

PENCIRIAN STRUKTUR TRIGLISERIDA DARI DAUN *PANDANUS PYGMAUES*

Mohd Sharil Ahmad, Ummu Amirah Armayni, Nuruljannah Md Yusof,
Hannis Fadzillah Mohsin, *Ibtisam Abdul Wahab

Jabatan Farmakologi & Kimia, Fakulti Farmasi,
Universiti Teknologi MARA Selangor, Kampus Puncak Alam, 42300 Bandar Puncak Alam,
Selangor Darul Ehsan, Malaysia

*Email penulis: ibtisam@puncakalam.uitm.edu.my

Abstrak

Sebatian asid lemak boleh didapati secara semulajadi. Sumber untuk molekul ini merangkumi pelbagai jenis bahagian tumbuhan, termasuklah biji, buah, daun, dahan and batang pokok. Kertas kerja ini membincangkan sejenis pohon bernama *Pandanus pygmaues* (dari keluarga Pandanaceae). Spesies ini dikenali kerana mempunyai prospek yang cemerlang sebagai pokok landskap. Kebanyakan eksplorasi di dalam bidang farmakologi dan biokimia tertumpu kepada *Pandanus amaryllifolius*, yang lazimnya dikenali sebagai pandan wangi, kerana daunnya mengeluarkan aroma. Sehubungan itu, kajian ini dilakukan untuk mengkaji fitokimia ekstrak dari *Pandanus pygmaues*, secara khusus. Melalui kajian literatur, sebatian yang diasingkan dari keluarga pokok pandan termasuklah alkaloid pandan dan sebatian fenolik. Di dalam metodologi, proses pengasingan ekstrak organik daun *Pandanus pygmaues*, yang melibatkan kromatografi gel silika, telah menghasilkan satu trigliserida. Pencirian struktur kimia sebatian ini dapat dijelaskan melalui analisis keputusan eksperimen spektroskopi. Hasil kajian ini juga selari dengan laporan yang diperolehi dari kajian literatur. Kesimpulannya, sampel *Pandanus pygmaues* untuk penyelidikan ini, terdiri daripada terbitan asid lemak, yang mengandungi gliserol sebagai rantai karbon utama, di mana asid linoleik telah dapat dikenalpasti sebagai lemak politaktepu yang utama.

Kata kunci: asid lemak, fitokimia, *Pandanus*, trigliserida

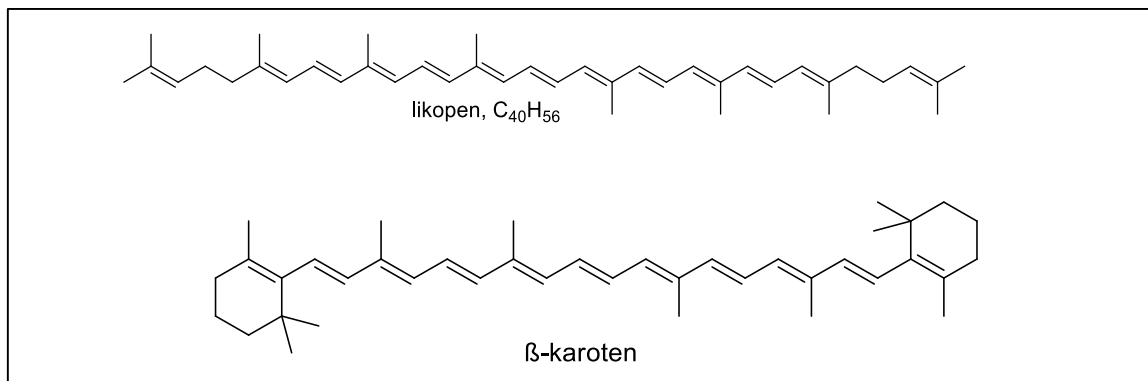
1.0 PENDAHULUAN

Kertas kerja ini membincangkan kajian fitokimia terhadap daun *Pandanus pygmaues* (keluarga pokok: Pandanaceae). Pokok ini digunakan secara meluas di dalam bidang seni bina taman dan lanskap di jalan utama bandaraya (Francis S. P., Ng. 2010). Spesies ini juga menghiasi pemandangan di kampus universiti. Kebanyakan eksplorasi di dalam bidang farmakologi, biokimia dan teknologi pemakanan tertumpu kepada *Pandanus amaryllifolius*, yang lazimnya dikenali sebagai pandan wangi, kerana daunnya mengeluarkan aroma (Ningrum & Schreiner, 2014). Sehubungan itu, kajian ini dilakukan bertujuan untuk mengkaji kandungan kimia semulajadi dari ekstrak pokok *Pandanus pygmaues*, secara khusus.

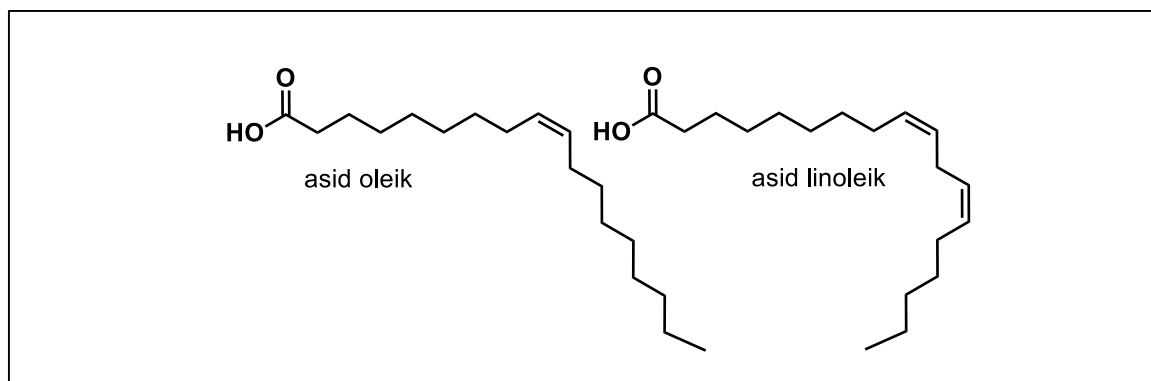
2.0 KAJIAN LITERATUR

Pandanaceae merupakan satu keluarga tumbuhan monokotiledon yang terdiri daripada sekurang-kurangnya 750 spesies pokok. Ia mempunyai taburan secara meluas di Paleotropika (Gallaher *et al.*, 2015), hasil daripada penaburan jarak jauh. Spesies yang mempunyai taburan paling banyak adalah *Pandanus tectorius*

(juga dikenali sebagai mengkuang), yang berasal dari timur Queensland, Australia, sejak enam juta tahun yang lalu. Pokok ini telah pun berjaya merebak dan tumbuh merata di tempat, dari Afrika melalui Polinesia. Penggunaan pokok ini boleh diperluaskan lagi, berikutan dari pengasingan fiber semulajadi dari daunnya melalui kaedah kimia (Sheltami *et al.*, 2012). Melalui kajian literatur seterusnya, sebatian yang diasingkan dari keluarga pokok pandan ini, termasuklah alkaloid pandan (Salim *et al.*, 2004; Cheng *et al.*, 2015) dan sebatian fenolik (Zhang *et al.*, 2013). Adkar & Bhaskar (2014) pula telahpun merumuskan beberapa aspek penting dari segi etnofarmakologi, fitokimia dan nutrisi *Pandanus odoratissimus*. Pes dari buahnya didapati mampu membekalkan 321 kilokalori, protein (2.2 g), kalsium (134 mg), fosforus (108 mg), zat besi (5.7 mg), thiamine (0.04 mg), vitamin C (5 mg), dan karotenoid (Rajah 1) seperti beta-karoten (β -karoten: 19 hingga 19,000 μg), iaitu prekursor untuk vitamin A. Begitu juga dengan *Pandanus conoideus*, yang dilaporkan mempunyai buah merah yang kaya dengan beta-karoten dan likopen (Southwell & Harris, 2006; Lim, 2012; Sarungallo *et al.*, 2015). Rohman *et al.*, (2012) juga melaporkan peratusan komposisi asid lemak dari minyak buah *Pandanus conoideus*. Didapati 68.80% adalah asid oleik (asid *cis*-9-oktadek-9-enoik), diikuti dengan 8.49% kepekatan asid linoleik (asid *cis*, *cis*-9,12-oktadek-9,12-dienoik) (Rajah 2), yang diperolehi dari teknik kromatografi gas berkupekan spektrometri jisim.



Rajah 1 Struktur kimia karotenoid semulajadi dari *Pandanus conoideus*.



Rajah 2 Struktur kimia asid lemak semulajadi dari *Pandanus conoideus*.

Bagi spesies *Pandanus pygmaeus*, eksperimen khusus untuk mengkaji kandungan fitokimia telah pun dimulakan (Mohsin, 2013). Beberapa sebatian terutamanya alkaloid pandan, dapat dibuktikan. Namun, komposisi sebatian asid lemak semulajadi belum diulas. Usaha untuk membuktikan kehadiran lipid diharap dapat dilakukan melalui penyelidikan ini.

3.0 METODOLOGI KAJIAN

3.1 Pengumpulan Sampel Daun dan Pengekstrakan

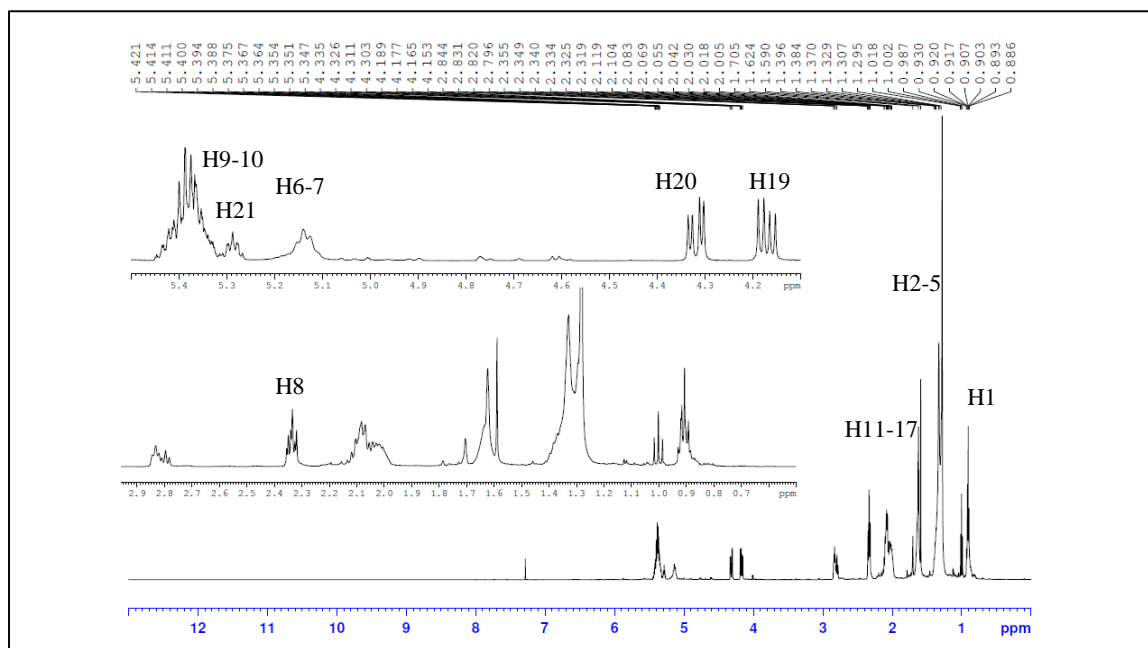
Daun *Pandanus pygmaeus* (3.5 kg) diperolehi pada bulan November 2011 dari Putrajaya, Malaysia. Sampel telah diidentifikasi oleh penulis (IAW), di mana contoh spesimen telah ditempatkan di Fakulti Farmasi, UiTM Selangor, Kampus Puncak Alam (no. PP13032011). Daun tersebut ditukar kepada bentuk serbuk dan diekstrak dalam suhu bilik (28-30°C) dengan menggunakan kaedah maserasi. Sampel diekstrak secara berturutan, mengikut peningkatan kepolaran pelarut yang terlibat. Ia dimulakan dengan heksana, seterusnya diikuti dengan pelarut diklorometana dan diakhiri dengan metanol. Serbuk daun tersebut direndam selama 72 jam, di dalam kelalang kon (5L) dan bekas ekstraktor bersaiz 10 cm x 25 cm (lebar x tinggi). Pelarut untuk setiap proses pengestrakan dikeringkan melalui pengeringan berputar, di bawah tekanan normal.

3.2 Pengasingan dan Penentuan Struktur Sebatian

Proses penulenan ekstrak heksana (20 g) dilakukan melalui teknik kolum kromatografi silika. Fraksi heksana no. 6 (H06, 163.3 mg) pula dimasukkan ke dalam kolum kromatografi, dengan menggunakan pelarut secara peningkatan kepolaran (heksana: kloroform), untuk memberikan 60 sub-fraksi. Struktur kimia sebatian tulen dikaji dengan menggunakan Resonans Magnetik Nuklear (RMN, 500 MHz, CDCl₃).

4.0 HASIL KAJIAN DAN PERBINCANGAN

Sebatian A diasingkan dari fraksi heksana (H06) sebagai minyak berwarna kuning (3.8 mg). Profil kromatografi lapisan nipis (KLN) untuk sebatian A menunjukkan kehadiran titik bulatan berwarna turkois (biru kehijauan) di atas plat KLN selepas semburan agen vanillin, diikuti dengan pemanasan sederhana. Sebatian ini didapati tidak aktif di bawah pengaruh cahaya ultra lembayung. Data dari spektrum RMN ¹H (Rajah 3) dan ¹³C menunjukkan sebatian ini berada di dalam kelas asid lemak. Butiran untuk spektrum ¹H dan ¹³C untuk sebatian A dinyatakan di dalam Jadual 1. Sila rujuk Rajah 4 untuk penomboran atom.



Rajah 3 Spektrum Resonans Magnetik Nuklear (RMN) ¹H untuk sebatian A. Spektrum berskala penuh (δ_H 0 – 12 ppm), bersama dua pembesaran pada (δ_H 0.2 – 2.9 ppm) dan (δ_H 4.1 – 5.5 ppm) ditunjukkan.

Corak pemisahan ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) untuk sebatian A di dalam Rajah 1 menunjukkan persamaan dengan corak pemisahan untuk asid linoleik (Barison *et al.*, 2010). Tiga signal proton muncul pada δ_{H} 4.16, 4.31 dan 5.32 ppm, untuk membuktikan kehadiran unit gliserol. Dua signal bercirikan dubel dublet (δ_{H} 4.16, 4.31 ppm) menunjukkan hidrogen α untuk unit gliserol, manakala satu signal multiplet (δ_{H} 5.32 ppm) membentuk hydrogen β untuk unit gliserol tersebut.

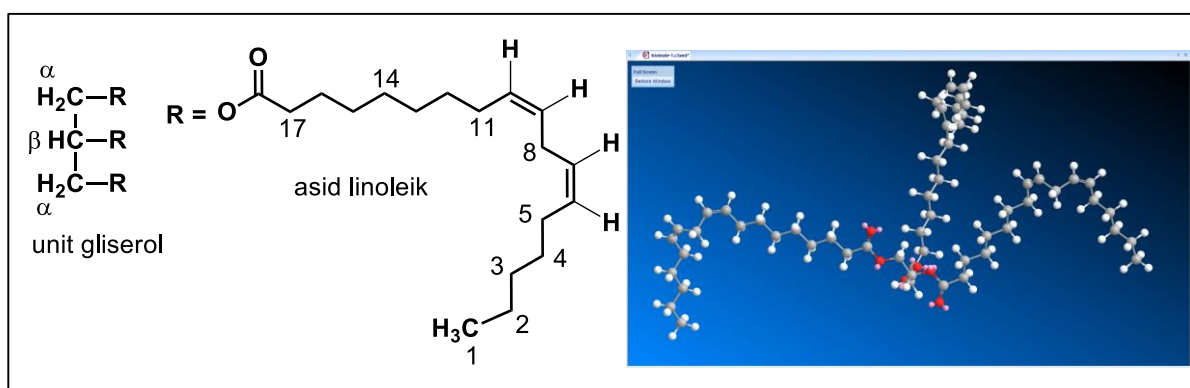
Spektrum ^{13}C RMN (DEPT, 125 MHz, CDCl_3) menunjukkan kehadiran 18 signal karbon untuk rantai karbon yang tidak tepu dan 3 signal karbon untuk unit gliserol. Rantai karbon yang tidak tepu ini terdiri daripada satu metil (δ_{C} 14.09 ppm), dua belas metilena (δ_{C} 15.73, 17.30, 22.37, 22.28, 24.59, 25.35, 26.95, 28.82, 29.46, 31.63, 33.81, 39.53 ppm), empat metin olefinik (δ_{C} 124.21, 128.22, 129.56, 130.07 ppm) dan satu kumpulan karboksil (δ_{C} 173.21 ppm). Signal karbon unit gliserol muncul pada δ_{C} 62.11 (bertindih) dan 68.91 ppm.

Eksperimen Multi Kuantum Koheren Heteronuklear (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence, HMQC) menunjukkan hidrogen α untuk unit gliserol (δ_{H} 4.16, 4.31 ppm) berkorelasi dengan signal karbon pada δ_{C} 62.11 ppm. Sementara itu, hydrogen β untuk unit gliserol (δ_{H} 5.32 ppm) berkorelasi dengan signal karbon pada δ_{C} 68.91 ppm. Proton metin olefinik pertama pada δ_{H} 5.13 ppm untuk rantai panjang karbon yang tidak tepu didapati berkait dengan signal karbon pada δ_{C} 124.21 ppm. Proton metin olefinik yang kedua dan ketiga pada δ_{H} 5.37 ppm pula berhubung dengan signal karbon pada δ_{C} 129.56 dan δ_{C} 130.07 ppm. Proton metin olefinik yang keempat (δ_{H} 5.38 ppm) untuk rantai panjang karbon yang tidak tepu itu, berkorelasi dengan signal karbon pada δ_{C} 128.22 ppm. Manakala, proton metil didapati berkait dengan signal karbon pada δ_{C} 13.80 ppm.

Jadual 1. Data ^1H dan ^{13}C untuk sebatian A.

C	δ_{C} (ppm)	DEPT	^1H (multiplisiti)
1	14.09	CH_3	1.38, m
2-5	15.73, 17.30, 22.37, 22.28, 24.59	rantai CH_2	1.28,sl; 1.62,sl
6,7	124.21, 128.22	CH	5.13,m; 5.38,m
8	33.81	CH_2	2.33,td
9,10	129.56, 130.07	CH	5.37,m
11-17	24.87, 25.35, 26.95, 28.82, 29.46, 31.63, 39.53	rantai CH_2	1.33,sl; 1.28,sl; 2.00,m; 2.8,dt
18	173.28	$\text{C}=\text{O}$	-
19	62.11	H_α gliserol, CH_2	4.16,dd
20	62.11	H_α gliserol, CH_2	4.31,dd
21	68.91	H_β gliserol, CH	5.32,m

multiplisiti: dd = dubel dublet, td = tripel dublet, m = multiplet, sl = singlet lebar.



Rajah 4 Struktur kimia sebatian A yang dikenali sebagai trigliserida untuk asid linoleik (kiri). Penomboran atom pada Rajah 4 adalah merujuk kepada penomboran atom untuk Jadual 1. Gabungan tiga asid linoleik bersama unit gliserol juga ditunjukkan secara permodelan tiga dimensi (kanan).

Melalui perbandingan corak pemisahan dalam spektrum RMN untuk sebatian A dengan spektrum asid linoleik (Barison *et al.*, 2010), satu rumusan dapat diperolehi, iaitu sebatian A dikenalpasti sebagai trigliserida untuk asid linoleik (Rajah 4).

5.0 KESIMPULAN

Satu sebatian telah berjaya diasingkan dari ekstrak daun *Pandanus pygmaues*. Melalui data RMN, ia merupakan satu trigliserida untuk asid linoleik, iaitu gliseril trilinoleat. Nama penuh untuk sebatian ester yang dihasilkan dari unit gliserol (propan-1,2,3-triol) ini, dikenalpasti sebagai propan-1,2,3-triyl trioktadek-9,12-dienoat atau linolein.

6.0 PENGHARGAAN

Penghargaan ditujukan kepada Encik Mohd Syukri Baharudin, Penolong Pegawai Sains, Atta-ur-Rahman Institute for Natural Products Discovery (AuRIns), Universiti Teknologi MARA Selangor, Kampus Puncak Alam. Kami juga ingin mengucapkan terima kasih kepada graduan program Ijazah Sarjana Muda Farmasi (N. A. Zulkepli, S. Hussainar dan Z. M. Yassin), di atas bantuan teknikal.

Rujukan

- Adkar, P. P. & Bhaskar, V. H. (2014). *Pandanus odoratissimus* (Kewda): A Review on Ethnopharmacology, Phytochemistry, and Nutritional Aspects. *Advances in Pharmacological Sciences*, Volume 2014, Article ID 120895.
- Barison, A., Pereira, C. W. S., Campos, F. R., Simonelli, F., Lenz, C. A. & Ferreira, A. G. (2010). A Simple Methodology for the Determination of Fatty Acid Composition in Edible Oils through ¹H NMR Spectroscopy. *Magnetic Resonance Chemistry*, 48, 642-651.
- Cheng, Y.-B., Tsai, Y.-H., Lo, I.-W., Haung, C.-C., Tsai, Y.-C., Beerhues, L., El-Shazly, M., Hou, M.-F., Yuan, S.-S., Wu, C.-C., Chang, F.-R., Wu, Y.-C. (2015). Pandalisines A and B, novel indolizidine alkaloids from the leaves of *Pandanus utilis*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25(19), 4333-4336.
- Gallaher, T., Callmander, M. W., Buerki, S. & Keeley, S. C. (2015). A long distance dispersal hypothesis for the Pandanaceae and the origins of the *Pandanus tectorius* complex. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 83, 20-32.
- Lim, T. K. (2012). Edible medicinal and non-medicinal plants. *Fruits*, 4, 117-123. DOI 10.1007/978-94-007-4053-2_15.
- Mohsin, H. F. (2013). The Chemical Constituents of Pandanaceae Species. Doctoral Thesis, Universiti Teknologi MARA, Malaysia.
- Ng, F. S. P. 2010. Tropical Horticulture and Gardening. Edisi Pertama, MPH Publishing, Malaysia.
- Ningrum, A., Schreiner, M. (2014). Pandan leaves: "Vanilla of the East" as potential natural food ingredient. *Agro Food Industry Hi Tech*, 25(3), 10-14.
- Rohman, A., Sugeng, R. and Che Man, Y. B. (2012). Characterization of red fruit (*Pandanus conoideus* Lam) oil. *International Food Research Journal*, 19(2): 563-567.
- Salim, A. A., Garson, M. J., & Craik, D. J. (2004). New Alkaloids from *Pandanus amaryllifolius*. *J. of Nat. Prod.*, 67, 54-57.
- Sarungallo, Z. L., Hariyadi, P., Andarwulan, N., Purnomo, E. H., Wada, M. (2015). Analysis of α -cryptoxanthin, β -cryptoxanthin, α -carotene, and β -carotene of *Pandanus conoideus* oil by high-performance liquid chromatography (HPLC). *Procedia Food Science*, 3, 231– 243.
- Sheltami, R. M., Abdullah, I., Ahmad, I., Dufresne, A., Kargarzadeh, H. (2012). Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydrate Polymers*, 88 (2), 772-779.

- Southwell, K. & Harris, R. (2006). Chemical characteristics of *Pandanus conoideus* fruit lipid. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 58 (4), 593 – 594.
- Zhang, X., Wu, H., Wu, C., Guo, P., Xu, X., and Yang, M. (2013). Pandanusphenol A and B: Two New Phenolic Compounds from the Fruits of *Pandanus tectorius* Soland. *Records of Natural Products*, 7 (4), 359-362