

**THÀNH PHẦN HÓA HỌC TINH DẦU
CỦA LOÀI QUÝT RỪNG (*Atalantia guillauminii* Swingle) (Rutaceae)
Ở VƯỜN QUỐC GIA PÙ MÁT, NGHỆ AN**

Nguyễn Việt Hùng¹, Trần Huy Thái², Nguyễn Anh Dũng¹, Đỗ Ngọc Đài³

¹Khoa Sinh học, Trường Đại học Vinh

²Viện sinh thái và Tài nguyên sinh vật, Viện Hàn lâm KH & CN Việt Nam,
*thaiebr@yahoo.com.vn

³Khoa Nông Lâm Ngu, Trường Đại học Kinh tế Nghệ An

TÓM TẮT: Nghiên cứu lần đầu tiên xác định thành phần hóa học của tinh dầu loài Quýt rừng (*Atalantia guillauminii* Swingle), mẫu lá, cành và quả được thu ở Vườn quốc gia (VQG) Pù Mát vào tháng 4 năm 2014. Hàm lượng tinh dầu từ lá, cành và quả đạt tương ứng 0,3%; 0,2% và 0,5%. 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). Trong tinh dầu chủ yếu là các hợp chất monoteren, chiếm trên 55%, các hợp chất khác chiếm tỷ lệ thấp hơn. Có 47 hợp chất được xác định từ lá, chiếm 96,4% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là β -phellandren (33,4%), α -phellandren (10,6%) và o-cymen (5,8%). Ở cành đã xác định được 43 hợp chất, chiếm 96,7% tổng lượng tinh dầu, trong đó limonen (24,5%), sabinen (14,6%), bicyclogermacren (7,6%), bis (2-ethylhexyl) phthalat (7,6%) và β -caryophyllen (6,6%) là các hợp chất chính. Từ tinh dầu quả đã xác định được 34 hợp chất, chiếm 91,7% tổng lượng tinh dầu, trong đó các hợp chất chính là sabinen (36,4%), β -phellandren (19,5%), α -phellandren (8,0%). Các hợp chất đặc trưng cho 3 mẫu tinh dầu là sabinen (3,5; 14,6; 36,4%), α -phellandren (10,6; 5,0; 8,0%) và β -phellandren (33,4; 24,5 và 19,5%).

Từ khóa: *Atalantia guillauminii*, α -phellandren, β -phellandren, quýt rừng, Sabinen, tinh dầu, Vườn quốc gia, Pù Mát.

MỞ ĐẦU

Chi Quýt rừng (*Atalantia*) có khoảng 60 loài phân bố ở các nước nhiệt đới, cận nhiệt đới, chủ yếu ở Đông Nam Á [8]. Ở Việt Nam có 8 loài, phân bố khắp cả nước, ở rừng thứ sinh, trảng cây bụi... [5, 7]. Quýt rừng hay còn gọi là Quýt hôi, Man cau tia, tên khoa học là *Atalantia guillauminii* Swingle, tên đồng nghĩa là *Atalantia disticha* Guillaum. Loài này đặc hữu ở Việt Nam, mới thấy ở Hà Nam, Nghệ An (Pù Mát: Khe Bu), Hà Tĩnh (Vũ Quang: Hương Quang), cây cho quả ăn được. Cho đến nay, chỉ có một số công trình nghiên cứu về tinh dầu ở chi *Atalantia* của Trần Huy Thái và nnk. (2003) [11] và Phạm Thị Minh Diệp et al. (2010) [4]. Những công bố này đề cập đến tinh dầu ở lá của loài *Atalantia roxburghiana* với các thành phần chính là γ -terpinen (38,3%), p-cymen (15,7%), β -pinen (5,2%) và α -pinen (4,7%). Ba loài thuộc chi *Atalantia* phân bố ở Ấn Độ với các hợp chất chủ yếu trong lá là α -asaron (28,8%), sabinen (13,2%), eugenol methyl ether (12,7%) là các

thành phần chính của loài *A. monophylla*. Trong loài *A. racemosa* là t-cadinol (11,1%), caryophyllen oxit (9,8%), β -caryophyllen (9,2%) và loài *A. wightii* gồm β -caryophyllen (16,4%), d-limonen (12,2%), decanal (10,5%) [3]. Hiện nay, chỉ có một số công trình nghiên cứu về tinh dầu thực vật ở VQG Pù Mát [13]. Tuy nhiên, chưa có công trình nào nghiên cứu về thành phần hóa học tinh dầu của loài *Atalantia guillauminii*. Bài báo này bước đầu công bố về thành phần hóa học tinh dầu loài *A. guillauminii* phân bố ở Vườn quốc gia (VQG) Pù Mát, Nghệ An.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Lá, cành, quả của loài Quýt rừng, *Atalantia guillauminii* Swingle được thu hái ở VQG Pù Mát, Nghệ An vào tháng 4 năm 2014 với số hiệu mẫu NVH 454. Tiêu bản của loài này được lưu giữ ở Bộ môn Thực vật, Khoa Sinh học, Trường Đại học Vinh.

Tách tinh dầu

Lá, cành, quả tươi (quả bánh tẻ) mỗi loại 0,5 kg 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 [2].

Phân tích tinh dầu

Hoà tan 1,5 mg tinh dầu đã được làm khô bằng Na₂SO₄ 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 30 m, đường kính trong (ID) = 0,25 mm, lớp phim mỏng 0,25 µm. Khí mang H₂. 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 [1, 6, 9, 10].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hàm lượng tinh dầu từ lá, cành và quả loài *Atalantia guillauminii* tương ứng là 0,3%; 0,2%

và 0,5% 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 tinh dầu chủ yếu là các hợp chất monoteren, chiếm từ 55% đến 77%, các hợp chất khác chiếm tỷ lệ không đáng kể.

Ở lá đã xác định được 47 hợp chất, chiếm 96,4% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là β-phellandren (33,4%), α-phellandren (10,6%), o-cymen (5,8%). Các thành phần nhỏ hơn là α-pinen (4,6%), bis (2-ethylhexyl) phthalat (4,0%), spathoulenol (3,9%), β-caryophyllen (3,7%), sabinen (3,5%), 2-acetylcyclopentanon (3,3%), β-myrcen (3,2%) và germacren D (2,0%).

Có 43 hợp chất được xác định từ cành, chiếm 96,7% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là β-phellandren (24,5%), sabinen (14,6%), bicyclogermacren (7,6%), bis (2-ethylhexyl) phthalat (7,6%) và β-caryophyllen (6,6%). Các thành phần khác nhỏ hơn là bicycloelemen (5,6%), α-phellandren (5,0%), α-humulen (3,5%), α-pinen (3,2%), (E)-β-ocimen (2,9%) và germacren D (2,8%).

Từ tinh dầu quả đã xác định được 34 hợp chất chiếm 96,7% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là sabinen (36,4%), β-phellandren (19,5%), α-phellandren (8,0%). Các hợp chất khác chiếm từ 0,1 đến 3,5% (bảng 1). Đây là loài lần đầu tiên được nghiên cứu về tinh dầu.

Bảng 1. Thành phần hóa học tinh dầu loài Quýt rừng (*Atalantia guillauminii* Swingle)

STT	Hợp chất	RI	Lá	Cành	Quả
1	α-thujen	930	0,1	0,3	0,7
2	α-pinen	939	4,6	3,2	3,5
3	Camphen	953	0,1	0,1	-
4	Sabinen	976	3,5	14,6	36,4
5	β-myrcen	990	3,2	1,5	2,1
6	α-phellandren	1006	10,6	5,0	8,0
7	δ ³ -caren	1011	0,1	-	-
8	α-terpinen	1017	0,2	0,9	1,2
9	o-cymen	1024	5,8	-	0,9
10	β-phellandren	1028	33,4	24,5	19,5
11	(Z)-β-ocimen	1043	-	-	0,1
12	(E)-β-ocimen	1052	0,7	2,9	2,0
13	γ-terpinen	1061	-	1,4	1,9

Thành phần hóa học tinh dầu của loài quýt rừng

14	α -terpinolen	1090	0,2	0,4	0,5
15	Linalool	1100	0,3	0,1	0,3
16	(E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatrien	1110	-	0,1	-
17	Menthol	1125	0,3	-	-
18	Alloocimen	1128	-	0,1	-
19	(E,Z)-2,4,6-octatrien, 2,6-dimethyl-	1131	1,0	-	-
20	terpinen-4-ol	1177	0,1	0,2	0,5
21	Cis-sabinol	1178	0,2	-	-
22	Crypton	1186	1,3	-	1,6
23	Dodecan	1200	0,1	0,1	-
24	Pulegon	1238	0,1	-	-
25	2-methyl-3-phenyl-propanal	1244	0,2	-	-
26	2-acetylcyclopentanon	1276	3,3	-	-
27	bornyl axetat	1289	0,3	-	-
28	2-undecanon	1291	-	0,1	-
29	Bicycloelemen	1327	1,7	5,6	1,4
30	Geraniol	1328	0,5	-	-
31	α -cubeben	1351	-	0,2	-
32	α -copaen	1377	-	0,8	0,6
33	β -bourbonen	1385	0,3	-	-
34	β -cubeben	1388	1,5	-	1,3
35	β -elemen	1391	1,0	0,1	0,2
36	β -caryophyllen	1419	3,7	6,6	1,7
37	Aromadendren	1441	0,3	0,2	0,4
38	α -humulen	1454	0,9	3,5	0,5
39	Tetradecan	1457	0,2	-	-
40	γ -gurjunen	1477	-	-	0,2
41	germacren D	1485	2,0	2,8	-
42	α -amorphen	1485	0,6	-	-
43	Epibicyclosesquiphellandren	1489	1,3	-	-
44	Leden	1497	0,1	-	-
45	Zingiberen	1494	-	0,1	-
46	Bicyclogermacren	1500	-	7,6	1,9
47	Nealloocimen	1502	0,4	0,6	-
48	Epizonaren	1502	-	0,2	-
49	(E,E)- α -farnesen	1508	-	-	0,7
50	δ -cadinen	1525	0,4	0,7	0,3
51	tetradecamethyl-cycloheptasiloxan	1527	-	-	0,8
52	γ -cadinen	1541	0,2	0,2	0,3
53	Nerolidol	1563	1,4	0,4	0,3
54	Ledol	1565	-	0,2	-
55	Spathoulenol	1578	3,9	0,6	0,2
56	caryophyllen oxit	1583	0,9	0,5	0,7
57	Viridiflorol	1593	-	0,1	-
58	Guaiol	1601	-	0,1	-
59	γ -eudesmol	1628	-	0,3	-
60	Isospathulenol	1636	0,8	-	0,3
61	t-muurolol	1646	-	1,2	-
62	α -cadinol	1654	0,3	-	0,3

63	Valerenol	1655	0,1	-	0,4
64	Lepidozen	1676	-	0,7	-
65	β -maalien	1732	-	0,1	-
66	Phytol	2125	-	0,2	-
67	Docosan	2200	0,2	-	-
68	Bis (2-ethylhexyl) phthalate	2492	4,0	7,6	-
Tổng			96,4	96,7	91,7
Các hợp chất monotерpen			62,7	55,1	76,3
Các hợp chất monotерpen chứa oxy			2,9	0,7	1,3
Các hợp chất Sesquiterpen			14	29,4	9,5
Các hợp chất sesquiterpen chứa oxy			7,4	3,4	2,2
Hợp chất diterpen			-	0,2	-
Các axit béo			4,3	7,7	-
Các hợp chất khác			5,1	0,2	2,4

RI: Retention Index.

Kết quả bảng trên cho thấy, ở lá, được đặc trưng bởi hợp chất β -phellandren (33,4%), ở cành thấp hơn với (24,5%) và ở quả (19,5%). Ngược lại, sabinen được đặc trưng ở quả chiếm (36,4%) trong khi ở cành chiếm (14,6%) và lá chỉ chiếm (3,5%). Như vậy, trong các bộ phận khác nhau ở cùng một loài, các thành phần chính trong tinh dầu cũng có sự biến đổi. Các thành phần đặc trưng của tinh dầu ở loài *Atalantia guillauminii* từ các bộ phận lá, cành và quả tương ứng sabinen: 3,5; 14,6; 36,4%; α -phellandren: 10,6; 5,0; 8,0% và β -phellandren: 33,4; 24,5 và 19,5%. Đây là những dẫn liệu mới về thành phần phân hóa học tinh dầu của loài này ở Việt Nam và trên thế giới.

KẾT LUẬN

Hàm lượng tinh dầu của loài Quýt rừng, *Atalantia guillauminii* Swingle, từ mẫu lá, cành và quả được thu ở VQG Pù Mát tương ứng đạt 0,3%; 0,2% và 0,5% theo nguyên liệu tươi không khí. Bằng phương pháp sắc ký khí (GC) và sắc ký khí khối phổ (GC/MS) 47 hợp chất được xác định từ lá và thành phần chính của tinh dầu là β -phellandren (33,4%), α -phellandren (10,6%) và o-cymen (5,8%). Đã xác định được 43 hợp chất trong tinh dầu từ cành và thành phần chính của tinh dầu là các hợp chất α -phellandren (24,5%), sabinen (14,6%), bicyclogermacren (7,6%), bis (2-ethylhexyl) phthalat (7,6%) và β -caryophyllen (6,6%). Từ tinh dầu quả đã xác định được 34

hợp chất; các hợp chất chính là sabinen (36,4%), β -phellandren (19,5%), α -phellandren (8,0%). Các thành phần đặc trưng cho tinh dầu Quýt rừng, *Atalantia guillauminii*, từ các bộ phận lá, cành và quả là sabinen (3,5; 14,6; 36,4%), α -phellandren (10,6; 5,0; 8,0%) và β -phellandren (33,4; 24,5 và 19,5%).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Adams R. P., 2001. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectrometry. Allured Publishing Corp. Carol Stream, IL.
2. Bộ Y tế, 1997. Dược điển Việt Nam. Nxb. Y học, Hà Nội.
3. Das A. K., Swamy P. S., 2013. Comparison of the volatile oil composition of three *Atalantia* species, J. Environ. Biol., 34(3): 569-571.
4. Pham Thi Minh Diep, Le Mai Huong, Agata M. Pawlowska, Pier Luigi Cioni, Alessandra Braca, 2010. Chemical composition of the essential oil of *Atalantia roxburghiana* Hook f.. Journal of Essential Oil Research, 22(1): 8-10.
5. Phạm Hoàng Hộ, 2000. Cây cỏ Việt Nam, quyển 2. Nxb. Trẻ, tp. Hồ Chí Minh, 951.
6. Joulain D., Koenig W. A., 1998. The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons, E. B. Verlag, Hamburg.

7. Trần Thị Kim Liên, 2003. Danh lục các loài thực vật Việt Nam, tập II. Nxb. Nông nghiệp, Hà Nội, 984-986.
8. Ranade S. A., Nair K. N., Srivastava A. P., Pushpangadan P., 2009. Analysis of diversity amongst widely distributed and endemic *Atalantia* (family Rutaceae) species from Western Ghats of India. *Physiol. Mol. Biol. Plants*, 15: 211-223.
9. Stenhagen E., Abrahamsson S., McLafferty F. W., 1974. Registry of Mass Spectral Data, Wiley, New York.
10. Swigar A., Siverstein R. M., 1981. Monoterpenes, Aldrich, Milwaukee.
11. Trần Huy Thái, Trần Minh Hợi, Nguyễn Quang Hưng, Vũ Thị My, Nguyễn Thị Hiền, 2003. Thành phần hóa học của tinh dầu Quýt rừng thu ở Mê Linh, Vĩnh Phúc. *Tạp chí Dược liệu*, 8(6): 189-190.
12. Trần Đình Thắng, Đỗ Ngọc Đài, Phạm Quốc Long, Châu Văn Minh, 2014. Tinh dầu của một số loài trong họ Na (Annonaceae Juss.) ở Việt Nam. Nxb. Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội, 280 trang.
13. Trung H. D., Thang T. D., Ban P. H., Hoi T. M., Dai D. N., Ogunwande I. A., 2014. Terpene constituents of the leaves of five Vietnamese species of *Clausena* (Rutaceae). *Natural Product Research*, 28(9): 622-630.

CHEMICAL COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL OF THE *Atalantia guillauminii* Swingle (Rutaceae) IN PU MAT NATIONAL PARK, NGHE AN PROVINCE

Nguyen Viet Hung¹, Nguyen Anh Dung¹, Tran Huy Thai², Do Ngoc Dai³

¹Faculty of Biology, Vinh University

²Institute of Ecology and Biological Resources, VAST

³Faculty of Agriculture, Forestry and Fishery, Nghe An College of Economics

SUMMARY

The essential oils from the leaves, stems and fruits of *Atalantia guillauminii* (Rutaceae) collected in Pu Mat National Park were obtained by steam distillation and yielded 0.3%; 0.2% and 0.5%, (w/w), respectively. There are 47 components identified in the leaves and accounting for 96.4% of the essential oil. The major constituents of the leaf oil are β -phellandrene (33.4%), α -phellandrene (10.6%) and o-cymene (5.8%). There are 32 components identified in the stems and accounting for 96.7% of the essential oil. The major constituents of the stem oil are limonene (24.5%), sabinene (14.6%), bicyclogermacrene (7.6%), bis (2-ethylhexyl) phthalate (7.6%) and β -caryophyllene (6.6%). A total of 34 components were identified in the fruits which makes up about 91.7% of the essential oil, among them sabinene 36.4%, β -phellandrene (19.5%) and α -phellandrene (8.0%) are the major components. This is the first study on the chemical composition of essential oils from the leaves, stems and fruits of *Atalantia guillauminii* in Vietnam.

Keywords: *Atalantia guillauminii*, β -phellandren, essential oil, Limonen, Sabinen, National Park, Pu Mat.

Ngày nhận bài: 18-2-2016