

CHEMICAL COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL FROM THE TWIGS WITH LEAVES OF THE *DACRYCARPUS IMBRICATUS* (BLUME) DE LAUB., IN SƠN LA PROVINCE

Tran Huy Thai¹, Vu Thi Thu Le^{2*}, Nguyen Thi Hien¹

Trinh Xuan Thanh¹, Dinh Thi Thu Thuy³, Ngu Truong Nhan⁴

¹Institute of Ecology and Biological Resources – VAST, ²TNU - University of Agriculture and Forestry

³Institute of Natural Products Chemistry – VAST, ⁴Tay Nguyen University

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 06/02/2023	<i>Dacrycarpus imbricatus</i> (Blume) de Laub., which is a large tree up to 35m, is widely distributed in some provinces of Vietnam. The essential oils from the twigs with leaves of the <i>Dacrycarpus imbricatus</i> was collected in Moc Chau Nature Reserve, Son La province and was obtained by steam distillation and the yield of essential oils was 0.025% from air-dry material. The essential oil is light yellow color and lighter than water. By using GC/MSD analysis, there are 52 constituents from leaves and twigs were identified and accounting for 95.25% of essential oil. The main constituents were 3-methyl-valeric acid (6.09%), β -caryophyllene (5.51%), Germacrene D (39.35%), bicyclogermacrene (4.89%), T- muurolol (4.22%). This is the first study on the chemical constituents of essential oils from the twigs with leaves of <i>Dacrycarpus imbricatus</i> in Vietnam.
Revised: 19/4/2023	
Published: 28/4/2023	
KEYWORDS	
Oil	
<i>Dacrycarpus imbricatus</i>	
Germacrene D	
3-methyl-valeric acid	
Son La	

THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA TINH DẦU CÀNH MANG LÁ LOÀI THÔNG NÀNG (*DACRYCARPUS IMBRICATUS* (BLUME) DE LAUB., Ở SƠN LA

Trần Huy Thái¹, Vũ Thị Thu Lê^{2*}, Nguyễn Thị Hiền¹

Trịnh Xuân Thành¹, Đinh Thị Thu Thủy³, Ngũ Trường Nhân⁴

¹Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Nông Lâm - ĐHTH Thái Nguyên

³Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên - Viện Hàn lâm khoa học công nghệ Việt Nam

⁴Đại học Tây Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 06/02/2023	Thông nang (<i>Dacrycarpus imbricatus</i> (Blume) de Laub.) là cây gỗ lớn, cao tới 35m, phân bố rộng rãi ở một số tỉnh của Việt Nam. Tinh dầu từ cành mang lá loài Thông nang (<i>Dacrycarpus imbricatus</i>) thu mẫu tại Khu bảo tồn thiên nhiên Xuân Nha, Mộc Châu, Sơn La, được chưng cất bằng phương pháp lôi cuốn hơi nước có hồi lưu. Hàm lượng tinh dầu từ cành mang lá Thông nang đạt 0,025% (theo nguyên liệu khô không khí). Tinh dầu có màu vàng nhạt, nhẹ hơn nước. Bằng phương pháp sắc ký khối phổ (GC/MSD) đã xác định được 52 cấu tử từ tinh dầu cành lá Thông nang chiếm 95,25% tổng lượng tinh dầu. Những thành phần chính của tinh dầu gồm: 3-methyl-valeric acid (6,09%), β -caryophyllene (5,51%), Germacrene D (39,35%), bicyclogermacrene (4,89%), T- muurolol (4,22%). Các dẫn liệu về thành phần hóa học của tinh dầu cành mang lá loài Thông nang lần đầu tiên được ghi nhận ở Việt Nam.
Ngày hoàn thiện: 19/4/2023	
Ngày đăng: 28/4/2023	
TỪ KHÓA	
Tinh dầu	
Thông nang	
Germacrene D	
3-methyl-valeric acid	
Sơn La	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7286>

* Corresponding author. Email: vuthithule@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Chi Thông nạng (*Dacrycartus*) thuộc họ Kim giao (Podocarpaceae). Trên thế giới, chi này có 9 loài, phân bố chủ yếu ở Myanmar, Trung Quốc, Ấn Độ, Malaysia, New Ghi Lân [1]-[3]. Ở Việt Nam, theo Nguyễn Tiến Hiệp, Nguyễn Đức Tổ Lưu và Võ Văn Chi, chi này có 1 loài là *Dacrycarpus imbricatus* (syn. *Podocarpus imbricatus* Blume) [1], [4]-[6].

Thông nạng, Thông lông gà, là cây cao tới 35 m với đường kính ngang ngực tới 1 m. Cây mọc đứng với thân thẳng, ít cành nhánh, là loài cây vượt tán rừng với tán lá rộng, hình vòm, các cành dưới thấp mọc rủ. Vỏ màu nâu đỏ hoặc trắng ở phần trên của cây. Lá có hai dạng là lá trên cây già thực tế trở thành dạng vảy, xếp gối lên nhau, có gờ ở mặt lưng, hình tam giác dài, 1-3 x 0,4-0,6 mm; lá non xếp thành hai dãy, gần hình dải, dạng lông chim, dài 6-17 mm rộng 1,2-2,2 mm, dần dần mất cách xếp hai dãy khi cây trưởng thành. Nón cái đơn độc hay thành cặp 2 ở đỉnh nhánh con với lá biến đổi dạng lá bắc nhỏ dài 3 mm ở gốc, chỉ có một hạt hữu thụ, để màu lục xám, khi chín màu đỏ. Nón đực hình trụ mọc ở nách lá, dài 1 cm. Hạt hình trứng, dài 0,5-0,6 cm.

Cây phân bố rộng từ Tuyên Quang, Lào Cai, Sơn La, Hoà Bình, Quảng Ninh, Ninh Bình, Nghệ An, Hà Tĩnh, Quảng Bình, Quảng Trị, Thừa Thiên Huế, Quảng Nam, Kon Tum, Gia Lai, Đắk Lắk, Lâm Đồng, Khánh Hoà. Trên thế giới cây phân bố ở Myanmar, Trung Quốc, Lào, Malaysia, Philippin, Indonesia, New Guinea [3], [4], [6].

Cây mọc ở vùng đồi núi thấp đến trung bình, độ cao từ 500–1500 m, cây ưa sáng và ẩm, thường mọc thuần loại hay hỗn giao với một số cây lá kim như Kim giao Nam (*Nageia wallichianus*), Đinh tùng (*Cephalotaxus mannii*)... hay lá rộng thường xanh trên sườn núi, gần khe suối.

Công dụng: Cây cho gỗ đẹp, nhẹ, dễ gia công, sử dụng làm đồ nội thất, bột giấy. Cây có thể trồng để phục hồi rừng và làm cảnh. Ở Vân Nam (Trung Quốc), cây được sử dụng làm thuốc trị sát trùng, tiêu thũng, chống ngứa [1], [4], [6], [7].

Các thông tin trên thế giới về thành phần hóa học và hoạt tính sinh học của loài Thông nạng trên thế giới hầu như rất ít. Mới chỉ có một số công bố nghiên cứu về đa dạng di truyền trong việc tách và nghiên cứu đặc điểm của các locus đa hình của loài này tại Trung Quốc [8]. Theo Đặng Viết Hậu và cộng sự (2017), thành phần hóa học loài Thông nạng thu ở Lâm Đồng gồm 4 hợp chất được phân lập từ dịch chiết hexane của lá và cành loài này. Các hợp chất đó là spathulenol, và 3 diterpene gồm có palmitic acid, *trans*-communic acid, *cis*-communic acid, trong đó hợp chất palmitic acid có hoạt tính chống 2 dòng tế bào ung thư là KB (ung thư biểu mô miệng) và Hep G2 (ung thư biểu mô gan) với giá trị của IC₅₀ là 173,8 và 99,6 μ M [9]. Theo Lưu Đàm Cư và cộng sự (2020), thành phần của tinh dầu Thông nạng bước đầu ghi nhận có 3 hợp chất α -pinen, β -pinen và caryophyllene có mặt trong lá Thông nạng ở Tây Nguyên, nhưng không công bố hàm lượng tinh dầu của chúng và những hợp chất khác ra sao [10].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu thành phần hóa học của tinh dầu từ cành mang lá loài Thông nạng thu mẫu tại Khu bảo tồn thiên nhiên (KBT TN) Xuân Nha, Vân Hồ, Sơn La. Đây là các dẫn liệu về tinh dầu Thông nạng lần đầu tiên được ghi nhận ở Việt Nam.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là cành mang lá Thông nạng (*Dacrycarpus imbricatus*) thu mẫu vào tháng 02/2022 tại KBT TN Xuân Nha, huyện Vân Hồ, tỉnh Sơn La. Ký hiệu mẫu TNTV 53, được lưu giữ và giám định bởi TS. Đỗ Văn Hải, Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật Việt Nam.

Hàm lượng tinh dầu (%) được tính theo nguyên liệu khô không khí (khô ngoài không khí) và nguyên liệu khô tuyệt đối (nguyên liệu đã trừ độ ẩm, được sấy ở 100 – 105°C trong thời gian khoảng 30 phút cho đến khi khối lượng nguyên liệu không đổi), được tính theo công thức $X = a.100/b$; trong đó, a: thể tích tinh dầu (ml), b: khối lượng nguyên liệu (g) [11] và được xác định bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước có hồi lưu trong thiết bị Clevenger. Định tính theo phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MSD) và định lượng theo phương pháp sắc ký khí

ion hóa ngọn lửa (GC/FID). Tinh dầu được làm khan bằng Na_2SO_4 và để trong tủ lạnh ở nhiệt độ $< 5^\circ\text{C}$. Thiết bị GC-MSD: Sắc ký khí Agilent 7890A ghép nối với Mass Selective Detector Agilent 5975C, cột HP-5MS có kích thước ($60\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$). Chương trình nhiệt độ với điều kiện 60°C , tăng nhiệt độ $4^\circ\text{C}/\text{phút}$ cho đến 240°C . Khí mang He. Nhiệt độ buồng chuyển tiếp là 270°C , phá mảnh hoàn toàn với hiệu điện thế đầu dò là 70 eV và dây phổ 35-450Da ở 4 lần quét/giây. Các thành phần được xác định dựa trên hệ số lưu giữ của chúng (tính toán theo dãy đồng đẳng n-alkane) và so sánh phổ khối của chúng với dữ liệu phổ khối chất chuẩn lưu trong thư viện phổ (HPCH1607, NIST08, Wiley09). Hàm lượng tương đối của các thành phần được tính toán dựa trên diện tích pic thu được từ sắc ký đồ ion hóa ngọn lửa FID. Phần mềm xử lý dữ liệu được sử dụng là Chemstation và phần mềm xử lý phổ khối là Mass Finder 4.0 [12].

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Hàm lượng tinh dầu từ cành mang lá loài Thông nàng (*Dacrycarpus imbricatus* (Blume) de Laub.) đạt 0,025% (theo nguyên liệu khô không khí). Tinh dầu là chất lỏng có màu vàng nhạt, nhẹ hơn nước.

Thành phần hóa học của tinh dầu từ cành mang lá loài Thông nàng được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học của tinh dầu từ cành mang lá loài Thông nàng

TT	RI	RI ^a	Hợp chất	Tỷ lệ (%)
1	850	859	z-hex-3-en-1-ol	1,73
2	860	861	z-hex-2-en-1-ol	0,20
3	861	871	n-hexanol	0,17
4	939	939	α -pinene	1,16
5	975	947	3-methyl-valeric acid	6,09
6	977	979	1-octen-3-ol	1,83
7	985	979	β -pinene	0,18
8	1034	1029	limonene	0,19
9	1101	1097	linalool	0,11
10	1118	1103	E-4,8-dimethylnona-1,3,7-triene	0,58
11	1164	1156	n-octanoic acid	0,66
12	1175	1169	Borneol (endo borneol)	0,13
13	1198	1189	α -terpineol	0,14
14	1293	1287	safrole	0,11
15	1349	1338	δ -elemene	0,14
16	1390	1377	α -copaene	0,28
17	1404	1391	Cis- β -elemene	1,22
18	1436	1421	β -ylangene	0,33
19	1438	1419	E-caryophyllene (β -caryophyllene)	5,51
20	1446	1434	β -gurjunene	0,43
21	1458	1441	aromadendrene	0,44
22	1470	1455	α -humulene	3,95
23	1488	1477	Trans-cadina-1(6)4-diene	0,30
24	1492	1480	γ -muurolene	1,92
25	1496	1485	α -amorphene	1,03
26	1500	1485	Germacrene D	39,35
27	1511	1496	γ -amorphene	0,37
28	1513	1497	Viridiflorene	0,89
29	1514	1500	α -muurolene	2,84
30	1515	1500	bicyclogermacrene	4,89
31	1522	1512	δ -amorphene	0,35
32	1529	1514	γ -cadinene	1,25
33	1536	1523	δ -cadinene	4,09
34	1542	1530	zonarene	0,22

TT	RI	RI ^a	Hợp chất	Tỷ lệ (%)
35	1549	1535	<i>Trans</i> -cadin-1,4-diene	0,17
36	1554	1539	α -cadinene	0,24
37	1568	1563	<i>E</i> -nerolidol	0,21
38	1595	1578	spathulenol	1,37
39	1605		Unknown (161, 204, RI 1605)	1,67
40	1610	1581	<i>Trans</i> -dracunculifoliol	0,35
41	1615	1591	Cubeban-11-ol	0,29
42	1622	1599	rosifoliol	0,52
43	1635	1619	1,10-di-epi-cubenol	0,52
44	1636	1621	Dill apiole	0,31
45	1643	1617	junenol	1,66
46	1647	1629	1-epi-cubenol	0,44
47	1660	1642	Epi- α -muurolol (T-muurolol)	4,22
48	1664	1646	α -muurolol (δ -cadinol)	1,13
49	1671	1654	α -cadinol	1,00
50	1677	1660	Neo-intermedeol	0,57
51	1767	1711	<i>E</i> -Ethyl-p-methoxycinnamate	0,23
52	1884	1817	6,10,14-trimethylpentadecan-2-one	0,48
			Tổng	95,25
			Các monoterpene	2,24
			Các monoterpene với dẫn xuất oxy	10,87
			Các sesquiterpene	70,02
			Các sesquiterpene với dẫn xuất oxy	11,10
			Các hợp chất khác	1,02

Ghi chú: RI: Retention index; Chỉ số lưu giữ tính toán bằng phần mềm của mẫu thử.

RI^a: Tham khảo từ thư viện HPCH 1067.

Từ Bảng 1 ta thấy, 52 cấu tử của tinh dầu từ cành mang lá Thông nạng (chiếm 95,25% tổng lượng tinh dầu đã được xác định), 01 hợp chất chưa xác định (chiếm 1,67%). Những thành phần chính của tinh dầu gồm: 3-methyl-valeric acid (6,09%), β -caryophyllene (5,51%), Germacrene D (39,35%), bicyclogermacrene (4,89%), T-muurolol (4,22%). Trong tinh dầu, các hợp chất thuộc nhóm monoterpene và dẫn xuất chứa oxy chiếm 13,11% và các hợp chất thuộc nhóm sesquiterpene và dẫn xuất chứa oxy chiếm 82,14%.

4. Kết luận

Hàm lượng tinh dầu từ cành mang lá Thông nạng (*Dacrycarpus imbricatus* (Blume) de Laub.) đạt 0,025% (theo nguyên liệu khô không khí). Tinh dầu là chất lỏng có màu vàng nhạt, nhẹ hơn nước.

Bằng phương pháp sắc ký khối phổ (GC/MSD), đã xác định được 52 cấu tử của tinh dầu từ cành mang lá Thông nạng (chiếm 95,25% tổng lượng tinh dầu), 01 hợp chất chưa xác định (chiếm 1,67%). Những cấu tử chính của tinh dầu gồm: 3-methyl-valeric acid (6,09%), β -caryophyllene (5,51%), Germacrene D (39,35%), bicyclogermacrene (4,89%), T-muurolol (4,22%). Các dẫn liệu về thành phần hóa học của tinh dầu từ cành mang lá Thông nạng là ghi nhận mới ở Việt Nam.

Lời cảm ơn

Công trình được thực hiện nhờ sự hỗ trợ kinh phí của Nhiệm vụ UQĐTCB.05/22-24.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] C. V. Vo, *Common botanical dictionary*. Science and Technology Publishing House, 2004, p. 874.
- [2] J. M. Kalw and M. Palmer, "Review of plant list.org, a working list of all plant species," *Journal of Vegetation Science*, vol. 23, no. 5, 2012, doi: 10.1111/j.1654-1103.2012.01407.x.
- [3] Flora of China, *FOC family list*, Podocarpaceae, 2000, vol. 4, p. 79.

-
- [4] H. T. Nguyen, L. K. Phan, L. T. D. Nguyen, P. Ian Thomas, A. Farjon, L. Averyanov, and J. Regarodo, *Vietnamese conifers study conservation status 2004*. Social Labor Publishing House, 2005, pp. 98-101.
- [5] H. H. Pham, *Vietnamese plants*. Book I, vol. I, pp. 270-273, 1991.
- [6] L. T. D. Nguyen and P. Ian Thomas, *Coniferous trees in Vietnam*. The gioi Publishing House, 2004.
- [7] C. V. Vo, *Dictionary of Vietnamese medicinal plants*, vol. 2. Medical Publishing House, 2012, pp. 809-810.
- [8] N. Li, Q. Deng, L. Huang, Y. Su, and T. Wang, "Isolation and characterization of ten polymorphic microsatellite loci for a vulnerable species *Dacrycarpus imbricatus* (Podocarpaceae) in China," *Biochemical Systematics and Ecology*, vol. 54, pp. 83-87, 2014.
- [9] H. V. Dang, T. T. Nguyen, A. H. T. Nguyen, Q. D. Tran, T. D. Dao, N. H. T. Le, T. X. Bui, T. L. Nguyen, L. V. Tran, S. V. Tran, and T. T. Trinh, "Terpenoids from *Dacrycarpus imbricatus*," *Vietnam Journal of Chemistry, International Edition*, vol. 55, no. 6, pp. 734-737, 2017.
- [10] C. D. Luu, A. N. D. Luu, B. K. Ninh, C. T. Nguyen, D. H. Nguyen, H. V. Nguyen, H. V. Bui, H.Q. Nguyen, H. V. Do, T. V. Bui, and T. X. Trinh, *Essential oil plants in the Central Highlands and application prospects*. Publishing House of Natural Science and Technology, 2020.
- [11] Ministry of Health, *Vietnamese Pharmacopoeia*, vol. 1, Medical Publishing House, 1977, pp. 733-734.
- [12] R. P. Adams, *Identification of essential oil components by gas chromatography/quadrupole mass spectroscopy*, Allured Publishing Corporation, 2004.