,2%) (xem bảng). Các chất còn lại phần lớn có hàm lượng từ 0,1% đến 0,9%.

### III. KẾT LUẬN

Hàm lượng tinh dầu trong lá măng cầu xiêm (*Annona muricata*) ở Việt Nam là 0,1% (theo nguyên liệu tươi).

Xác định thành phần hóa học của tinh dầu lá măng cầu xiêm (*Annona muricata*) ở Việt Nam bằng phương pháp sắc ký khí (GC) và sắc ký khí khối phổ (GC/MS), hơn 80 hợp chất được tách ra từ tinh dầu lá, trong đó 60 hợp chất được xác định chiếm đến 95,1% của tổng hàm lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là  $\beta$ -pinen (27,6%) và bicyclogermacren (13,7%) và germacren D (11,3%).

**Lời cảm ơn:** Các tác giả cảm ơn PGS. TS. Vũ Xuân Phương, viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã định danh tên thực vật. Công trình này được hỗ trợ một phần từ Chương trình nghiên cứu cơ bản trong Khoa học tự nhiên.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **Nguyễn Tiến Bản**, 2000: Thực vật chí Việt Nam - Họ Na (Annonaceae). Nxb. Khoa học và Kỹ Thuật, Hà Nội.
2. **Đỗ Huy Bích và cs.**, 2004: Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam. Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
3. **Feras Q. A, Liu X. X., McLaughlin J. L.**, 1999: J. Nat. Prod., 62(3): 504-540.
4. **Pelissier Y. et al.**, 1994: J. Essent. Oil Res., 6(4): 411-414.
5. **Boyom F. F. et al.**, 1996: Flav. Fragr. J., 11: 333-338.
6. **Jirovetz L., Buchbauer G., Ngassoum M. B.**, 1998: J. Agric. Food Chem., 46(9): 3719 - 3720.
7. **Pino J. A., Agüero J., Marbot R.**, 2001: J. Essent. Oil Res., 13(2): 140-141.
8. **Kossouh C. et al.**, 2007: J. Essent. Oil Res., 19(4): 307-311.
9. **Heller S. R., Milne G. W. A.**, 1978, 1980, 1983: EPA/NIH Mass Spectral Data Base. U. S. Government Printing Office. Washington D. C.
10. **Stenhagen E., Abrahamsson S., McLafferty F. W.**, 1974: Registry of Mass Spectral Data. Wiley. New York.
11. **Swigar A. A. and Siverstein R. M.**, 1981: Monoterpenes, Aldrich, Milwaukee.
12. **Adams R. P.**, 2001: Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectrometry. Allured Publishing Corp. Carol Stream, IL.
13. **Joulain D., Koenig W. A.**, 1998: The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons, E. B. Verlag, Hamburg.

## CHEMICAL COMPOSITION OF THE LEAF OIL OF *ANNONA MURICATA* L. FROM NGHE AN PROVINCE

DO NGOC DAI, TRAN DINH THANG, NGUYEN XUAN DUNG

### SUMMARY

The leaf oil of *Annona muricata* L. collected from Vinh city, Nghe An province, Vietnam, in May 2006 was isolated by steam distillation to give oil yield 0.1% and analyzed by Capillary GC and GC/MS. Sixty components have been identified accounting more than 95.1% of the oil respectively. The major constituents of this oil appeared to be  $\beta$ -pinene (27.6%) và bicyclogermacrene (13.7%) và germacrene D (11.3%).

Less predominant constituents included  $\alpha$ -pinene (7.7%), limonene (4.8%), myrcene (3.3%), calacorene (3.1%),  $\beta$ -bourbonene (3.0%), 3-oxo-p-menth-1-en-7-al (2.9%),  $\beta$ -elemene (2.8%),  $\alpha$ -amorphene (2.7%),  $\alpha$ -terpinolene (2.2%),  $\alpha$ -copaene (1.8%), bicycloelemene (1.4%), spathoulenol (1.2%), (Z)- $\beta$ -ocimene (1.2%). All the other components were in concentration of less than 0.1-0.9%.

*Ngày nhận bài: 13-12-2007*