

## NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA TINH DẦU LÁ CÂY BÔNG BÔNG (*CALOTROPIS GIGANTEA*) TẠI THÀNH PHỐ NHA TRANG

Ngô Thị Uyên Tuyền, Lê Công Hoan, Phan Đức Ngại

Trường Đại học Khánh Hòa

**Tóm tắt:** Bài báo này trình bày kết quả về thành phần hóa học giữa các mẫu tinh dầu khác nhau từ Lá Bông bông (*Calotropis gigantea*) tại thành phố Nha Trang. Tinh dầu Lá được thu hồi theo hai cách khác nhau: (1) sau khi chưng cất liên tục trong 4 giờ, (2) thu theo từng phân đoạn giờ khác nhau trong 4 giờ. Bằng phương pháp sắc kí khí ghép khối phổ (GC/MS) đã xác định được thành phần hóa học có trong năm mẫu La2.1, La2.2, La2.3, La2.4 và La2.5 lần lượt là 19, 33, 37, 39 và 27 hợp chất. Ba hợp chất đặc trưng của tinh dầu Lá là (Z)-Octadeca-9-ene-4-olide; Methyl heptadeca-9,12-dienoate và (Z,Z)-Octadeca-9,12-dienoic acid. Ba chất này đều được tìm thấy trong năm mẫu tinh dầu. Các chất chiếm hàm lượng cao trong tinh dầu Lá là Butyl citrate (18,75%); Quercetin 3'-methyl ether (25,28%); 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)benzene-1,2-diol (14,22%); Methyl heptadeca-9,12-dienoate (10,87%) và 4-Vinylguaiacol (10,76%). Quy trình thu hồi tinh dầu này cho phép xác định được các chất mà những chất này có thể không được tìm thấy trong mẫu tinh dầu không được thu theo phân đoạn thời gian.

**Từ khóa:** *Calotropis gigantea*, GC/MS, Lá Bông bông, thành phần hóa học.

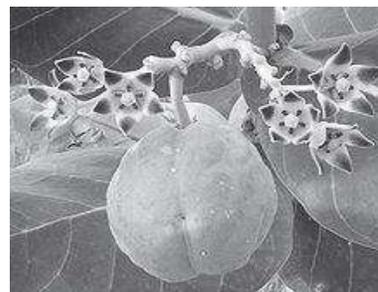
### 1. Giới thiệu

Ngày nay kinh tế phát triển mạnh mẽ, công nghệ, thiết bị ngày càng hiện đại giúp cho việc nghiên cứu, sàng lọc các hợp chất thiên nhiên có hoạt tính tốt phục vụ công tác nghiên cứu phòng và chữa bệnh cho người dân đang là hướng đi được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm.

Chi Bông bông (*Calotropis*), thuộc họ Thiên Lý (Asclepiadaceae) có bốn loài trên thế giới, phân bố chủ yếu ở vùng nhiệt đới, cận nhiệt đới châu Á và châu Phi và được miêu tả lần đầu tiên vào năm 1810 bởi Robert Brown. Ở Việt Nam, chi này có hai loài là *Calotropis gigantea* và *Calotropis procera* [12, 15].



1a. *Calotropis gigantea*



1b. *Calotropis procera*

Hình 1.1: Hình ảnh của hai loài thuộc chi *Calotropis*

Cây Bông bông còn có các tên gọi khác như Bồn bồn, Lá hen, Nam tỳ bà, Bàng biển...

Bông bông thuộc loại cây ưa sáng, chịu nóng, khô hạn và sinh trưởng mạnh trong mùa nóng ẩm. Cây thường mọc thành từng bụi ở chân đồi, ven biển, ven đường đi hoặc các bãi hoang. Ở vùng ven biển, cây phân bố khá tập trung trên các bãi đất

trống, bụi cây khô và chưa thấy mọc hoang dại ở miền núi. Bông bông có khả năng tái sinh rất mạnh nhất là tái sinh dinh dưỡng. Khi bị chặt sát gốc, cây vẫn có khả năng mọc chồi. Thậm chí một đoạn thân cành Bông bông được cắm xuống đất vào bất kì mùa nào trong năm đều có khả năng nảy chồi và tái sinh

thành cây mới. Hạt giống Bông bông có mào lông nên phát tán đi xa được nhờ gió [2, 3].

Vỏ rễ cây Bông bông chứa  $\beta$ -amyirin, giganteol, *iso*-giganteol, cardenolides... được dùng chữa ngộ độc, bị rắn cắn, bệnh sốt rét, viêm khớp, lậu, giang mai, bệnh phong hùi, kiết lỵ, sung chân voi [2, 13]. Theo kết quả nghiên cứu của Ibrahim S.R.M. và cộng sự công bố vào năm 2012 và 2015, các hợp chất phân lập được từ Vỏ rễ *Calotropis procera* có tác dụng ức chế dòng tế bào ung thư phổi, ung thư tuyến tiền liệt và u nguyên bào thần kinh đệm [4, 5]. Một lượng nhỏ Hoa Bông bông có thể trị cảm lạnh, ho gà, hen suyễn và chứng khó tiêu. Trong Hoa Bông bông chứa nhiều  $\alpha$ -calotropeol,  $\beta$ -calotropeol, amyirin, asclepin, calotropin... [13].

Các bộ phận của cây Bông bông như Thân, Lá, Hoa, Quả đều chứa rất nhiều nhựa mủ. Theo Y học cổ truyền, nhựa mủ của cây này được dùng làm thuốc gây nôn, chữa kiết lỵ, đắp ngoài da để trị chứng viêm khớp, các vết loét. Tuy nhiên, nếu chúng ta sử dụng nhựa mủ với liều lượng cao thì có thể gây độc. Thành phần nhựa mủ của cây Bông bông gồm 0,45% uscharin, 0,15% calotoxin, 0,15% calactin. Ngoài ra nhựa mủ còn chứa các chất khác như  $\alpha$ -calotropeol,  $\beta$ -calotropeol,  $\beta$ -amyirin, calcium oxalate... [2, 13].

Một trong các bộ phận của cây Bông bông được các nhà khoa học nghiên cứu đáng kể đó chính là phần Lá. Theo nghiên cứu, Lá Bông bông chứa alkaloid, glycoside, flavonoid và saponin. Lượng alkaloid, flavonoid, saponin toàn phần trong Lá Bông bông tại các tháng 2, 4, 6, 9, 11 có hàm lượng cao hơn vào hai đợt trong năm với đợt một vào các tháng 2, 4, 6 (hàm lượng flavonoid khoảng 1,96%, saponin 1,98%) và đợt hai vào tháng 9 và tháng 11 (hàm lượng alkaloid 0,23%, flavonoid 2,02%, saponin 2,17%). Dịch chiết từ Lá Bông bông có thể bảo vệ lúa (*Oryza sativa*) khỏi tác hại của nấm gây bệnh [1, 10, 13]. Gần đây nhất, năm 2018, tác giả Nguyễn Hữu Duy Khang và cộng sự nghiên cứu và cho thấy dịch chiết methanol của Lá *Calotropis procera* và hai hợp chất phân lập được từ dịch chiết này có hoạt tính gây độc mạnh dòng tế bào ung thư tuyến tụy. Kết quả nghiên cứu này là những bằng chứng ban đầu cho thấy về tiềm năng ức chế tế bào ung thư tuyến tụy của Lá cây *Calotropis procera* mọc ở nước ta [8]. Trong năm 2009, nhóm nghiên cứu Okiei W. và cộng sự khi nghiên cứu thành phần hóa học của tinh dầu Lá khô *Calotropis procera* cũng mang lại nhiều kết quả bất ngờ. Trong tinh dầu Lá *Calotropis procera*, các hợp chất chính là phytol

và đồng phân của nó là 3,7,11,15-tetramethylhexadeca-2-ene-1-ol (37,59%) và 6,10,14-trimethylpentadecane-2-one (15,31%). Ngoài ra, còn có một số thành phần khác như tetradecanal, *isophytol*, 1-docosanol... Hợp chất 6,10,14-trimethylpentadecatriene-2-one trong tinh dầu Lá khô *Calotropis procera* có tác dụng chống muỗi và đặc biệt hữu ích trong việc phòng và điều trị bệnh sốt rét [11].

Cho đến nay, số lượng công bố liên quan đến thành phần hóa học chi *Calotropis* của Việt Nam vẫn còn rất khiêm tốn. Điềm chung ở các nghiên cứu này là đều tập trung vào phân lập và xác định cấu trúc các hợp chất từ các cặn chiết thô của loài *Calotropis gigantea* [1, 6, 7, 8]. Điều đặc biệt là hiện nay vẫn chưa có bất kỳ công bố nào về thành phần hóa học của tinh dầu của các loài thuộc chi này. Do vậy mà những hiểu biết về thành phần hóa học của chi *Calotropis* ở Việt Nam còn nhiều hạn chế.

Bước đầu, chúng tôi nghiên cứu về thành phần hóa học của tinh dầu Lá Bông bông (*Calotropis gigantea*). Trong nghiên cứu này, tinh dầu Lá Bông bông được thu bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước với các chế độ thời gian thu hồi tinh dầu khác nhau, được trình bày chi tiết trong phần phương pháp nghiên cứu dưới đây. Thành phần hóa học của các mẫu tinh dầu được xác định bằng phương pháp GC/MS. Kết quả nghiên cứu này sẽ cho thấy sự giống và khác nhau về thành phần hóa học cũng như sự chênh lệch hàm lượng của các chất giữa các mẫu tinh dầu khác nhau về chế độ thời gian thu hồi. Qua đó, kết quả này sẽ góp phần hoàn thiện hơn hệ thống dữ liệu thành phần hóa học của các loài thực vật thuộc chi *Calotropis*, họ Asclepiadaceae ở Việt Nam; định hướng và phát triển các hướng nghiên cứu tiếp theo liên quan đến chi *Calotropis*.

## 2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

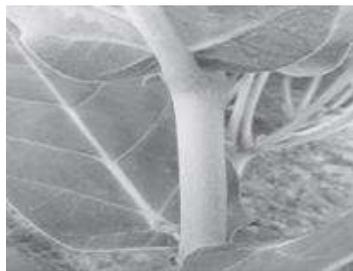
### 2.1. Nguyên liệu và phương pháp xử lý mẫu:

Cây Bông bông được thu toàn bộ phận (Rễ, Thân, Lá, Hoa và Quả) tại xã Vĩnh Lương, thành phố Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa vào tháng 10 năm 2019. Tên khoa học của cây được xác định bởi chuyên gia Phân loại học Thực vật Phan Đức Ngại – Trường Đại học Khánh Hòa.

Mẫu Lá Bông bông (La1) sau khi thu hoạch được loại bỏ phần Lá bị hư úa, sâu, rửa sạch, để ráo nước trong bóng râm để tránh thất thoát tinh dầu. Sau đó, mẫu La1 được thái nhỏ (La2) và tiến hành chưng cất lôi cuốn hơi nước để thu được tinh dầu.



2a. Toàn cây



2b. Thân



2c. Hoa



2d. Lá



2e. Quả



2f. Hạt

**Hình 2.1: Một số hình ảnh cây Bông bông *Calotropis gigantea* tại Nha Trang**

### 2.2. Chung cất tinh dầu Lá Bông bông:

Tinh dầu của mẫu La2 được thu theo 2 cách khác nhau:

**Cách 1:** Cho khoảng 3,8 kg mẫu La2 vào nồi chưng cất. Thêm 7,2 L nước cất vào nồi sao cho toàn bộ mẫu La2 ngập chìm trong nước cất. Sau đó, lắp hệ thống làm lạnh và thu hồi tinh dầu. Hỗn hợp được đun trên bếp điện và tiến hành thu tinh dầu lần lượt liên tiếp trong giờ thứ nhất (được mẫu tinh dầu La2.1), giờ thứ hai (được mẫu tinh dầu La2.2), giờ thứ ba (được mẫu tinh dầu La2.3) và giờ thứ tư (được mẫu tinh dầu La2.4). Kết thúc 4 giờ chưng cất tinh dầu mẫu La2 theo cách 1 thu được 4 mẫu tinh dầu khác nhau là La2.1, La2.2, La2.3 và La2.4.

**Cách 2:** Tiến hành quá trình chưng cất tinh dầu tương tự cách 1. Tuy nhiên, sau khi hỗn hợp sôi tiến hành đun hỗn hợp trong 4 giờ. Kết thúc 4 giờ chưng cất, ngừng đun và thu lấy toàn bộ tinh dầu đã chưng cất được trong 4 giờ (được mẫu tinh dầu La2.5).

Như vậy, kết thúc quá trình chưng cất tinh dầu mẫu L2 theo 2 cách như trên, ta được 5 mẫu tinh dầu

La2.1, La2.2, La2.3, La2.4 và La2.5 khác nhau chế độ thời gian thu [11].

Tinh dầu được làm khan bằng muối natri sunfat khan và bảo quản kín trong tủ lạnh. Sau đó tiến hành xác định thành phần hóa học có trong mẫu tinh dầu.

Quá trình thực nghiệm được tiến hành tại Phòng thí nghiệm Hóa học, Khoa Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Trường Đại học Khánh Hòa.

2.3. Phương pháp xác định thành phần hóa học của tinh dầu:

Thành phần hóa học của 5 mẫu tinh dầu Lá Bông bông được xác định bằng phương pháp GC/MS, đo tại phòng Thí nghiệm Trung tâm Phân tích – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh. Máy sắc ký khí 6890 N của Agilent (USA) bao gồm bộ tiêm tự động, buồng tiêm, lò cột, đầu dò MS 5972. Cột HP5 MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 $\mu$ m). Việc nhận dạng các hợp chất được thực hiện bằng cách so sánh dữ kiện phổ của chúng với giá trị tương ứng đã được liệt kê trong các thư viện NIST 14.

### 3. Kết quả và thảo luận

Tinh dầu Lá Bông bông có màu vàng và nhẹ hơn nước.



La2.1



La2.2



La2.3

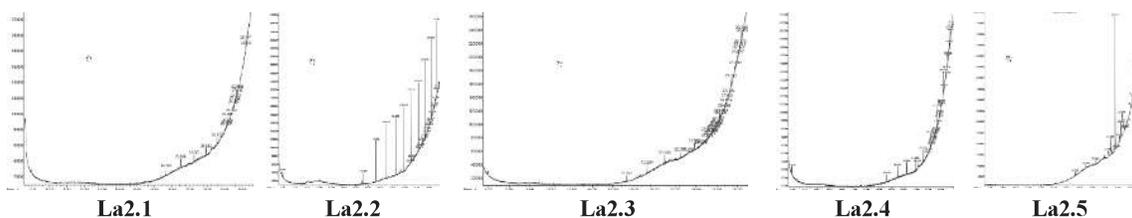


La2.4



La2.5

**Hình 3.1: Một số hình ảnh mẫu tinh dầu La2.1 – La2.5 chưng cất được**



**Hình 3.2: Sắc kí đồ các mẫu La2.1 – La2.5**

Kết quả GC/MS đã xác định được 19 hợp chất trong mẫu La2.1, 33 chất trong mẫu La2.2, 37 hợp

Từ số liệu thành phần hóa học của các mẫu tinh dầu Lá Bông bông, có thể thấy rằng, có rất nhiều hợp chất chỉ xuất hiện trong các phân đoạn giờ chưng cất nhất định.

chất với mẫu La2.3, 39 hợp chất với mẫu La2.4 và 27 chất trong mẫu La2.5.

Chi tiết thành phần hóa học được thể hiện ở bảng 1 dưới đây.

**Bảng 3.1: Thành phần hóa học của 5 mẫu tinh dầu Lá *Calotropis gigantea***

TT	Thành phần hóa học	La2.1	La2.2	La2.3	La2.4	La2.5
1	2,4-dihydroxybenzoic acid, 3TMS	8,48%	-	-	-	-
2	4-(3,4-dimethoxybenzylidene)-1-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-2-pyrazolin-5-one	8,62%	-	-	-	-
3	<i>N</i> -furfuryl cyclohexanecarboxamide	6,89%	-	2,90%	-	-
4	5-Butyl-6-hexyloctahydro-1H-indene	7,00%	-	3,36%	-	-
5	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>aR</i> ,5 <i>S</i> ,8 <i>aS</i> )-2-Hydroxy-4 <i>a</i> ,5-dimethyl-3-(prop-1-ene-2-yl)octahydronaphthalen-1(2H)-one	6,51%	-	-	-	-
6	Linoelaidic acid	3,78%	0,47%	1,57%	-	0,37%
7	9-Eicosyne	1,80%	-	2,50%	-	-
8	Methyl heptadeca-9,12-dienoate	10,18%	0,37%	8,03%	0,84%	10,87%
9	( <i>Z</i> )- Octadeca-9-ene-4-olide	1,67%	2,14%	4,41%	13,1%	0,88%
10	2-Chloroethyl linoleate	2,69%	0,26%	-	-	-
11	( <i>Z,Z</i> )-Octadeca-9,12-dienoic acid	9,85%	0,52%	6,23%	1,02%	0,58%
12	( <i>Z</i> )-18-Octadeca-9-enolide	9,55%	0,58%	8,35%	-	9,64%
13	2,6-dihydroxyacetophenone, 2TMS	-	1,57%	-	-	-
14	3,4-dihydroxyphenylglycol, 4TMS	-	5,11%	-	-	-
15	3,4-dihydroxymandelic acid, 4TMS	-	8,14%	-	3,13%	-
16	( <i>Z</i> )-Octadeca-9,17-dienal	-	0,32%	1,75%	-	-
17	2-Thiobarbituric acid, tris(TBDMS)	-	9,17%	-	-	-
18	2,5-dihydroxybenzoic acid, 3TMS	-	9,81%	-	-	-
19	( <i>E</i> )-Cinnamyl alcohol	-	1,27%	-	-	-
20	4-Vinylguaiaicol	-	10,76%	-	-	-
21	Pinocampheol	-	0,85%	-	-	-
22	7-Methyl-7H-dibenzo[b,g]carbazole	-	-	2,02%	-	-
23	2,3-dihydroxybenzoic acid, 3TMS	-	-	3,48%	2,08%	-
24	3-Furan-2-ylmethyl-5-methyl-2-[(1-phenyl-propylidene)-hydrazono]thiazolidin-4-one	-	-	3,58%	-	-
25	( <i>Z,Z</i> )-Octadeca-9,12-diene-1-ol	-	-	2,28%	-	-
26	( <i>Z,E</i> )-Octadeca-2,13-diene-1-ol	-	-	0,62%	-	-
27	2-Butyl-5-hexyloctahydro-1H-indene	-	-	3,26%	-	-
28	Cyclohepta-1,3,5-triene	-	-	-	3,37%	-
29	4-Metoxy-2-[2-(5-nitro-2-pyridinyl)diazenyl]phenol	-	-	-	8,35%	-
30	( <i>Z,Z</i> )-4,5,6,7-tetrahydrooxonin	-	-	-	1,35%	-
31	2-Myristoylglycinamide	-	-	-	0,81%	-
32	Thymol	-	-	-	4,96%	-
33	7-Pentadecyne	-	-	-	0,51%	-
34	4 <i>a</i> -Methyl-7-propane-2-yl-1,3,4,5,6,7,8,8 <i>a</i> -octahydronaphthalen-2-one	-	-	-	0,75%	-
35	4H-1,2,4-triazole-3,5-diamine, N3-(4-fluorophenyl)-N5-methyl	-	-	-	0,86%	-

36	<i>cis,N</i> -butyl-4-cyclohexene-1,2-dicarboximide	-	-	-	1,20%	-
37	2-Decylfuran	-	-	-	0,41%	-
38	<i>isopropyl</i> 6-(4-ethoxyphenyl)-3-methyl-4-oxo-4,5,6,7-tetrahydro-1H-indole-2-carboxylate	-	-	-	7,27%	-
39	10 alpha Eremophilane	-	-	-	1,28%	-
40	15-Chloro-13-oxabicyclo[9.3.1]pentadecane	-	-	-	0,74%	-
41	<i>N</i> -(4-fluorophenyl)-2,2,2-trifluoroacetamide	-	-	-	1,45%	-
42	2-Ethylacridine	-	-	-	6,57%	-
43	11-Dodecen-1-ol trifluoroacetate	-	-	-	1,70%	0,78%
44	2-Methyl-7-phenylindole	-	-	-	8,57%	-
45	3,5-bis(TMS)cyclohepta-2,4,6-triene-1-one	-	-	-	0,38%	-
46	18-Methylnonadecane-1,2-diol, TMS ether	-	-	-	-	0,69%
47	3'-( <i>O</i> -TBDMS)-5'-acetylthymidine	-	-	-	-	1,00%
48	tributyl prop-1-ene-1,2,3-tricarboxylate	-	-	-	-	4,96%
49	Butyl citrate	-	-	-	-	18,75%
50	Quercetin 3'-methyl ether	-	-	-	-	25,28%
51	3,5-bis(1,1-dimethylethyl)benzene-1,2-diol	-	-	-	-	14,22%

Với mẫu tinh dầu La2.1, có 12 chất (trong 19 chất) đã xác định được danh pháp chiếm 77,02%. Các chất còn lại của La2.1 và tương tự với các mẫu còn lại chưa xác định được danh pháp có thể là do không có sự trùng lặp dữ liệu trong thư viện phổ, hoặc cũng có thể đó là những chất mới.

Nhìn tổng thể, các hợp chất thu được tại giờ chung cất thứ nhất đều có hàm lượng cao, điển hình như Methyl heptadeca-9,12-dienoate (10,18%); (*Z,Z*)-Octadeca-9,12-dienoic acid (9,85%) và (*Z*)-18-Octadeca-9-enolide (9,55%). Hai hợp chất có hàm lượng thấp nhất là 9-Eicosyne (1,80%) và (*Z*)-Octadeca-9-ene-4-olide (1,67%).

Trong giờ chung cất thứ hai (La2.2), số lượng chất thu được nhiều hơn so với giờ chung cất thứ nhất. Các hợp chất có hàm lượng thấp. Một vài hợp chất có hàm lượng cao bao gồm 3,4-dihydroxymandelic acid, 4-TMS (8,14%); 2-thiobarbituric acid, tris(TBDMS) (9,17%); 2,5-dihydroxybenzoic acid, 3TMS (9,81%); 4-Vinylguaiaicol (10,76%). Hợp chất có hàm lượng thấp nhất là 2-Chloroethyl linoleate, chiếm 0,26%. Nhiều hợp chất là dẫn xuất của TMS đã xuất hiện nhiều hơn trong giờ chung cất này.

Trong giờ thứ hai, có 6 hợp chất đã thu được ở phân giờ thứ nhất tiếp tục xuất hiện, đó là Linoelaidic acid; Methyl heptadeca-9,12-dienoate; (*Z*)-Octadeca-9-ene-4-olide; 2-Chloroethyl linoleate; (*Z,Z*)-Octadeca-9,12-dienoic acid và (*Z*)-18-Octadeca-9-enolide. Khi tiếp tục tăng thời gian chung cất từ 1 giờ lên 2 giờ, 6 chất này tiếp tục xuất hiện nhưng lượng không nhiều. Như vậy đối với mẫu Lá Bông bông tại Nha Trang, nếu muốn thu được 6 hợp chất trên với hàm lượng lớn thì ngay tại hai giờ chung cất đầu tiên, ta có thể tiến hành thu lấy tinh dầu.

Thêm vào đó, nhiều chất mới xuất hiện trong mẫu La2.2 là 2,6-dihydroxyacetophenone, 2TMS; 3,4-dihydroxyphenylglycol, 4TMS; 3,4-dihydroxymandelic acid, 4TMS; (*Z*)-Octadeca-9,17-dienal, 2-thiobarbituric acid, tris(TBDMS); 2,5-

dihydroxybenzoic acid, 3TMS; (*E*)-Cinnamyl alcohol; 4-Vinylguaiaicol và Pinocampheol.

Ngoài ra, hợp chất 9-Eicosyne không thu được tại La2.2. Hợp chất này chiếm hàm lượng rất thấp trong giờ chung cất thứ nhất và chỉ xuất hiện thêm trong giờ chung cất thứ ba.

Đối với giờ chung cất thứ ba (La2.3), cũng như với mẫu La2.1, hàm lượng các chất trong La2.3 thấp. Các hợp chất đã xuất hiện tại giờ chung cất thứ hai mà không xuất hiện ở giờ thứ nhất thì khi tiếp tục chung cất, đa số các hợp chất đó cũng không xuất hiện. Có thể nói, đó là những chất đặc trưng của mẫu La2.2.

Ta thấy, khi chung cất tinh dầu liên tục trong 3 giờ thì các hợp chất như Linoelaidic acid; Methyl heptadeca-9,12-dienoate; (*Z*)-Octadeca-9-ene-4-olide; (*Z,Z*)-Octadeca-9,12-dienoic acid và chất (*Z*)-18-Octadeca-9-enolide đều thu được ở mỗi giờ riêng biệt. Tuy nhiên, tại giờ chung cất thứ tư thì 2 chất Linoelaidic acid và (*Z*)-18-Octadeca-9-enolide không thấy xuất hiện thêm nhiều. Hàm lượng các chất này đạt cao nhất tại giờ chung cất thứ nhất và giờ thứ ba.

Và nếu, chúng ta muốn thu được các hợp chất như 7-Methyl-7H-dibenzo[b,g]carbazole; 3-Furan-2-ylmethyl-5-methyl-2-[(1-phenyl-propylidene)-hydrazono]-thiazolidin-4-one; (*Z,Z*)-Octadeca-9,12-diene-1-ol; (*Z,E*)-Octadeca-2,13-diene-1-ol và 2-Butyl-5-hexyloctahydro-1H-indene, ta có thể tiến hành thu hồi tại giờ chung cất thứ ba vì các chất này xuất hiện với lượng lớn tại giờ chung cất này.

Tại giờ chung cất thứ tư (La2.4), hợp chất có hàm lượng cao nhất là (*Z*)-Octadeca-9-ene-4-olide (13,1%). Đây là hợp chất có hàm lượng thu được tăng dần từ giờ chung cất đầu tiên đến giờ thứ tư. Cùng với 2 chất Methyl heptadeca-9,12-dienoate và (*Z,Z*)-Octadeca-9,12-dienoic acid, có thể nói 3 hợp chất này là đặc trưng của tinh dầu Lá Bông tại Nha Trang vì chúng đều xuất hiện tại các giờ chung cất và không phân biệt chế độ thời gian thu hồi tinh dầu.

Trong mẫu La2.4, xuất hiện rất nhiều chất mới và là chất đặc trưng của giò chung cất này. Trong đó, nhiều chất chiếm hàm lượng cao như 4-Methoxy-2-[2-(5-nitro-2-pyridinyl)diazenyl]phenol (8,35%); isopropyl 6-(4-ethoxyphenyl)-3-methyl-4-oxo-4,5,6,7-tetrahydro-1H-indole-2-carboxylate (7,27%); 2-Ethylacridine (6,57%) và 2-Methyl-7-phenylindole (8,57%).

Khi thực hiện chưng cất tinh dầu liên tục trong 4 giờ và thu được mẫu La2.5, nhận thấy rằng, so với phương pháp thu hồi theo phân đoạn thời gian, mẫu La2.5 có số lượng chất không nhiều. Có thể giải thích rằng, khi thời gian chưng cất liên tục kéo dài và lượng tinh dầu chưng cất được chưa được thu hồi ngay ra khỏi hệ, một phần tinh dầu hòa tan dần vào nước hoặc bị thất thoát do hệ thống làm lạnh còn yếu...

Đa số hợp chất trong mẫu La2.5 có hàm lượng rất cao như Methyl heptadeca-9,12-dienoate (10,87%); (Z)-18-Octadeca-9-enolide (9,64%). Hai hợp chất đặc trưng của tinh dầu Lá trên có hàm lượng cao nhất so với tất cả các mẫu tinh dầu còn lại. Ngoài ra, có sự xuất hiện thêm 6 hợp chất mới là 18-Methylnonadecane-1,2-diol, TMS ether; 3'-(O-TBDMS)-5'-acetylthymidine; tributyl prop-1-ene-1,2,3-tricarboxylate; Butyl citrate; Quercetin 3'-methyl ether và 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)benzene-1,2-diol. Các chất trên chỉ thu được khi tiến hành chưng cất liên tục trong 4 giờ. Trong 6 chất trên, có 3 chất chiếm hàm lượng rất lớn so với tất cả các chất đã xác định được là Butyl citrate (18,75%); Quercetin 3'-methyl ether (25,28%) và 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)benzene-1,2-diol (14,22%).

Trong các chất chiếm hàm lượng cao của tinh dầu Lá Bông bông *Calotropis gigantea*, hợp chất 4-Vinylguaiacol (10,76%) chỉ xuất hiện tại giờ thứ hai. Kết quả này có sự tương đồng với tinh dầu Lá *Calotropis gigantea* ở Ấn Độ của tác giả Singh M. và Javed K. đã công bố. Tuy nhiên hàm lượng chất 4-Vinylguaiacol ở Lá *Calotropis gigantea* Ấn Độ cao hơn, đạt 15,56 % [14]. 4-Vinylguaiacol là hợp chất thơm quan trọng được sử dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp sản xuất mỹ phẩm, nước hoa, dầu gội, xà phòng vệ sinh và chất tẩy rửa. Ngoài ra, 4-Vinylguaiacol còn được xem là nguồn nguyên liệu xanh để sản xuất Acetovanillone và Ethyl guaiacol (được sử dụng trong nước hoa) [9].

Qua đó, có thể kết luận rằng, với các chế độ thời gian thu hồi tinh dầu khác nhau, thành phần hóa học của các mẫu tinh dầu sẽ có những hợp chất khác nhau. Kết quả này có sự tương đồng với công bố của Okiei W. [11].

Hàm lượng Pinocampheol (0,85% ) và (E)-Cinamyl alcohol (1,27%) thu được trong giờ chưng cất thứ hai của tinh dầu Lá *Calotropis gigantea* Nha Trang cao hơn so với hai hợp chất này trong mẫu tinh dầu Lá *Calotropis gigantea* ở Ấn Độ. Đồng thời, với thành phần hóa học của tinh dầu Lá, Hoa và

Quả *Calotropis gigantea* ở Ấn Độ và tinh dầu Lá *Calotropis procera* ở Nigeria thì số lượng và hàm lượng của các dẫn xuất TMS của tinh dầu Lá *Calotropis gigantea* Nha Trang cao hơn nhiều [11, 14].

#### 4. Kết luận

Qua quá trình chưng cất tinh dầu Lá Bông Bông tại thành phố Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa theo hai chế độ thời gian thu hồi khác nhau đã thu được năm mẫu tinh dầu gồm La2.1, La2.2, La2.3, La2.4 và La2.5.

Tinh dầu Lá Bông bông tại Nha Trang có màu vàng và nhẹ hơn nước. Áp dụng phương pháp phân tích hiện đại GC/MS đã xác định được thành phần hóa học có trong năm mẫu La2.1, La2.2, La2.3, La2.4 và La2.5 lần lượt là 19, 33, 37, 39 và 27 hợp chất.

Với các chế độ thời gian thu hồi tinh dầu khác nhau, thành phần hóa học của các mẫu tinh dầu Lá Bông bông sẽ có những hợp chất khác nhau, đặc trưng cho mỗi thời gian thu hồi. Cụ thể các hợp chất đặc trưng với từng thời gian thu hồi như sau:

Mẫu La2.1 (gồm 3 chất): 2,4-dihydroxybenzoic acid, 3TMS; 4-(3,4-dimethoxybenzylidene)-1-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-2-pyrazolin-5-one và chất (2R,3R,4aR,5S,8aS)-2-Hydroxy-4a,5-dimethyl-3-(prop-1-ene-2-yl)octahydronaphthalen-1(2H)-one.

Mẫu La2.2 (gồm 7 hợp chất): 2,6-dihydroxyacetophenone, 2TMS; 3,4-dihydroxyphenylglycol, 4TMS; 2-Thiobarbituric acid, tris(TBDMS); 2,5-dihydroxybenzoic acid, 3TMS; (E)-Cinnamyl alcohol; 4-Vinylguaiacol và Pinocampheol.

Mẫu La2.3 (gồm 5 hợp chất): 7-Methyl-7H-dibenzo[b,g]carbazole; 3-Furan-2-ylmethyl-5-methyl-2-[(1-phenyl-propylidene)-hydrazono]thiazolidin-4-one; (Z,Z)-Octadeca-9,12-diene-1-ol; (Z,E)-Octadeca-2,13-diene-1-ol và 2-Butyl-5-hexyloctahydro-1H-indene.

Mẫu La2.4 (gồm 17 chất): trong 17 chất này có nhiều chất chiếm hàm lượng cao như 4-Methoxy-2-[2-(5-nitro-2-pyridinyl)diazenyl]phenol (8,35%); isopropyl 6-(4-ethoxyphenyl)-3-methyl-4-oxo-4,5,6,7-tetrahydro-1H-indole-2-carboxylate (7,27%); 2-Ethylacridine (6,57%) và 2-Methyl-7-phenylindole (8,57%).

Mẫu La2.5 (gồm 6 hợp chất): 18-Methylnonadecane-1,2-diol, TMS ether; 3'-(O-TBDMS)-5'-acetylthymidine; tributyl prop-1-ene-1,2,3-tricarboxylate; Butyl citrate; Quercetin 3'-methyl ether và 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)benzene-1,2-diol.

Ba hợp chất đặc trưng của tinh dầu Lá Bông tại Nha Trang là (Z)-Octadeca-9-ene-4-olide; Methyl heptadeca-9,12-dienoate và (Z,Z)-Octadeca-9,12-

dienoic acid. Các hợp chất này đều xuất hiện tại các giờ chung cất khác nhau và không phân biệt chế độ thời gian thu hồi tinh dầu.

Các chất chiếm hàm lượng cao nhất trong tinh dầu Lá Bông bông: Butyl citrate (18,75% - mẫu La2.5), Quercetin 3'-methyl ether (25,28% - mẫu La2.5), 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)benzene-1,2-diol (14,22% - mẫu La2.5), Methyl heptadeca-9,12-dienoate (10,87% - mẫu La2.5), 4-Vinylguaiaicol (10,76% - mẫu La2.2), (Z)-18-Octadeca-9-enolide (9,64% - mẫu La2.2), 2-Thiobarbituric acid, tris(TBDMS) (9,17% - mẫu La2.2) và 2,5-dihydroxybenzoic acid, 3TMS (9,81% - mẫu La2.2).

Lời cảm tạ: Nghiên cứu này được tài trợ bởi trường Đại học Khánh Hòa trong đề tài mã số “KHTN-19.14”

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Nguyệt Anh, *Nghiên cứu về thực vật, thành phần hóa học và một số tác dụng sinh học của lá Lá hen (Calotropis gigantea (Willd.) Dryand. Ex Ait.f., họ Asclepiadaceae)*, Luận văn Thạc sĩ Hóa học, Trường Đại học Dược Hà Nội, Thành phố Hà Nội, 2005.
2. Võ Văn Chi, *Cây thuốc An Giang*, Ủy ban Khoa học và Kỹ thuật An Giang, 1999.
3. Võ Văn Chi, *Từ điển cây thuốc Việt Nam, tập 1*, NXB Y học Hà Nội, 2011.
4. Ibrahim S.R.M., Mohamed G.A. and Shaala L.A. et al, *New ursane-type triterpenes from the root bark of Calotropis procera*, *Phytochemistry Letters*, 5(3): 490-495, 2012.
5. Ibrahim S.R.M., Mohamed G.A., Shaala L.A., Banuls L.M.Y., Kiss R. and Youssef D.T.A., *Calotroposides H-N, new cytotoxic oxypregnane oligoglycosides from the root bark of Calotropis procera*, *Steroids*, 96: 63-72, 2015.
6. Nguyễn Hữu Duy Khang, Đặng Hoàng Phú và Nguyễn Trung Nhân, *Thành phần hóa học cao chloroform của thân rễ cây Bông bông (Calotropis gigantea) họ Thiên Lý (Asclepiadaceae)*, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 20(4): 368-372, 2015.
7. Nguyen Huu Duy Khang, Dang Hoang Phu and Nguyen Trung Nhan, *Chemical constituents of the leaves of Calotropis gigantea (Linn.), Asclepiadaceae*, *Vietnam Journal of Chemistry*, 55(3e): 76-79, 2017.
8. Nguyễn Hữu Duy Khang và Nguyễn Trung Nhân, *Nghiên cứu thành phần hóa học và hoạt tính gây độc tế bào ung thư tuyến tụy của lá cây Bông bông*, *Tạp chí Khoa học Đại học Thủ Dầu Một*, 3(38): 82-86, 2018.
9. Mathew S., Abraham T.E. and Sudheesh S., *Rapid conversion of ferulic acid to 4-vinylguaiaicol and vanillin metabolites by Debaryomyces hansenii*, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 44(2): 48-52, 2007.
10. Meena A.K., Rao M.M. and Yadav A., *Ayurvedic uses and pharmacological activities of Calotropis procera Linn.*, *Asian Journal of Traditional Medicines*, 6(2): 45-53, 2011.
11. Okiei W., Ogunlesi M., Ofor E. and Osibote E.A.S., *Analysis of essential oil constituents in hydro-distillates of Calotropis procera (Ait.) R.Br.*, *Research Journal of Phytochemistry*, 3(3): 44-53, 2009.
12. Pari K., Rao P.J., Devakumar C. and Rastogi J.N., *A Novel Insect Antifeedant Nonprotein Amino Acid from Calotropis gigantea*, *Journal of Natural Products*, 61(1): 102-104, 1998.
13. Singh N., Gupta P., Patel A.V. and Pathak A.K., *Calotropis gigantea: A review on its phytochemical & pharmacological profile*, *International Journal of Pharmacognosy*, 1(1): 1-8, 2014.
14. Singh M. and Javed K., *Comparative study of chemical composition of Calotropis gigantea flower, leaf and fruit essential oil*, *European Chemical Bulletin*, 4(10): 477-480, 2015.
15. Watt G., *A dictionary of the economic products of India*, The United States of America by Cambridge University Press, New York, 688 page, 2014.

Như đã thể hiện ở trên, thành phần hóa học tinh dầu cây Bông bông tại Việt Nam chưa được nghiên cứu. Từ kết quả phong phú của nghiên cứu này, thiết nghĩ việc mở rộng hướng nghiên cứu tinh dầu cây Bông bông tại Nha Trang, Khánh Hòa với các bộ phận khác như Hoa, Quả và Hạt và với nhiều loài *Calotropis* tại các tỉnh thành khác là nhu cầu quan trọng và có nhiều ý nghĩa trong việc hệ thống hóa dữ liệu thành phần hóa học của cây Bông bông tại Việt Nam. Từ đó, mở rộng và phát triển các hướng nghiên cứu sâu hơn.

# A STUDY ON CHEMICAL CONSTITUENTS OF NHA TRANG *CALOTROPIS GIGANTEA* LEAVES ESSENTIAL OIL

Ngo Thi Uyen Tuyen, Le Cong Hoan, Phan Duc Ngai

*University of Khanh Hoa*

**Abstract:** *In this article, we present the results about chemical constituents of Nha Trang Calotropis gigantea leaves essential oil. Essential oil was collected in two modes: one mode is a continuous distillation for 4 h and another mode involves hourly collection of fractions over a period of 4 h, thus providing fractionated samples. By using the GC/MS method, we found out chemical constituents of La2.1, La2.2, La2.3, La2.4 and La2.5 are 19, 33, 37, 39 and 27 compounds, respectively. The three characteristic compounds of leaves essential oil are (Z)-Octadeca-9-ene-4-olide, Methyl heptadeca-9,12-dienoate and (Z,Z)-Octadeca-9,12-dienoic acid. All three compounds are found in five samples. Some other compounds, which have large content, are Butyl citrate (18,75%), Quercetin 3'-methyl ether (25,28%), 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)benzene-1,2-diol (14,22%), Methyl heptadeca-9,12-dienoate (10,87%) and 4-Vinylguaiacol (10,76%). This novel procedure makes it possible to indentify other components which might not have been detected in the unfractionated samples.*

**Keywords:** *Calotropis gigantea, chemical constituents, GC/MS, leaves.*