

NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ TÁC DỤNG CHỐNG OXY HÓA CỦA VỎ QUẢ CÀ PHÊ THU HÁI TẠI GIA LAI *COFFEA CANEPHORA* PIERRE EX A. FROEHNER, RUBIACEAE

Lâm Trịnh Diễm Ngọc¹, Dương Văn Thọ¹, Võ Thị Thu Hương¹, Lê Phạm Quỳnh Trân¹,
Quách Nguyễn Tố Uyên¹, Nguyễn Thị Diệu Linh¹, Nguyễn Thị Ngọc Chi^{1*}

¹ Khoa Dược, Trường Đại học Y Dược Thành phố Hồ Chí Minh
41-43 Đinh Tiên Hoàng, Bến Nghé, Quận 1, Thành phố Hồ Chí Minh

* Tác giả chịu trách nhiệm chính: nguyenthingocchi@ump.edu.vn

Ngày nhận bài: 13.11.2021, Ngày chấp nhận: 20.12.2021, Ngày đăng: 30.03.2022

TÓM TẮT:

Trong ngành công nghiệp cà phê, vỏ quả là một nguồn phế phẩm lớn cần được tái sử dụng để tăng giá trị kinh tế và giảm ô nhiễm môi trường. Đề tài tiến hành nghiên cứu các thành phần hóa học có trong vỏ quả cà phê *Coffea canephora* thu tại Gia Lai nhằm cung cấp thêm thông tin để có thể sử dụng nguyên liệu này làm ra các sản phẩm ứng dụng. Kết quả nghiên cứu hoạt tính chống oxy hóa cho thấy, dịch chiết ethanol 50% vỏ quả cà phê thể hiện hoạt tính chống oxy hóa trên mô hình càn quét gốc tự do DPPH mạnh hơn so với dịch chiết ethanol 96% và 70%. Sử dụng các phương pháp chiết xuất, phân lập, tinh chế, đề tài đã phân lập được năm hợp chất (1-5). Cấu trúc hóa học của các hợp chất này được xác định là β -sitosterol, ethyl caffeate, caffeine, daucosterol và (+)-catechin dựa trên các dữ liệu hóa lý, phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR và phổ khối MS. Kết quả nghiên cứu là tiền đề cho các nghiên cứu trong tương lai để đánh giá tác dụng sinh học của vỏ quả cà phê.

Từ khóa: Vỏ quả cà phê, *Coffea canephora*, caffeine, catechin, chống oxy hóa

STUDY ON CHEMICAL CONSTITUENTS OF COFFEE HUSKS COLLECTED IN GIA LAI (*COFFEA CANEPHORA* PIERRE EX A.FROEHNER, RUBIACEAE)

Lam Trinh Diem Ngoc¹, Duong Van Tho¹, Vo Thi Thu Huong¹, Le Pham Quynh Tran¹,
Quach Nguyen To Uyen¹, Nguyen Thi Dieu Linh¹, Nguyen Thi Ngoc Chi^{1*}

¹ Faculty of Pharmacy, University of Medicine and Pharmacy in Ho Chi Minh City
41-43 Dinh Tien Hoang, Ben Nghe, District 1, Ho Chi Minh 700000, Vietnam

* Corresponding author: nguyenthingocchi@ump.edu.vn

Received: November 13, 2021, Accepted: December 20, 2021, Published: March 30, 2022

ABSTRACT:

Coffee husks are the major residues from the processing of coffee that should be reused to bring more financial value and reduce environmental problem. This study is carried out to isolate the components from the coffee husks *Coffea canephora* P. collected in Gia Lai aiming to use as medicinal material. Preliminary phytochemical survey, extraction, separation, isolation and purification were done as routine work. Ethanol 50% extract showed strong antioxidant activity in comparison with ethanol 96% and 70% extracts. Five compounds were isolated and their chemical structure were identified as β -sitosterol, ethyl caffeate, caffeine, daucosterol and (+)-catechin basing on spectroscopic methods (NMR, MS) and comparison with literatures. These results are the premise for future studies to evaluate the bioactivities of coffee husks.

Keywords: Coffee husk, *Coffea canephora*, caffeine, catechin, antioxidant activity

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cây Cà phê được di thực vào Việt Nam bởi các nhà truyền giáo Pháp vào năm 1857. Hiện nay, ở nước ta trồng chủ yếu 3 loài: Cà phê chè (*Coffea arabica* L., còn gọi là Cà phê arabica), Cà phê vối (*Coffea canephora* Pierre ex A.Froehner, còn gọi là Cà phê robusta) và Cà phê mít (*Coffea liberica* Hiern) (Stevens, 2001). Trong đó, loài *Coffea canephora* P. hay còn được gọi là Cà phê vối/Cà phê robusta chiếm phần lớn tổng sản lượng. Việt Nam cũng là nước sản xuất Cà phê robusta hàng đầu thế giới (Bùi Anh Võ và cộng sự, 2009).

Theo báo cáo thị trường cà phê của Tổ chức Cà phê Quốc tế (ICO) niên vụ 2019/20, Việt Nam là nước sản xuất và xuất khẩu cà phê đứng thứ hai thế giới sau Brazil (International Coffee Organization, 2020). Tuy nhiên, đi kèm với sản lượng cà phê không lồ là hàng triệu tấn vỏ quả bị xem như phế phẩm, thường được nông dân sử dụng làm phân bón, thức ăn gia súc, nguyên liệu đốt hoặc bị vứt bỏ gây ra nhiều vấn đề môi trường đáng quan ngại (Trần Thy Minh Kiều và cộng sự, 2020). Chính vì vậy, việc tận dụng nguồn vỏ quả cà phê này nhằm tăng giá trị kinh tế và giảm nguy cơ ô nhiễm môi trường cần được quan tâm. Trên thế giới, người ta cũng đã tiến hành nghiên cứu tận dụng và xử lý vỏ cà phê như tận dụng làm thức ăn gia súc và tách một số chất. Ở trong nước, các nhà khoa học cũng bắt đầu quan tâm đến nguồn phế thải này như thu pectin từ vỏ cà phê làm nguyên liệu chế biến thực phẩm, sản xuất ethanol sinh học từ vỏ cà phê (Đỗ Việt Phương và cộng sự, 2019). Các công bố trước đây cho thấy vỏ quả cà phê chứa các hợp chất phenolic như acid chlorogenic, flavan-3-ol, anthocyanin, acid hydroxycinnamic; alkaloid như caffein; tannin; carbohydrat; protein; lipid; pectin (Mander và cộng sự, 2010; Galanakis, 2017; Ramirez-Coronel và cộng sự, 2004). Trong đó, caffein, acid chlorogenic, flavonoid và diterpenoid (cafestol, kahweol) là các nhóm hợp chất được quan tâm nhiều trong ngành Dược vì có hoạt tính sinh học đa dạng như chống oxy hóa, chống ung thư, kháng khuẩn, giảm đau, hạ huyết áp, hạ đường huyết (Montagnana và cộng sự, 2012; Suzuki và cộng sự, 2006; Zottich và cộng sự, 2011; Duangjai và cộng sự, 2019; Hu và cộng sự, 2020). Tuy nhiên hiện nay các nghiên cứu trên thế giới và ở Việt Nam về thành phần hóa học và tác dụng sinh học trên vỏ quả cà phê vẫn còn ít và chưa đầy đủ.

Do đó, vỏ quả cà phê có thể xem là một nguồn vật liệu hữu cơ tiềm năng để nghiên cứu và phát triển thành nguyên liệu dùng làm thuốc hoặc thực phẩm chức năng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chiết xuất và phân lập thành phần hóa học chính và khảo sát hoạt tính chống oxy hóa thông qua khả năng càn quét gốc tự do 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) của vỏ quả cà phê.

II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng

Mẫu vỏ quả cà phê *C. canephora* P. được thu sau quá trình chế biến khô bởi Nguyễn Thị Ngọc Chi tại huyện Ia Grai, tỉnh Gia Lai, Việt Nam vào tháng 2 năm 2020. Mẫu có mã định danh là CP-022020, mẫu được lưu trữ tại Bộ môn Dược liệu, Khoa Dược, Đại học Y Dược TP. Hồ Chí Minh.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1 Khảo sát tác dụng chống oxy hóa của dịch chiết vỏ cà phê

DPPH là gốc tự do được dùng để thực hiện phản ứng mang tính chất sàng lọc tác dụng chống oxy hóa của mẫu nghiên cứu. Hoạt tính chống oxy hóa thể hiện qua việc làm giảm màu của DPPH, được xác định bằng cách đo quang ở bước sóng 517 nm (Ndhlala và cộng sự, 2010). Vỏ cà phê được chiết xuất với ethanol với 3 nồng độ khác nhau. 20 g vỏ cà phê được chiết bằng phương pháp đun hồi lưu với 150 mL ethanol 96%, 70% và 50%. Cô quay loại dung môi thu được các mẫu dùng để khảo sát tác dụng chống oxy hóa bằng phương pháp đánh bắt gốc tự do DPPH. Dung dịch DPPH được pha trong MeOH ở nồng độ 0,1 mM. Trong đĩa 96 giếng, 100 μ l mẫu thử được cho tác dụng với 100 μ l dd DPPH, ủ mẫu ở 37°C trong vòng 30 phút để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Các phản ứng được thực hiện ở chỗ tối. Sau đó độ hấp thụ được đo ở bước sóng 517 nm bằng máy iMark Microplate Reader. Mẫu thử được pha ở nồng độ 600 và 300 μ g/mL, nồng độ cuối cùng trong giếng lần lượt là 300 và 150 μ g/mL. Mỗi thử nghiệm tiến hành lặp lại 3 lần khác nhau.

Phần trăm ức chế DPPH được tính theo công thức sau

$$\% \text{ ỨC CHẾ} = \left(1 - \frac{\text{Abs mẫu thử} - \text{Abs mẫu thử trắng}}{\text{Abs mẫu chứng âm} - \text{Abs mẫu chứng trắng}}\right) \times 100$$

Trong đó: Abs là độ hấp thụ ở bước sóng 517 nm.

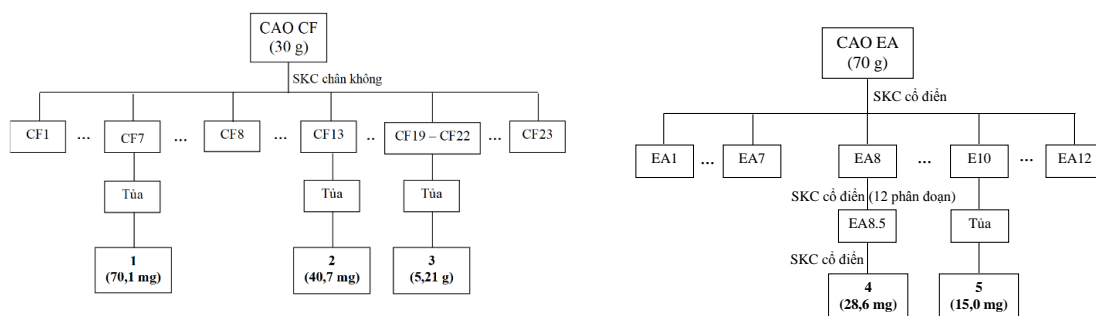
Mẫu thử trắng là mẫu không chứa dung dịch DPPH, mẫu chứng âm là mẫu không chứa dung dịch thử, mẫu chứng trắng là mẫu chỉ chứa MeOH. Hợp chất chống oxy hóa sử dụng làm đối chứng dương là quercetin (Aderogba và cộng sự, 2011).

2.2.2 Chiết xuất

10 kg vỏ quả cà phê *C. canephora* được chiết ngấm kiệt với ethanol 50% tới khi thu được 60 L dịch chiết. Cô dịch chiết để thu cao toàn phần, thu được 805,6 g cao EtOH 50%. Cao toàn phần được hòa vào nước, chiết phân bố lỏng – lỏng lần lượt với các dung môi cloroform (CHCl_3) và ethyl acetat (EtOAc). Dịch chiết phân đoạn CHCl_3 và EtOAc được cô thu hồi dung môi dưới áp suất giảm để thu các cao phân đoạn: 30 g cao CHCl_3 , 70 g cao EtOAc và 689 g cao nước.

2.2.3 Phân lập và tinh chế

Quá trình phân lập và tinh chế được tóm tắt ở **Hình 1**.



Hình 1. Sơ đồ chiết xuất và phân lập các hợp chất từ cao cloroform và cao ethyl acetat.

Cao CHCl_3 được phân tách thành các phân đoạn đơn giản hơn bằng kỹ thuật sắc ký cột chân không (pha động: n-hexan – EtOAc (100:0 \rightarrow 0:100)) thu được 23 phân đoạn (CF1-23). Phân đoạn CF7, CF13 và CF19 xuất hiện tủa, lọc và rửa tủa nhiều lần bằng dung môi lạnh thích hợp, thu được ba hợp chất **1**, **2**, và **3**.

Cao EtOAc được phân tách thành các phân đoạn đơn giản hơn bằng kỹ thuật sắc ký cột cố định (pha động: CHCl_3 – EtOAc (100:0 \rightarrow 0:100)). Từ 70 g cao qua sắc ký cột thu được 12 phân đoạn (EA1-12). Phân đoạn EA10 xuất hiện kết tinh, lọc và rửa tủa nhiều lần bằng methanol lạnh thu được hợp chất **4**. Phân đoạn EA8 được phân tách bằng sắc ký cột cố định (n-hexan – EtOAc (60:40 \rightarrow 0:100)), thu được 7 phân đoạn (EA8.1-EA8.7). Phân đoạn EA8.5 tiếp tục được phân tách bằng sắc ký cột cố định với hệ dung môi CHCl_3 – acetone (60:40) thu được hợp chất **5**.

2.2.4 Xác định cấu trúc chất tinh khiết phân lập được

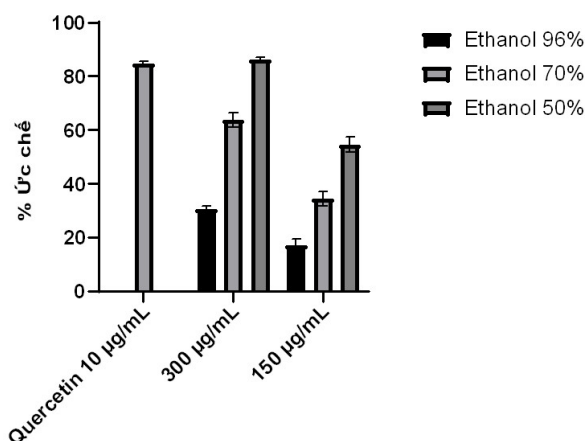
Các chất sau khi phân lập và kiểm tra độ tinh khiết được xác định cấu trúc dựa trên các đặc tính lý hóa, dữ liệu phổ NMR (Mitrev và cộng sự, 2019) và dữ liệu phổ MS. Phổ MS được thực hiện trên máy X500R QTOF (AB SCIEX, Anh) của Viện Hóa học, Thành phố Hồ Chí Minh. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) được đo tại Phòng Cấu trúc, Viện Hóa học thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trên máy Bruker AV500 và Viện Kiểm nghiệm thuốc Thành phố Hồ Chí Minh trên máy Bruker AV400.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát tác dụng chống oxy hóa của dịch chiết vỏ quả cà phê

Bảng 1. Khả năng ức chế DPPH của các mẫu khảo sát

Dịch chiết	Phần trăm ức chế DPPH	
	300 $\mu\text{g/mL}$	150 $\mu\text{g/mL}$
Ethanol 96%	30,59 \pm 1,29%	17,16 \pm 2,46%
Ethanol 70%	63,77 \pm 2,60%	34,52 \pm 2,64%
Ethanol 50%	86,27 \pm 0,73%	54,68 \pm 2,87%
Chứng dương	Quercetin (10 $\mu\text{g/mL}$): 84,72 \pm 0,72%	

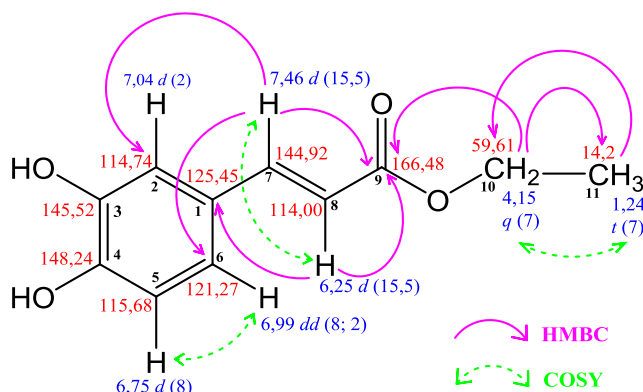


Hình 2. Phần trăm ức chế gốc tự do DPPH của các mẫu khảo sát.

Qua khảo sát ở 2 nồng độ 300 và 150 $\mu\text{g/mL}$, dịch chiết ethanol 50% cho thấy hoạt tính ức chế DPPH cao nhất trong tất cả các nồng độ khảo sát (86,27 \pm 0,73% và 54,68 \pm 2,87%, tương ứng) (**Bảng 1, Hình 2**). Điều này cho thấy các thành phần phân cực trong dịch chiết cho tác dụng chống oxy hóa tốt hơn các thành phần kém phân cực. Do vậy, ethanol 50% được chọn để chiết xuất nghiên cứu thành phần hóa học nhằm thu được các hợp chất có hoạt tính chống oxy hóa mạnh.

3.2 Xác định cấu trúc chất tinh khiết

3.2.1 Hợp chất 2



Hình 3. Cấu trúc và tương tác chính trên HMBC, COSY của hợp chất 2.

Bảng 3. So sánh phổ NMR của hợp chất 2 với ethyl caffeat

C	2 (DMSO- d_6 , 125/500 MHz)		Ethyl caffeat (DMSO- d_6 , 125/600 MHz) (Xiang và cộng sự, 2011)	
	δ_C ppm	δ_H ppm, mult. (J, Hz)	δ_C ppm	δ_H ppm, mult. (J, Hz)

1	125,5	-	127,5	-
2	114,7	7,04 <i>d</i> (2,0)	115,2	7,18 <i>d</i> (1,5)
3	145,5	-	145,5	-
4	148,3	-	148,7	-
5	115,7	6,75 <i>d</i> (8,0)	116,3	6,88 <i>d</i> (8,4)
6	121,3	6,99 <i>dd</i> (8,0; 2,0)	122,4	7,05 <i>dd</i> (8,4; 1,5)
7	144,9	7,46 <i>d</i> (15,5)	146,2	7,55 <i>d</i> (16,2)
8	114,0	6,25 <i>d</i> (15,5)	115,6	6,29 <i>d</i> (15,6)
9	166,5	-	167,4	-
10	59,6	4,15 <i>q</i> (7,0)	60,5	4,18 <i>q</i> (7,2)
11	14,2	1,24 <i>t</i> (7,0)	14,6	1,28 <i>t</i> (7,2)

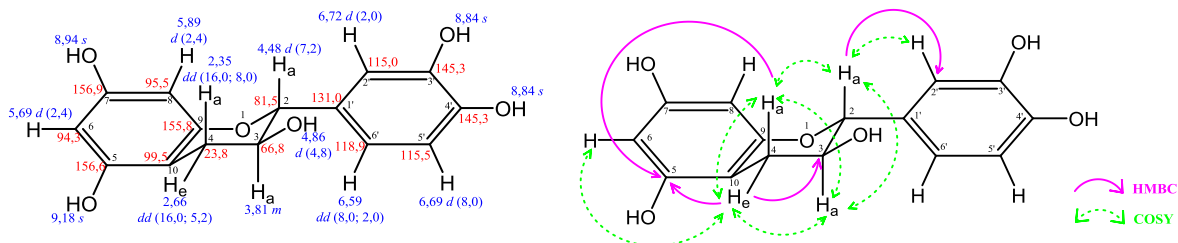
Phổ MS-ESI⁻ cho thấy tín hiệu mảnh ion phân tử [M – H]⁻ với $m/z = 207,44$; suy ra khối lượng phân tử của **2** là 208, tương ứng với công thức phân tử C₁₁H₁₂O₄, với độ bất bão hòa là 6. Phổ ¹³C-NMR của **2** cho 11 tín hiệu carbon, trong đó có 9 tín hiệu ở vùng trường thấp ($\delta_C > 100$), một carbon bậc IV cộng hưởng ở δ_C 166,5 ppm đặc trưng cho nhóm carbonyl; một tín hiệu của nhóm methylen ở 59,6 ppm và một tín hiệu của nhóm methyl ở 14,2 ppm. Phổ ¹H-NMR của **2** cho bộ ba tín hiệu proton của nhân thơm 6,75 *d* (8,0), 6,99 *dd* (8,0; 2,0) và 7,04 *d* (2,0) đặc trưng cho cấu trúc ABX; một cặp tín hiệu 7,46 *d* (15,5) và 6,25 *d* (15,5) với hằng số ghép $J = 15,5$ đặc trưng cho 2 proton olefin ở vị trí *trans*; hai tín hiệu 4,15 *q* (7,0) và 1,24 *t* (7,0) ứng với mảnh cấu trúc CH₃-CH₂-O- (ethoxy). Thông qua tương tác trên phổ HMBC và HSQC của H-2, H-5 và H-6 xác định được 6 carbon thơm có độ dời hóa học 125,5; 114,7; 145,5; 148,3; 115,7 và 121,3 ppm. Trên phổ HMBC, H-7 tương tác với C-2 (114,7) và C-6 (121,3) cho thấy nhóm olefin gắn với vòng thơm tại vị trí C-1, H-10 tương tác với C-9 (166,5) chứng tỏ nhóm ethoxy gắn trực tiếp với C-9. Phổ COSY cho thấy các tương tác giữa các proton kề cận nhau: H-5 (δ_H 6,75) và H-6 (δ_H 6,99), H-7 (δ_H 7,46) và H-8 (δ_H 6,25), H-10 (δ_H 4,15) và H-11 (δ_H 1,24). So sánh dữ liệu phổ NMR của hợp chất **2** và ethyl caffeate (Xiang và cộng sự, 2011) nhận thấy có sự tương đồng về phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR (Bảng 3). Do đó, **2** được xác định là ethyl caffeate, có cấu trúc như Hình 3.

3.2.2 Hợp chất 5

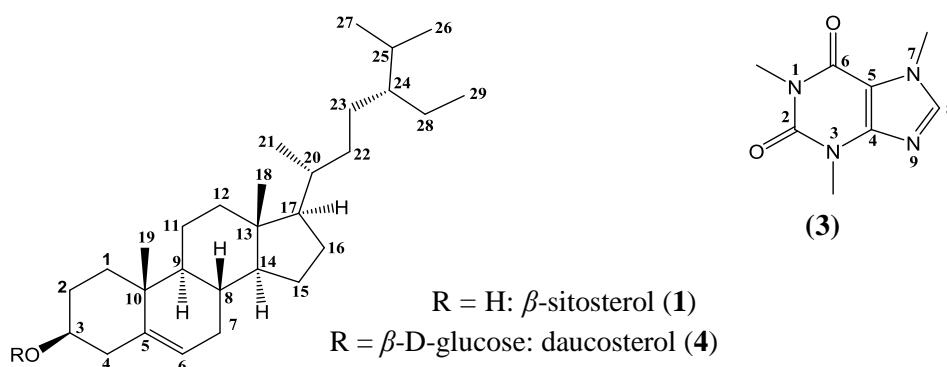
Phổ MS-ESI⁻ cho thấy tín hiệu của mảnh ion [M – H]⁻ tương ứng với $m/z = 289$ và mảnh [2M–H]⁻ với $m/z = 579$, suy ra **5** có khối lượng phân tử là 290, tương ứng với công thức phân tử C₁₅H₁₄O₆, với độ bất bão hòa là 9. Từ dữ liệu phổ ¹³C-NMR, ¹H-NMR, dự đoán hợp chất **5** có cấu trúc khung flavan-3-ol. Phổ ¹³C-NMR cho 15 tín hiệu carbon. Trong đó có 11 tín hiệu của vòng thơm ở vùng trường thấp (δ_C 94,3 – 156,9 ppm). Cường độ tín hiệu tại δ_C 145,3 ppm mạnh do C3' và C4' có cùng độ dời hóa học. Như vậy, hợp chất **5** có 12 carbon thơm ứng với vòng A và vòng C. Trong vùng trường cao có một tín hiệu nhóm methylen ở δ_C 23,8 ppm; hai tín hiệu nhóm methin downfield ở δ_C 66,8 và 81,4 ppm gợi ý rằng các carbon này gắn trực tiếp với oxy. Cả ba tín hiệu này ứng với ba carbon của vòng B. Phổ ¹H-NMR có bộ ba tín hiệu δ_H 6,69 *d* (8,0), δ_H 6,59 *dd* (8,0; 2,0) và δ_H 6,72 *d* (2,0) đặc trưng cho cấu trúc ABX; bốn tín hiệu proton của nhóm OH (δ_H 4,86; 9,18; 8,94; 8,84 ppm); 4 tín hiệu proton của nhóm methin (δ_H 4,48; 3,81; 6,72; 6,69 ppm) và hai tín hiệu proton của nhóm methylen ($\delta_{H_{4a}}$ 2,35; $\delta_{H_{4e}}$ 2,66 ppm). Dữ liệu phổ COSY cho thấy các tương tác của proton kề cận nhau: H-2 (δ_H 4,48) tương tác với H-3 (δ_H 3,81), H-4a (δ_H 2,35) và H-2 (δ_H 2,35); H-3 (δ_H 3,81) tương tác với H-2 (δ_H 4,48), H-4_a (δ_H 2,35) và H-4_e (δ_H 2,66); H-4_e (δ_H 2,66) tương tác với H-4_a (δ_H 2,35) và H-6 (δ_H 5,69); H-6 (δ_H 5,69) tương tác với H-8 (δ_H 5,89); H-5' (δ_H 6,69) tương tác với H-6' (δ_H 6,59). Phổ HMBC cho phép dự đoán 4 nhóm -OH gắn tại vị trí C5, C7, C3' và C4'. So sánh dữ liệu phổ NMR của **5** và catechin nhận thấy có sự tương đồng về phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR (Bảng 4). Dựa vào hằng số ghép $J(H-4a, H-3) = 8$ và $J(H-2, H-3) = 7,2$, xác định được cả hai kiểu ghép là

Jaa, từ đó suy ra cấu hình của C-3 và C-2 cũng như xác định được 7 là đồng phân (+)-catechin (Hye và cộng sự, 2009), có cấu trúc như **Hình 4**.

Các hợp chất **1**, **3** và **4** được xác định lần lượt là β -sitosterol (**1**), caffein (**3**) và daucosterol (**4**) (**Hình 5**) bằng phương pháp so sánh với các chất chuẩn trên sắc ký lớp mỏng với ba hệ dung môi khác nhau.



Hình 4. Cấu trúc của hợp chất **5** ((+)-catechin) và các tương tác HMBC, COSY chính



Hình 5. Cấu trúc của hợp chất **1**, **3** và **4**

Bảng 4. So sánh phổ NMR của hợp chất **5** với catechin

C	5 (DMSO- d_6 , 100/400 MHz)		Catechin (DMSO- d_6 , 100/400 MHz) (Hye và cộng sự, 2009)	
	δ_C ppm	δ_H ppm, mult. (J, Hz)	δ_C ppm	δ_H ppm, mult. (J, Hz)
2	81,5	4,48 d (7,2)	80,9	4,5 d (7,3)
3	66,8	3,81 m	66,2	3,8 m
4	28,3	H _a : 2,35 dd (16,0; 8,0) H _c : 2,66 dd (16,0; 5,2)	27,7	H _a : 2,3 m H _c : 2,7 m
5	155,8	-	156,0	-
6	94,3	5,69 d (2,4)	93,7	5,7 d (1,2)
7	156,9	-	156,3	-
8	95,5	5,89 d (2,4)	95,0	5,9 d (1,2)
9	156,6	-	155,2	-
10	99,5	-	99,0	-
1'	131,0	-	130,5	-
2'	115,0	6,72 d (2,0)	115,0	6,7 dd (8,5; 8,5)
3'	145,3	-	144,7	-

4'	145,3	-	144,7	-
5'	115,5	6,69 <i>d</i> (8,0)	114,4	6,5 <i>d</i> (8,5)
6'	118,9	6,59 <i>dd</i> (8,0; 2,0)	118,9	6,7 <i>dd</i> (8,5; 8,5)
3-OH	-	4,86 <i>d</i> (4,8)	-	4,9
5-OH	-	9,18 <i>s</i>	-	9,2
7-OH	-	8,94 <i>s</i>	-	9,0
3'-OH	-	8,84 <i>s</i>	-	8,8
4'-OH	-	8,84 <i>s</i>	-	8,8

Ethyl caffeate là este của acid caffeic, từng được tìm thấy trong cây Xuyên chi (*Bidens pilosa* L.), Phong quỳ (*Anemone chapaensis* Gagnep.), Xuyên hoàng bá (*Phellodendron chinense* C.K.Schneid.) và *Ligularia fischeri* (Ledeb.) Turcz. với các tác dụng kháng viêm, điều trị và phòng ngừa ung thư buồng trứng (Hà Thị Thanh Hương và cộng sự, 2017; Chiang và cộng sự, 2005; Lee và cộng sự, 2014). Ethyl caffeate còn có hoạt tính chống oxy hóa với IC₅₀ là 15,6 μM được xác định bằng phép đo quang phổ ở bước sóng 517 nm trong thử nghiệm DPPH và việc bổ sung ethyl caffeate vào dầu cho phép duy trì hàm lượng metyl este của acid béo không no cao hơn (68,53%) ở nhiệt độ cao (Wang và cộng sự, 2014).

Caffein là alkaloid chính trong cả hạt và vỏ cà phê, là chất kích thích hệ thần kinh trung ương được sử dụng rộng rãi nhất trên thế giới đồng thời cũng có nhiều tác dụng dược lý và sinh lý trên tim mạch, hô hấp, thận, cơ trơn, hoạt động thể chất và nhận thức (Institute of Medicine (US) Committee on Military Nutrition Research, 2002).

Catechin là một hợp chất flavan-3-ol có 4 đồng phân quang học gồm (+)-catechin, (-)-catechin, (+)-epicatechin và (-)-epicatechin (Tsuchiya, 2001). Kết quả đề tài phân lập được đồng phân (+)-catechin. Catechin là một chất chống oxy hóa tự nhiên với nhiều tác động dược lý có lợi đã được biết đến như chống ung thư, chống béo phì, chống nhiễm trùng, trị bệnh tim mạch, bảo vệ gan và thần kinh (Hu và cộng sự 2020). Trong thử nghiệm DPPH, catechin trong acetone thể hiện hoạt tính chống oxy hóa tốt nhất với giá trị IC₅₀ là 3,4 μM (so với trong methanol khoảng 18,3 μM hoặc trong tetrahydrofuran khoảng 27,2 μM) (Ahmadi và cộng sự, 2020).

Kết quả nghiên cứu của đề tài cho thấy trong vỏ quả cà phê có chứa hàm lượng cao caffein (phân lập được 5,21 g caffein) và các hợp chất polyphenol với hoạt tính chống oxy hóa mạnh như ethyl caffeate, catechin hoàn toàn phù hợp với thông tin của các tài liệu tham khảo và cho thấy tiềm năng phát triển của vỏ quả cà phê trong tương lai.

IV. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã cho thấy vỏ quả cà phê có tiềm năng phát triển thành nguyên liệu dùng làm thuốc, đặc biệt là hướng đến phân lập các hoạt chất có tính chống oxy hóa. Cây cà phê *C. canephora* cũng là loài sinh trưởng phổ biến tại Việt Nam. Do đó, nghiên cứu có thể mở ra hướng phát triển sâu hơn để khai thác giá trị của vỏ quả cà phê. Đề tài tạo tiền đề để tiếp tục nghiên cứu thành phần hóa học cũng như đánh giá hoạt tính sinh học của vỏ quả cà phê để ứng dụng làm các sản phẩm có tác dụng bảo vệ sức khỏe cũng như tái sử dụng các nguồn bã thải để bảo vệ môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Ahmadi, S. M., Farhoosh, R., Sharif, A., & Rezaie, M. Structure-Antioxidant Activity Relationships of Luteolin and Catechin. *Journal of Food Science*, 85(2), 298-305, 2020.
- Aderogba, M. A., McGaw, L. J., Bezabih, M., & Abegaz, B. M. Isolation and characterisation of novel antioxidant constituents of *Croton zambesicus* leaf extract. *Natural Product Research*, 25(13), 1224-1233, 2011.
- Bùi, Anh Võ. & Nguyễn, Đ. L. Nghiên cứu thu nhận pectin từ vỏ cà phê. *Science & Technology Development*, 13.

No.K2-, 46-56, 2009.

- Chiang, Y. M., Lo, C. P., Chen, Y. P., Wang, S. Y., Yang, N. S., Kuo, Y. H., & Shyur, L. F. Ethyl caffeate suppresses NF- κ B activation and its downstream inflammatory mediators, iNOS, COX- 2, and PGE₂ in vitro or in mouse skin. *British Journal of Pharmacology*, 146(3), 352-363, 2005.
- International Coffee Organization. Coffee prices rise in July after three months of decline. *Coffee Market Report*, 8:4(July), 2020.
- Duangjai, A., Ontawong, A., & Saokaew, S. Possible Anti-Diabetic Potentials of *Coffea arabica* L. and Their Active Compounds on Inhibition of Alpha-Amylase and Alpha-Glucosidase Activities. *Gut & Liver*, 13, 2019.
- Galanakis, C. M. (Ed.). *Handbook of coffee processing by-products: sustainable applications*. Academic Press, 2017.
- Hà T.T.H., Nguyễn T.P., Phạm G.N., Hoàng V.H., Trịnh D.T, N. M. K. & P. T. T. Các phenolic phân lập từ phần trên mặt đất cây Phong quỳ Sa Pa. *Tạp chí Dược Liệu*, 22(4), 195-199, 2017.
- Hu, G. L., Gao, Y., Peng, X. R., Liu, J. H., Su, H. G., Huang, Y. J., & Qiu, M. H. Lactam ent-Kaurane diterpene: A new class of diterpenoids present in roasted beans of *coffea arabica*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(22), 6112-6121, 2020.
- Hye, M. A., Taher, M. A., Ali, M. Y., Ali, M. U., & Zaman, S. Isolation of (+)-catechin from *Acacia catechu* (Cutch Tree) by a convenient method. *Journal of Scientific Research*, 1(2), 300-305, 2009.
- Kieu Tran, T. M., Kirkman, T., Nguyen, M., & Van Vuong, Q. Effects of drying on physical properties, phenolic compounds and antioxidant capacity of Robusta wet coffee pulp (*Coffea canephora*). *Heliyon*, 6(7), e04498, 2020.
- Lee, H. N., Kim, J.-K., Kim, J. H., Lee, S.-J., Ahn, E.-K., Oh, J. S., & Seo, D.-W. A mechanistic study on the anti-cancer activity of ethyl caffeate in human ovarian cancer SKOV-3 cells. *Chemico-Biological Interactions*, 219, 151-158, 2014.
- Mander, L., & Liu, H. W. *Comprehensive natural products II: chemistry and biology* (Vol. 1). Elsevier, 2010.
- Montagnana, M., Favalaro, E. J., & Lippi, G. Coffee intake and cardiovascular disease: virtue does not take center stage. *Seminars in Thrombosis and Hemostasis*, 38(02), 164-177, 2012.
- Ndhlala, A. R., Moyo, M., & Van Staden, J. Natural Antioxidants: Fascinating or Mythical Biomolecules? *Molecules*, 15(10), 6905-6930, 2010.
- Ramirez-Coronel, M. A., Marnet, N., Kolli, V. K., Roussos, S., Guyot, S., & Augur, C. Characterization and estimation of proanthocyanidins and other phenolics in coffee pulp (*Coffea arabica*) by thiolysis– high-performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(5), 1344-1349, 2004.
- Institute of Medicine (US) Committee on Military Nutrition Research. Caffeine for the Sustainment of Mental Task Performance: Formulations for Military Operations. In *Nutrition Today*, 37(1), 2002.
- Stevens, P. F. RUBIACETOACE Jussieu, nom. Cons. Angiosperm Phylogeny, 2001.
- Suzuki, A., Yamamoto, N., Jokura, H., Yamamoto, M., Fujii, A., Tokimitsu, I., & Saito, I. Chlorogenic acid attenuates hypertension and improves endothelial function in spontaneously hypertensive rats. *Journal of Hypertension*, 24(6), 1065-1073, 2006.
- Tsuchiya, H. Stereospecificity in membrane effects of catechins. *Chemico-Biological Interactions*, 134(1), 41-54, 2001.
- Viet, P. D., Doan, D. L. N., Thi, S. D., & Van, T. P. Sản xuất ethanol sinh học từ vỏ quả cà phê. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 55(CĐ Công nghệ Sinh học), 212-217, 2019.
- Wang, J., Gu, S. S., Pang, N., Wang, F. Q., Pang, F., Cui, H. S., ... & Wu, F. A. Alkyl caffeates improve the antioxidant activity, antitumor property and oxidation stability of edible oil. *PloS One*, 9(4), e95909, 2014.
- Xiang, M., Su, H., Hu, J., & Yunjun, Y. Isolation, identification and determination of methyl caffeate, ethyl caffeate and other phenolic compounds from *Polygonum amplexicaule* var. *sinense*. *Journal of Medicinal Plants Research*, 5, 1685-1691, 2011.
- Mitrev, Y., Gerginova, D., & Simova, S. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Techniques | Carbon-13*. Encyclopedia, 459-471, 2019.
- Zottich, U., Da Cunha, M., Carvalho, A. O., Dias, G. B., Silva, N. C. M., Santos, I. S., do Nascimento, V. V, Miguel, E. C., Machado, O. L. T., & Gomes, V. M. Purification, biochemical characterization and antifungal activity of a new lipid transfer protein (LTP) from *Coffea canephora* seeds with α -amylase inhibitor properties. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1810(4), 375-383, 2011.