

# Về thành phần hóa học tinh dầu thông ba lá (*Pinus khasya* Royle) vùng Lâm Đồng, Việt Nam.

Phan Tổng Sơn, Nguyễn Văn Đậu

Họ thông (*Pinaceae*) là một họ lớn mọc tự nhiên và được trồng phổ biến ở nhiều nơi trên thế giới. Trong số các sản phẩm thu được từ cây thông, tinh dầu thông (Oil of Turpentine) — phần chưng cất sang khi ta chưng cất lõi cuộn hơi nước mù nhựa thông (Turpentine)—được sử dụng trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật cũng như cho các mục tiêu y dược học. Việc sử dụng này tùy thuộc vào thành phần của tinh dầu và thành phần này phân biệt nhau tùy theo xuất xứ của loài thông tương ứng [1]. Chẳng hạn tinh dầu thông *Pinus palustris* Miller ở Bắc Mỹ chứa 64%  $\alpha$ -pinen, 32%  $\beta$ -pinen và các thành phần khác, trong khi tinh dầu *Pinus silvestris* L của Liên Xô có 68%  $\alpha$ -pinen, 19% d- $\Delta^3$ -caren; tinh dầu *Pinus silvestris* L của Đức chứa tới 30%  $\Delta^3$ -caren, 39%  $\alpha$ -pinen, 17%  $\beta$ -pinen, và tinh dầu *Pinus longifolia* Roxb. của Ấn độ có hàm lượng cao chất sesquiterpen longifolen (20%) và hàm lượng monotерpen tương đối thấp (25%  $\alpha$ -pinen, 10%  $\beta$ -pinen). Trong khi phổ biến pinen hoặc  $\Delta^3$ -caren xuất hiện với hàm lượng cao, thì cũng có tinh dầu chứa chủ yếu limonen (*Pinus serotina* Sudw.) hoặc n-heptan (*Pinus sabiniana*).

Nước ta có điều kiện thiên nhiên thích hợp cho nhiều loài thông phát triển [2]. Loài thông *Pinus khasya* Royle mọc ở một số tỉnh miền núi Bắc bộ và Trung bộ như Lai châu, Cao bằng, Lạng sơn, Quảng ninh, và ở vùng rừng Đà Lạt [3]. Kết quả khảo sát sơ bộ bằng sắc ký khí một số mẫu tinh dầu thông Lâm Đồng cho thấy sự có mặt của  $\alpha$ -pinen và camphen [3]. Do có những hạn chế về mặt phương pháp, thành phần tinh dầu các loài thông của ta, trong đó có tinh dầu *Pinus khasya* Royle, còn chưa được khảo sát đầy đủ. Trong bài này chúng tôi thông báo kết quả khảo sát thành phần tinh dầu thông *Pinus khasya* Royle mọc ở vùng Lâm đồng. Tinh dầu được thu bằng cách chưng cất lõi cuộn hơi nước mù nhựa chích mới từ loài thông vừa nói và dành riêng cho khảo sát này, hiệu suất đạt 18% so với lượng mù nhựa.

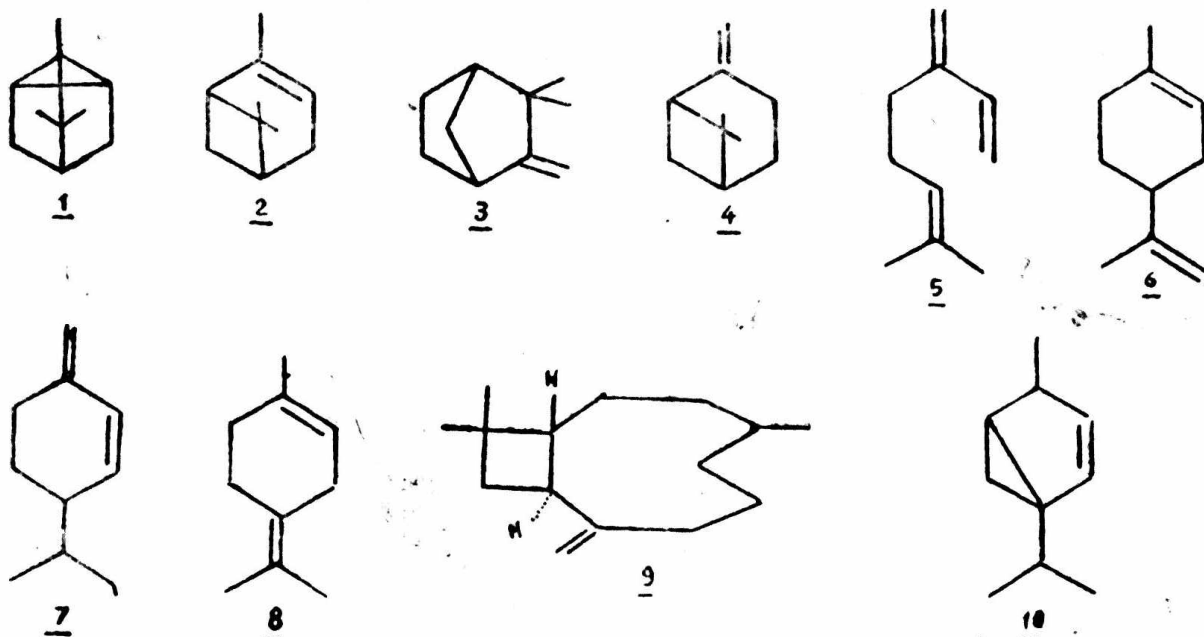
Trong việc phân tích các thành phần của tinh dầu chúng tôi đã sử dụng phương pháp kết hợp sắc kí khí—phổ khối lượng (Techniques of Combined Gas Chromatography/Mass Spectrometry). Để phân tách các thành phần, chúng tôi đã sử dụng một thiết bị sắc kí khí có cột mao quản thủy tinh dài 25m, được tẩm bằng SIL 19 CB. Việc nhận biết các thành phần được thực hiện bằng cách so sánh

các phổ khối lượng với phổ của các chất dẫn trong tài liệu [4,5], thông qua việc xử lý nhờ máy tính điện tử. Bảng 1 cho thấy hàm lượng phần trăm (trị số FID) của từng thành phần (chỉ ghi những thành phần với hàm lượng không quá nhỏ): các thành phần được sắp xếp theo thứ tự thời gian lưu tăng dần trong sắc kí khí dưới các điều kiện ghi đo được nêu ở phần thực nghiệm.

Bảng 1: Thành phần hóa học tinh dầu thông ba lá (*Pinus khasya* Royle) Lâm đồng

Số thứ tự	Hợp chất	Thời gian lưu trong sắc kí khí (phút) <sup>1</sup>	Hàm lượng (%)
1	Tricyclen (1)	2 phút 53 giây	0,2
2	$\alpha$ - Pinen (2)	2 » 58 »	62,6
3	Camphen (3)	3 » 01 »	2,0
4	$\beta$ - Pinen (4)	3 » 21 »	4,1
5	Myrcen (5)	3 » 32 »	2,2
6	Limonen hoặc Dipenten (6)	4 » 03 »	2,2
7	$\beta$ - Phellandren (7)	4 » 27 »	26,4
8	Terpinolen (8)	5 » 32 »	0,2
9	Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$	15 » 39 »	0,03
10	$\beta$ - Caryophyllen (9)	16 » 09 »	0,02

1) Về điều kiện chạy sắc kí khí: xem phần thực nghiệm.



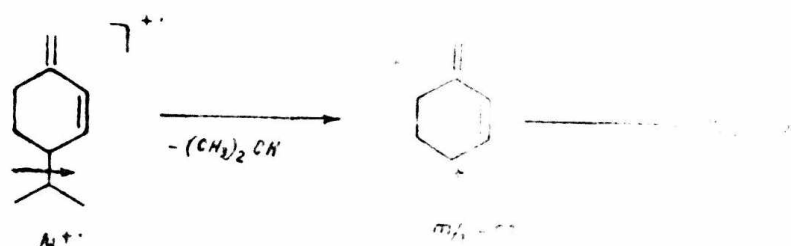
Như vậy tinh dầu thông *Pinus khasya* Royle Lâm đồng chứa chủ yếu các monoterpen (về các hydrocarbon này xem thêm [6] và thành phần của nó phân biệt với thành phần tinh dầu thông *Pinus khasya* của một số miền khác (theo

tài liệu [1] tinh dầu *Pinus khasya* của Miến điện chứa 70,6%  $\alpha$ -pinen, 11,7%  $\beta$ -pinen, ngoài ra còn chứa longifolosen). Điều đáng chú ý là ngoài  $\alpha$ -pinen (2) là thành phần chính, tinh dầu *Pinus khasya* Lâm đồng chứa một hàm lượng khá cao  $\beta$ -phellandren (7). Phổ khối lượng của thành phần này có những đỉnh đặc trưng sau (trị số ghi trong dấu ngoặc đơn là cường độ tính theo % so với đỉnh cơ sở):

$m/z =$

136 (17,5)  $M^{+}$ ; 121 (4); 107 (2); 105 (1); 95 (1); 94 (13,5); 93 (100); 92 (7); 91 (23,5); 81 (1); 80 (10); 79 (15); 78 (5); 77 (27); 69 (5); 67 (2); 65 (5); 55 (1,5); 53 (3,5); 51 (2,5); 43 (5); 41 (10).

Do  $\beta$ -phellandren có một nhóm izopropyl nằm ở vị trí allyl đối với một nối đôi, việc hình thành đỉnh cơ sở ở  $m/z = 93$  có thể được giải thích bởi một cơ chế phân cắt allyl:



Ion mảnh này, do có một liên kết allylic dễ đứt, lại có thể thông qua một sự phân cắt và đóng vòng lại để cho một mảnh có  $m/z = 79$ .

Do có những nét tương tự về cấu trúc giữa  $\beta$ -phellandren (7) và  $\beta$ -thujen (10) phổ khối lượng của hai chất này rất giống nhau, khiến cho việc nhận dạng  $\beta$ -phellandren trong tinh dầu thông *Pinus khasya* Lâm đồng qua phổ khối lượng gặp một số khó khăn nhất định. Tuy nhiên nhờ xử lý bằng máy tính điện tử nên đã có thể đánh giá tất cả các chi tiết của phổ, và vì vậy đã cho phép nhận dạng  $\beta$ -phellandren trong tinh dầu khảo sát, như đã trình bày ở trên.

Để khẳng định thêm,  $\beta$ -phellandren đã được tách ra dưới dạng tinh khiết bằng cách chưng cất phân đoạn tinh dầu *Pinus khasya* Royle, sau đó được làm sạch bằng sắc kí đầy trên cột nhồi với than hoạt tính. Trị số chiết suất, phổ hồng ngoại, phổ tử ngoại của nó phù hợp với trị số chiết suất, phổ hồng ngoại và phổ tử ngoại của  $\beta$ -phellandren đã công bố trong tài liệu [7]. Chúng tôi cũng đã nhận được  $\alpha$ -pinen tinh khiết thông qua việc chưng cất phân đoạn tinh dầu. Các hằng số vật lý và phổ hồng ngoại của nó phù hợp với các hằng số và phổ hồng ngoại của  $\alpha$ -pinen đã công bố trong tài liệu [7].

## PHẦN THỰC NGHIỆM

### Chưng cất mù nhựa thông

360g mù nhựa thông ba lá (*Pinus khasya* Royle) Lâm đồng (đùng loại mới chích từ cây ra) được chưng cất lôi cuốn hơi nước cho đến khi phần nước chưng cất sang trở nên trong suốt (khoảng trên hai giờ). Sau khi tách riêng lấy phần dầu, phần nước được bão hòa bằng muối ăn, rồi chiết với ete dầu hỏa (độ sôi:

30–60°C). Ta đổ chung phần dầu vào với dịch etc dầu hỏa này, làm khan bằng natri sunfat. Sau khi loại hết dung môi, ta thu được 64,5g tinh dầu thông; hiệu suất đạt 18% so với lượng mù nhựa.

Tinh dầu này có :

$$n_D^{20} = 1,4660; d_{20}^{20} = 0,8530; \alpha_D^{21} = +28,60 \text{ (chiều dài ống đo = 1 dm)}$$

Điều kiện phân tích

Các phân tích nhờ kết hợp sắc kí khí—Phổ khối lượng được thực hiện trên máy VG—micromass 7070 F; Thiết bị sắc kí khí có cột mao quản SIL 19 CP có độ dài 25m, đường kính trong 0,22mm; phổ khối lượng ghi ở 70eV. Điều kiện chạy sắc kí khí: tốc độ khí mang (nitơ): 1,5ml/phút; chạy chương trình nhiệt độ: ở 70°C (4 phút), 70°C—270°C (4°C/phút).

Chưng cất tinh dầu thông *Pinus khasya* Royle Lâm đồng

50g tinh dầu *Pinus khasya* Royle được chưng cất trên cột Vigreux dài 20cm với tốc độ 8 giây/giọt. Kết quả thu được ghi ở bảng 2.

Bảng 2: Kết quả chưng cất phân đoạn tinh dầu *Pinus khasya*

Số thứ tự	Nhiệt độ (°C)/p (tor)	Lượng chất (g)	$n_D^{20}$	Ghi chú
1	45,5/20	1,80	1,4655	$\alpha$ - Pinen tinh khiết 95%
2	45,5 — 52,5/20	22,50	1,4662	$\alpha$ - Pinen tinh khiết 98% ( $d_{20}^{20}=0,8580; \alpha_0 + 39,1^\circ$ (l = 1dm))
3	32 — 40/3	7,40	1,4790	$\beta$ - Phellandren, tinh khiết 80%
4	68,5 — 74/4	8,10	1,4860	Hỗn hợp phức tạp
5	Cặn	10,20		

Tinh chế  $\beta$ -phellandren nhờ phương pháp sắc ký dày

2.0g phân đoạn 3 được làm sạch bằng sắc kí dày trên cột nhồi với 5,0g than hoạt đã được tẩm với 2% dung dịch  $ZnCl_2$ ; dung môi dày là benzyl clorua, ta thu được  $\beta$ -phellandren có:  $n_D^{22} = 1,4780$ .

Phổ hồng ngoại và phổ tử ngoại trùng với phổ của chất mẫu ghi ở tài liệu [7].

Các tác giả chân thành cảm ơn đồng chí Trần quốc Túy, phân viện đặc sản rừng, Bộ Lâm nghiệp, trong khuôn khổ kế hoạch hợp tác khoa học đã cung cấp mẫu mù nhựa thông *Pinus khasya* Royle Lâm Đồng để nghiên cứu.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E. Gildemeister/Fr. Hoffmann, Die atherischen Öle, tập 4, tr. 39—223, Akademie—Verlag Bern, 1956

2. Võ Văn Chi, Vũ Văn Chuyên, Phan Nguyễn Hồng, Trần Hợp, Lê Khả Kế và Đỗ Tử Lợi. Cây cỏ thường thấy ở Việt Nam, tập 6, tr. 16., Nxb Khoa học và Kỹ thuật Hà nội, 1976

3. Nguyễn Mai Liên, Huỳnh Hữu Ngọc. Tạp chí Hóa học, T 23, N° 3, tr 7-10, 1986.

4. E. Steahagen, F.W.Me. Lafferty, S. Abrahamsson, Registry of Mass Spectral Data, John Wiley Son, Inc; New York, London Sydney, Toronto (1974)

5. Alan F. Thomas et B. Willhalm, Helv. Chim. Acta 47, 475 (1964)

6. E. Gildemeister/Fr Hoffmann. Die ätherischen Öle, tập 3a, Akademie – Verlag Berlin, 1950.

7. M. Horak, O.Mottl, J.Piiva, F. Sorm, Die Terpenen, Sammlung der Spektresen und physikalischen Konstanten, Teil II, M 5<sup>1</sup>, Akademie-Verlag Berlin, 1963.

Фан Тонг Шон, Нгуен Ван Дау

О ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВАХ ТЕРПЕНТИННОГО МАСЛА  
ДЕРЕВА *Pinus khasya* Royle В ПРОВИНЦИИ ЛАМ ДОНГ, ВЬЕТНАМА

Терпентинное масло дерева *Pinus khasya* Royle, которое растёт в провинции Лам Донг, было анализировано методом комбинированной техники газ-хроматографии — масса спектра. Главными компонентами этого масса являются  $\alpha$  — пинен (62,6%) и  $\beta$  — фелландрен (26,4%).

Phan Tong Son, Nguyen Van Dau

ON A CHEMICAL CONSTITUTION OF THE ESSENTIAL OIL  
OF *pinus khasya royle* IN PROVINCE LAM DONG, VIET NAM

The essential oil of *Pinus khasya* Royle which grows in Lam dong, Vietnam was examined by means of the techniques of Combined gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC – MS) The main constituents of the oil are  $\alpha$  – pinene (62,6%) and  $\beta$ –phellandrene (26,4%).

Bộ môn Hóa hữu cơ

Trường Đại học Tổng hợp Hà nội

Nhận bài ngày 15-4-1987