

# THÀNH PHẦN HOÁ HỌC TINH DẦU HẠT SẼN LÁ TO (*ZANTHOXYLUM RHETSOIDES* DRAKE, RUTACEAE)

Phan Minh Giang, Phan Tống Sơn

Khoa Hoá, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội  
19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam  
E-mail: pmg@netnam.vn

## ABSTRACT

The essential oil from the dried fruits of *Zanthoxylum rhesoides* Drake (syn. *Zanthoxylum myriacanthum* Wall. ex Hook. f.) of Northwest Vietnam origin was evaluated to possess fresh, terpene-like, citrusy and peppery odour. The oil consists of 78.3% monoterpen hydrocarbons, 19.8% oxygenated monoterpenes, 1.3% n-ancols and only 0.3% sesquiterpenes. Main constituents are p-cymene (15.3%), limonene (27.1%) and  $\beta$ -phellandrene (11.9%). The oxygenated monoterpenes with the main constituents terpinen-4-ol (6%) and geranyl acetate (1.8%) are responsible for the odour of the oil and the evaluated odour is in good agreement with the composition of the identified compounds.

## PHẦN MỞ ĐẦU

Cây sên lá to (*Zanthoxylum rhesoides* Drake, syn. *Zanthoxylum myriacanthum* Wall. ex Hook. f., Rutaceae) là cây gỗ, cao tới 10 m, mọc ở vùng rừng núi ở độ cao 500 – 2100 m (Sapa, Ba Vì, Bảo Lộc, Lào Cai, ...) [1]. Quả khô (tức hạt sên) có mùi rất thơm và là một loại gia vị được ưa chuộng ở vùng Tây Bắc nước ta, đặc biệt là gia vị cho thịt bò. Trong công trình nghiên cứu của chúng tôi, hạt sên được thu thập ở vùng Than Uyên, Lào Cai, và tinh dầu hạt sên đã được điều chế với hiệu suất cao bằng chưng cất lôi cuốn hơi nước (hiệu suất 14%,  $n_D^{28.5}$  1,4739). Tinh dầu có màu vàng nhạt và được đánh giá về mùi là *fresh, terpene-like, citrusy* và *peppery* (Dr. H. Surburg, Harmann & Reimer GmbH, D-37601 Holzminden, CHLB Đức); do đó chúng tôi đã nghiên cứu tinh dầu này với mục đích xác định các hợp chất có mùi thơm có giá trị, quyết định cho mùi thơm của tinh dầu.

## KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

### Phương pháp và thiết bị

**Sắc ký khí phân tích (GC):** Packard 439, cột CP Sil 5 CB (dài 25 m; đường kính trong 0,25 mm; lớp phim dày 0,39  $\mu$ m) và cột DB-Wax (dài 60 m; đường kính trong 0,32 mm; lớp phim dày 0,25  $\mu$ m). Khí mang:  $N_2$ . Detector: FID. Plotter: Shimadzu C-R6A Chromatopack. Chương trình nhiệt độ: 60°C (100°C) - 220°C, 5°C/phút. Nhiệt độ injector: 270°C. Nhiệt độ detector: 300°C.

**Sắc ký khí - Khối phổ liên hợp (GC-EIMS):** Hewlett-Packard 5890 II, cột HP-1 (dài 25 m; đường kính trong 0,20 mm; lớp phim dày 0,50  $\mu$ m), liên hợp với HP 5971A. Khí mang: He. Phần mềm HP G 1034 B MS Chem. Station.

**Sắc ký lớp mỏng (TLC):** Sắc ký lớp mỏng được thực hiện trên bản mỏng trắng sẵn DC-Alufoalien 60 F<sub>254</sub> (Merck 5554). Hiện màu: đèn UV 254 nm, anisandehit/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

*Sắc ký cột nhanh (FC)*: Chất hấp phụ silica gel ICN Biomedicals (32-63  $\mu\text{m}$ ). Dung môi ete dầu hòa (khoảng sôi 40-60°C, PE), pentan, dietyl ete.

*Phổ khối lượng (MS và HR-MS)*: Varian MAT 44 S.

*Phổ hồng ngoại (IR)*: Perkin-Elmer Infrarot Spektrometer 881.

*Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)*:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Bruker AM 400.  $^{13}\text{C}$  NMR và DEPT (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Bruker AC 200.

Nguyên liệu thực vật

Hạt sên (quả phơi khô của cây sên lá to (*Z. rhetsoides*)) được thu thập vào mùa quả năm 1997 tại Than Uyên, Lào Cai. Mẫu thực vật được GS Vũ Văn Chuyên, Trường Đại học Dược Hà Nội, giám định.

### Điều chế tinh dầu hạt sên

Tinh dầu được điều chế từ hạt sên bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước. Tinh dầu thu được có màu vàng nhạt, mùi thơm, hiệu suất 14% so với nguyên liệu khô,  $n_D^{28,5}$  1,4739.

### Phân tách và xác định các thành phần của tinh dầu hạt sên

100 g tinh dầu được chưng cất phân đoạn bằng cột Vigreux (NORMAG<sup>®</sup>, chiều cao 80 cm) dưới áp suất giảm cho 7 phân đoạn chính và 1 phần cặn. Phân đoạn 1 (đs 56°C/4,5mbar) chứa chủ yếu  $\alpha$ -pinen (29%), sabinen (15%) và limonen (24%); phân đoạn 2 (đs 52°C/3mbar) chứa chủ yếu *p*-cymen (21%), limonen và  $\beta$ -phellandren (55%); phân đoạn 3 (đs 35°C/5mbar) chứa chủ yếu *p*-cymen (25%), limonen và  $\beta$ -phellandren (41%); phân đoạn 4 (đs 61°C/6mbar) chứa chủ yếu  $\beta$ -phellandren (15%), terpinen-4-ol (44%); phân đoạn 5 (đs 62°C/6mbar) chứa chủ yếu terpinen-4-ol (15%),  $\alpha$ -terpineol (12%), *trans-p*-mentha-1(7),5-đien-2-ol (10%); phân đoạn 6 (đs 61°C/1,8mbar) chứa chủ yếu *trans-p*-mentha-1(7),5-đien-2-ol (12%), *p*-menth-1-en-7-al (9%) và geranyl axetat (21%). Chưng cất phần cặn bằng Kugelrohr đến nhiệt độ 100°C/0,3mbar cho hai phần chưng cất: phần một chứa chủ yếu carvacrol (19%) và geranyl axetat (17%), và phần hai chứa chủ yếu carvacrol (10%). Các phân đoạn chưng cất tiếp tục được phân tách nhiều lần bằng FC dẫn đến sự phân lập 34 hợp chất, cấu trúc của các chất này được xác định bằng các phương pháp phổ NMR và MS. 35 thành phần khác của tinh dầu được xác định bằng GC ( $\text{RI}_{\text{Sil5}}$  và  $\text{RI}_{\text{DB-wax}}$ ) và MS (nhận được từ khảo sát GC-MS các phân đoạn) so với của các mẫu chuẩn (xem bảng 1).

**Bảng 1: Thành phần hóa học của tinh dầu hạt sên**

(hàm lượng xác định trên cột CP Sil5 CB, 25m x 0,25mm x 0,39 $\mu\text{m}$ , trị số FID)

ST. T	Hợp chất	$\text{RI}_{\text{Sil5}}$	$\text{RI}_{\text{DB-wax}}$	Hàm lượng (%)	Phương pháp xác định
1	$\alpha$ -Thujen	924	1033	0,6	MS
2	$\alpha$ -Pinen	934	1033	8,2	MS, $^1\text{H}$
3	Sabinen	969	1131	6,9	MS, $^1\text{H}$
4	$\beta$ -Myrcen	983	1166	3,7	MS
5	$\alpha$ -Phellandren	998	1175	3,2	MS
6	$\alpha$ -Terpinen	1006	1190	0,5	MS, $^1\text{H}$
7	<i>p</i> -Cymen	1016	1280	15,3	MS, $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$
8	Limonen	1028	1211	27,1	MS, $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$



9	$\beta$ -Phellandren	1028	1222	11,9	MS, <sup>1</sup> H
10	(E)-Ocimen	1040	1238	0,9	MS, <sup>1</sup> H
11	Octan-1-ol	1052	1562	0,6	MS
12	trans-Sabinen hidrat	1057	1481	0,2	MS
13	cis-Sabinen hidrat	1081	1559	0,4	MS, <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C
14	$\alpha$ -Pinen oxit	1082		vết	MS
15	Linalool	1085	1554	1,3	MS, <sup>1</sup> H
16	Campholen andehit	1102		vết	MS
17	trans-p-Mentha-2,8-dien-1-ol	1108		0,4	MS
18	cis-p-Mentha-2,8-dien-1-ol	1118		0,1	MS, <sup>1</sup> H
19	Terpinen-1-ol	1126		0,3	MS
20	Limonen-1,2-epoxit	1133		0,1	MS
21	Nonan-1-ol	1152		0,6	MS
22	p-Cymen-8-ol	1159		0,1	MS, <sup>1</sup> H
23	Crypton	1159	1690	1,4	MS, <sup>1</sup> H
24	Terpinen-4-ol	1166	1616	6,0	MS, <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C
25	$\alpha$ -Terpineol	1175	1709	1,0	MS, <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C
26	trans-p-Mentha-1(7),5-dien-2-ol	1184	1819	1,2	MS, <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C
27	cis-Piperitol	1188		vết	MS
28	Đecanal	1190		vết	MS
29	trans-Piperitol	1192		0,4	MS
30	trans-Carveol	1198	1859	0,2	MS, <sup>1</sup> H
31	p-Isopropylphenol	1203		vết	MS, <sup>1</sup> H
32	cis-Carveol	1203		vết	MS
33	Cumin andehit	1215		1,0	MS, <sup>1</sup> H
34	cis-p-Mentha-1(7),5-dien-2-ol	1219		vết	MS
35	Carvon	1222	1739	0,2	MS, <sup>1</sup> H
36	Piperiton	1235	1734	vết	MS
37	Geraniol	1235	1857	0,5	MS, <sup>1</sup> H
38	Linalyl axetat	1239	1562	0,2	MS
39	Geranial	1246		vết	MS
40	p-Menth-1-en-7-al	1252	1739	1,0	MS, <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C
41	p-Mentha-1,3-dien-7-al	1257		0,1	MS, <sup>1</sup> H
42	Đecan-1-ol	1259		0,1	MS,IR, <sup>1</sup> H
43	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	1263		0,3	MS
44	p-Cymen-7-ol	1265	2110	0,3	MS, <sup>1</sup> H
45	Bornyl axetat	1270		0,2	MS
46	Thymol	1271		vết	MS
47	Carvacrol	1278	2222	0,5	MS, <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C
48	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	1290		0,4	MS
49	Metyl geranat	1302		vết	MS
50	Neryl axetat	1347		0,1	MS
51	$\alpha$ -Cubeben	1352	1469	vết	MS
52	Geranyl axetat	1359	1763	1,8	MS, <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C
53	Undecan-1-ol	1362		vết	MS,IR, <sup>1</sup> H
54	$\alpha$ -Copaen	1374	1505	0,1	MS
55	cis-5-Hidroxi-8,9-dihidrocarvon	1388		vết	MS, <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C

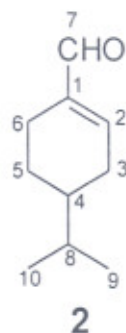
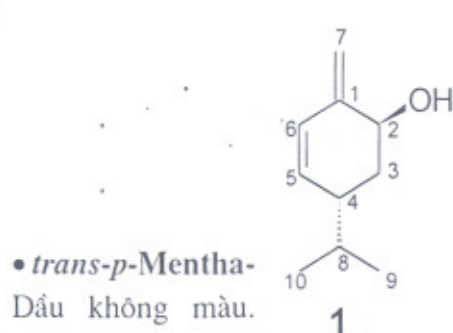
56.	<i>trans</i> -5-Hidroxi-8,9-dihidrocarvon	1410		vết	MS, <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C
57	$\beta$ -Caryophyllen	1417	1616	0,1	MS, <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C
58	6,7-Epoxi geranyl axetat	1457	2043	0,1	MS
59	$\alpha$ -Humulen	1460	1685	vết	MS
60	Dodecan-1-ol	1465		vết	MS,IR, <sup>1</sup> H
61	$\gamma$ -Muurolen	1474	1710	vết	MS
62	$\gamma$ -Amorphen	1488	1725	vết	MS
63	$\alpha$ -Muurolen	1495	1737	vết	MS
64	$\delta$ -Cadinen	1517	1770	vết	MS, <sup>1</sup> H
65	$\alpha$ -Calacoren	1532		vết	MS
66	Tridecan-1-ol	1565		vết	MS
67	$\beta$ -Caryophyllen epoxit	1572	2009	vết	MS, <sup>1</sup> H
68	Spathulenol	1572		0,1	MS, <sup>1</sup> H
69	Tetradecan-1-ol	1665		vết	MS

vết: hàm lượng < 0,05%.

<sup>1</sup>H = <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C = <sup>13</sup>C NMR.

Lần đầu tiên thành phần hóa học của tinh dầu hạt sên (*Z. rhetsoides*) với 69 hợp chất chiếm 99,7% hàm lượng tinh dầu đã được xác định. Tinh dầu gồm chủ yếu các monotepenoit (98,1% hàm lượng). Các monotepen hidrocarbon chiếm 78,3% với *p*-cymen (15,3%), limonen (27,1%),  $\beta$ -phellandren (11,9%) là các hợp chất chính. Một số lớn monotepenoit chứa oxi khác nhau (19,8%) đã được tìm thấy với terpinen-4-ol (6%), geranyl axetat (1,8%) là các hợp chất chính. Các sesquitepenoit chỉ chiếm 0,3%, chủ yếu là sesquitepen hidrocarbon và phần lớn ở dạng vết (< 0,05%). Các ancol mạch thẳng là các thành phần không phải là tepenoit chỉ chiếm tổng cộng 1,3% từ *n*-octanol đến *n*-tetradecanol, chúng đều là các thành phần phụ.

Trong số các hợp chất được phân lập, đáng chú ý là *trans*-*p*-mentha-1(7),5-dien-2-ol (**1**, 1,2%) và *p*-menth-1-en-7-al (**2**, 1%) lần đầu tiên được tìm thấy trong chi *Zanthoxylum*, trước kia chỉ được nhắc đến như các sản phẩm sinh ra trong các quá trình bán tổng hợp [3,4].



**1(7),5-dien-2-ol (1)**  
RRI<sub>Sil5</sub>: 1184, RRI<sub>DB-Wax</sub>:

1819.

GC-MS: 152 (1, M<sup>+</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O), 134 (34), 119 (18), 109 (23), 95 (19), **92 (100)**, 91 (90), 81 (51), 79 (38), 70 (6), 65 (10), 57 (21), 53 (11).

<sup>1</sup>H NMR:  $\delta$  0,92 (6H, 2 d, J = 7 Hz, 8-Me<sub>2</sub>), 1,70 (1H, br sept, J = 7 Hz, H-8), 4,40 (1H, dd, J = 4 Hz, 3 Hz, H-2), 4,94 và 5,05 (2 x 1H, 2 br s, 1-CH<sub>2</sub>), 5,81 (1H, br d, J = 10 Hz, H-6), 6,12 (1H, dd, J = 10 Hz, 2,5 Hz, H-5).



$^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  19,5 (q, C-9 và C-10), 31,5 (d, C-8), 32,4 (t, C-3), 37,2 (d, C-4), 68,9 (d, C-2), 112,6 (t, C-7), 126,5 (d, C-6), 133,7 (d, C-5), 145,1 (s, C-1).

• *p*-Menth-1-en-7-al (2)

Dầu không màu. RRI<sub>SIS</sub>: 1252, RRI<sub>DB-WAX</sub>: 1739.

GC-MS:  $m/z$  (%) 152 (20, M<sup>+</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O), 137 (11), 123 (10), 110 (13), **109 (100)**, 95 (36), 83 (25), 81 (45), 79 (42), 70 (22), 67 (33), 55 (25).

$^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  0,89 và 0,90 (6H, 2 d,  $J = 6,5$  Hz, 8-Me<sub>2</sub>), 1,15 (1H, dddd,  $J = 12$  Hz, 12 Hz, 12 Hz, 5 Hz, H<sub>ax</sub>-5), 1,30 - 1,40 (1H, m, H<sub>ax</sub>-4), 1,51 (1H, br sept,  $J = 6,5$  Hz, H-8), 1,85 (1H, dm,  $J = 12$  Hz, H<sub>eq</sub>-5), 1,95 - 2,05 (2H, m, 2 H-6), 2,37 (br d,  $J = 17$  Hz) và 2,42 (br d,  $J = 17$  Hz) (2 H-3), 6,79 (1H, br d,  $J = 5$  Hz, H-2), 9,39 (1H, s, CHO).

$^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  19,4 và 19,7 (2 q, C-9 và C-10), 21,8 (t, C-5), 24,9 (t, C-3), 30,1 (t, C-6), 31,9 (d, C-8), 39,9 (d, C-4), 141,5 (s, C-1), 151,5 (d, C-2), 194,1 (d, C-7).

Các hợp chất monotecpenoit chứa oxi với các thành phần chính là terpinen-4-ol (6%) và geranyl axetat (1,8%) được xác định là các thành phần quyết định cho mùi thơm của tinh dầu và mùi của tinh dầu được đánh giá là hoàn toàn phù hợp với thành phần của các chất đã được xác định.

### Kết luận

1. Lân đầu tiên, tinh dầu hạt sền (quả khô) của cây sền lá to (*Zanthoxylum rhesoides* Drake = *Zanthoxylum myriacanthum* Wall. ex. Hook. f., Rutaceae) đã được khảo sát về mặt hóa học. 69 hợp chất chiếm 99,7% hàm lượng tinh dầu đã được xác định; trong số này 34 hợp chất đã được phân lập và xác định cấu trúc bằng các phương pháp phổ NMR và MS, 35 chất còn lại được xác định bằng cách so sánh các giá trị RI và phổ MS với các mẫu chuẩn. Các monotecpenoit chiếm 98,1% hàm lượng tinh dầu, các sesquiterpenoit chỉ chiếm 0,3%, và các ancol mạch thẳng chiếm 1,3%.

2. Trong số các hợp chất được phân lập có nhiều chất là những hợp chất hiếm gặp trong thiên nhiên hoặc cho đến nay chỉ nhận được bằng con đường tổng hợp và lần đầu tiên được tìm thấy trong chi *Zanthoxylum*, như *cis*- và *trans*-*p*-mentha-1(7),5-đien-2-ol, *p*-menth-1-en-7-al, *p*-mentha-1,3-đien-7-al, *cis*- và *trans*-5-hidroxi-8,9-dihidrocarvon.

3. Tinh dầu hạt sền được đánh giá là về mùi là *fresh*, *terpene-like*, *citrusy* và *peppery*. Các hợp chất monotecpenoit chứa oxi với các thành phần chính là terpinen-4-ol (6%) và geranyl axetat (1,8%) được xác định là các thành phần quyết định cho mùi thơm của tinh dầu và mùi của tinh dầu được đánh giá là hoàn toàn phù hợp với thành phần của các chất đã được xác định.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Pham Hoang Ho, *Cay co Vietnam, An Illustrated Flora of Vietnam* 1992, Montreal.
2. Weyerstahl P., Marschall H., Splittgerber U., Phan Tong Son, Phan Minh Giang, Kaul V. K., *Flavour Fragr. J.* 1999, 14, 225-229.
3. Escher S., Keller U. und Willhalm B., *Helv. Chim. Acta* 1979, 62, 2061-2071.
4. Guella G., Cavazza M., Guerriero A., and Pietra F., *Helv. Chim. Acta* 1984, 67, 1248-1253.