

THÀNH PHẦN HÓA HỌC TINH DẦU GỖ VÀ LÁ LOÀI DU SAM NÚI ĐẤT (*KETELEERIA EVELYNIANA* MAST.) Ở VIỆT NAM

CHEMICAL COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL OF THE WOOD AND LEAF OF *KETELEERIA EVELYNIANA* MAST. FROM VIETNAM

Đậu Bá Thìn¹, Đỗ Ngọc Đài², Nguyễn Quang Hưng³

¹Trường Đại học Hồng Đức, Thanh Hóa; Email: daubathin@hdu.edu.vn

²Trường ĐH Kinh tế Nghệ An

³Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam

Tóm tắt - Nghiên cứu thành phần hóa học của tinh dầu gỗ và lá của loài Du sam núi đất (*Keteleeria evelyniana* Mast.), mẫu được thu vào tháng 10 năm 2009 ở khu bảo tồn thiên nhiên Tây Côn Lĩnh, Hà Giang, bằng cất lôi cuốn hơi nước với hiệu suất khô không khí tương ứng là 0,3% và 0,25%; được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS). 21 và 27 hợp chất được xác định từ gỗ và lá chiếm 98,7% và 98,6% tổng lượng tinh dầu tương ứng. Trong tinh dầu chủ yếu là các hợp chất monoterpene (27,3% và 26,0%) và các hợp chất sesquiterpene (71,4% và 72,6%). Thành phần chính chung của 2 mẫu tinh dầu là β -caryophyllen (41,2% và 30,5%), α -pinen (18,4% và 20,3%), α -copaen (11,6% và 18,3%) và β -selinen (13,6% và 14,2%). Các hợp chất sesquiterpen chiếm số lượng lớn, đây là những hợp chất định hương rất có ý nghĩa trong việc chuyển hóa các hợp chất khác của các ngành công nghiệp y, dược.

Từ khóa - Du sam núi đất; họ Thông; khu bảo tồn thiên nhiên; tinh dầu; α -pinen; β -caryophyllen.

Abstract - The essential oil of the woods and leaf of *Keteleeria evelyniana* Mast. collected from Tay Con Linh Nature Reserve, Ha Giang province Viet Nam in November 2009 was isolated by woods and leaf distillation to give oil yield was 0.3%: 0.25% and analyzed by Capillary GC/MS. Twenty one and twenty seven components have been identified accounting more than 98.7% and 98.6% of the oil. The oil fraction consists mainly of monoterpene (27.3% and 26.0%) and sesquiterpene (71.4% and 72.6%). The major constituents of this oil appeared to be β -caryophyllene (41.2% and 30.5%), α -pinene (18.4% and 20.3%), α -copaene (11.6% and 18.3%) and β -selinene (13.6% and 14.2%).

Key words - *Keteleeria evelyniana*; Pinaceae; natural reserve; essential oil; α -pinene; β -caryophyllene.

1. Đặt vấn đề

Chi Du sam (*Keteleeria*) thuộc họ Thông (Pinaceae) [1] có khoảng 5 loài phân bố ở Trung Quốc, Việt Nam và Lào. Việt Nam có 2 loài là: Du sam núi đất (*Keteleeria evelyniana* Mast.) (Syn: *Keteleeria roulettii* (A. Chev.) Flous, *Keteleeria dopiana* Flous, *Keteleeria hainanensis* Chun & Tsiang) và Du sam đá vôi (*Keteleeria davidiana* (Bertrand) Beissn.) (Syn: *Pseudotsuga davidiana* Bertrand; *Keteleeria calcarea* W. C. Cheng & L. K. Fu; *Keteleeria calcarea* var. *calcarea* (W. C. Cheng & L. K. Fu) Silba). Trong đó, loài Du sam núi đất (*Keteleeria evelyniana* Mast.) phân bố ở Hà Giang (Tây Côn Lĩnh), Lai Châu (đèo Pha Đin), Sơn La (Mai Sơn, Mộc Châu, Sông Mã), Hòa Bình (Đà Bắc), Hà Tĩnh (Vũ Quang, Hương Sơn: Rào An), Thừa Thiên-Huế (Bạch Mã), Kon Tum (Ngọc Linh), Lâm Đồng (Lang Bian, Đơn Dương, Biup). Còn có ở Lào và Trung Quốc [2, 3].

Du sam núi đất (*Keteleeria evelyniana* Mast.) là nguồn gen quý hiếm, loài bị khai thác lấy gỗ ở nhiều nơi và môi trường sống bị thu hẹp nên đã được đưa vào Sách đỏ Việt Nam 2007 với cấp đánh giá “VU-sẽ nguy cấp” và Nghị định 32 Chính phủ năm 2006 ở phụ lục IIA. Gỗ vàng nhạt, khá cứng, ít bị mối mọt, dùng trong xây dựng, làm đồ gỗ, làm cầu hay sản xuất bột giấy [4, 5].

Hiện nay, chỉ một số ít công trình nghiên cứu về thành phần hóa học loài Du sam núi đất (*Keteleeria evelyniana* Mast.). Fu Z. H. và cộng sự (2008) [6] đã phân lập được các hợp chất thuộc lớp lignan và flavonoid là: (-)-nortrachogenin, α -conidendrin, dihydrodehydrodiconiferyl alcohol, cedrusin, oxomatairesinol, 5-hydroxymatai-

resinol, vladinol D, (E)-3-hydroxy-5-methoxy-stilben, kaempferol, resveratrol-3-O- β -D-glucopyranosit, (2S,3R)-3,5,7,3',4'-pentahydroxyflavan, pinocembins, kaempferol-3-O- β -D-glucopyranosit, vanillin, hemiscerament, axit (E)-ferulic tetracosyl ester, ω -hydroxypropioquaiaccon, β -sitosterol và β -daucosterol.

Sau khi tìm kiếm qua các tài liệu trên thế giới và ở Việt Nam chưa có công trình nào nghiên cứu về tinh dầu tinh dầu của loài Du sam núi đất (*Keteleeria evelyniana* Mast.). Bài báo này là những kết quả bước đầu về thành phần tinh dầu của loài này ở Việt Nam.

2. Phương pháp nghiên cứu

- **Vật liệu nghiên cứu:** Gỗ và lá loài Du sam núi đất (*Keteleeria evelyniana*) được thu hái ở Khu BTTN Tây Côn Lĩnh (Hà Giang) vào tháng 10 năm 2009. Tiêu bản của loài này đã được định loại và so với mẫu chuẩn và lưu giữ ở Bảo tàng mẫu thực vật, Viện sinh thái và Tài nguyên sinh vật, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- **Phương pháp nghiên cứu:**

+ Tách tinh dầu: Gỗ (0,5kg) và lá (0,5kg) được cắt nhỏ và chưng cất bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước trong thời gian 3 giờ ở áp suất thường theo tiêu chuẩn Dược điển Việt Nam (1997) [7]. Hàm lượng tinh dầu gỗ và lá tính theo nguyên liệu khô không khí tương ứng là 0,3% và 0,25%.

+ Phân tích tinh dầu: Hoà tan 1,5 mg tinh dầu đã được làm khô bằng natri sunfat khan trong 1ml n-hexan tinh khiết loại dùng cho sắc ký và phân tích phổ.

Sắc ký khí (GC): Được thực hiện trên máy Agilent Technologies HP 6890N Plus gắn vào detector FID của

hãng Agilent Technologies, Mỹ. Cột sắc ký HP-5MS với chiều dài 30 m, đường kính trong (ID) = 0,25 mm, lớp phim mỏng 0,25µm đã được sử dụng. Khí mang He. Nhiệt độ buồng bơm mẫu (Kĩ thuật chương trình nhiệt độ-PTV) 250°C. Nhiệt độ Detector 260°C. Chương trình nhiệt độ buồng điều nhiệt: 60°C (2 phút), tăng 4°C/phút cho đến 220°C, dừng ở nhiệt độ này trong 10 phút.

Sắc ký khí-khối phổ (GC/MS): Việc phân tích định tính được thực hiện trên hệ thống thiết bị sắc ký khí khối phổ liên hợp GC/MS của hãng Agilent Technologies HP 6890N. Agilent Technologies HP 6890N/ HP 5973 MSD được lắp với cột tách mao quản và vận hành sắc ký như ở trên với He làm khí mang. Việc xác định định tính các thành phần của tinh dầu được thực hiện trên cơ sở so sánh các chỉ số RI (Retention Indices) của chúng với giá trị RI của các thành phần tinh dầu đã biết được tập hợp trong các ngân hàng dữ liệu như (NIST 08 và Wiley 9th Version) cũng như trong các sách chuyên khảo (Adam, 1995; Joulain & Koenig, 1998). Hàm lượng của từng hợp chất trong tinh dầu được tính toán trực tiếp từ diện tích hoặc chiều cao của pic trên sắc ký đồ GC (detector FID), không có hiệu chỉnh. Việc xác nhận các cấu tử được thực hiện bằng cách so sánh các dữ kiện phổ MS của chúng với phổ chuẩn đã được công bố có trong thư viện Willey/Chemstation HP [8-11].

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Đặc điểm sinh học

Mô tả: Cây gỗ, cao đến 35 m, đường kính ngang ngực 0,6-0,8 m hay hơn, vỏ thân màu nâu đỏ hay nâu nhạt. Tán hình nón hẹp, cành non có lông, khi già nhẵn, chồi hình trứng có lông hay nhẵn. Lá mọc xoắn ốc, nhưng do gốc vắn nên xếp ít nhiều thành 2 dãy, chụm lại ở đầu cành, hình dải thẳng, dài 3-6 cm, rộng 0,2-0,4 cm (ở cành non kích thước lá lớn hơn), tròn hay có mũi nhọn ở đỉnh. Nón cái mọc đơn độc ở đầu cành, dựng đứng, khi trưởng thành hình trụ, dài 12-20 cm, đường kính 3-6 cm. Vảy hình trứng thuôn, mỏng, mặt trong có nhiều khía dọc rõ rệt. Lá vảy ngắn, hình thìa, có mũi nhọn ở đỉnh, hơi lộ ở mặt lưng của vảy. Hạt 2 ở mỗi vảy, hình thuôn hoặc tam giác, dài 9-14 mm, rộng 7 mm, mặt trong có vài túi nhựa, mang một cánh ở đầu, dài 2 - 2,2 cm, rộng 1,2 - 1,5 cm, gốc rộng và thót đầu về đỉnh, khi chín hơi thò ra khỏi vảy.

Sinh học và sinh thái: Nón của loài Du sam núi đất (*Keteleeria evelyniana* Mast.) xuất hiện khoảng từ tháng 5 đến tháng 6, nhưng hạt chín từ tháng 10 đến tháng 2 (năm sau). Loài này còn có khả năng tái sinh từ hạt. Nó có thể mọc rải rác trong rừng rậm nhiệt đới thường xanh cây lá rộng hoặc rừng hỗn giao cây lá rộng và cây lá kim và chủ yếu trên sườn núi gần đỉnh, ở độ cao khoảng từ 500-1600 m.

3.2. Thành phần hóa học tinh dầu

Hàm lượng tinh dầu trong gỗ và lá từ loài Du sam núi đất (*Keteleeria evelyniana* Mast.) ở Việt Nam đạt 0,3% và 0,25% theo nguyên liệu khô không khí. Tinh dầu có màu vàng nhạt, nhẹ hơn nước và được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí/khối phổ (GC/MS).

Tinh dầu chủ yếu là các hợp chất monoterpene (27,3% và 26%) và sesquiterpene (71,4% và 72,6%). Các hợp chất

monoterpene hydrocarbons (20,8% và 22,7%), các hợp chất monoterpene chứa oxy (6,5% và 3,3%); các hợp chất sesquiterpene hydrocarbons (69,6% và 66,8%) và các hợp chất sesquiterpene chứa oxy (1,8% và 5,8%).

Có 21 hợp chất được xác định từ gỗ chiếm 98,7% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là β-caryophyllen (41,2%), α-pinen (18,4%), β-selinen (13,6%) và α-copaen (11,6%). Các cấu tử khác ít hơn là α-terpineol (4,9%), α-selinen (2,4%) và caryophyllen oxit (1,8%).

Ở mẫu lá đã xác định được 27 hợp chất chiếm 98,6% tổng lượng tinh dầu. β-Caryophyllen (30,5%), α-pinen (20,3%), α-copaen (18,3%) và β-selinen (14,2%) là các thành phần chính của tinh dầu. Ngoài ra, các hợp chất khác chiếm từ 0,1-2,3% (được trình bày tại bảng 1).

Bảng 1. Thành phần hóa học tinh dầu gỗ và lá *Du sam núi đất* (*K. evelyniana*) ở Việt Nam

TT	Hợp chất	RI	Tỷ lệ %	
			Gỗ	Lá
1	α-pinen	939	18,4	20,3
2	Camphen	953	0,3	0,1
3	β- Pinen	980	0,6	0,5
4	β- Myrcen	990	0,2	0,1
5	o-Cymen	1026	0,3	0,3
6	Limonen	1032	0,9	1,0
7	α-Terpinolen	1090	0,1	0,1
8	Fenchol	1069	0,2	0,1
9	α-Phellandren	1006	-	0,3
10	Endo fenchol	1117	0,4	0,2
11	Camphor	1145	0,3	0,2
12	Borneol	1167	0,4	0,4
13	Terpinen-4-ol	1177	0,3	0,1
14	α-Terpineol	1189	4,9	2,3
15	δ-Elemen	1340	0,2	0,2
16	α-Copaen	1378	11,6	18,3
17	β-elemene	1391	-	1,2
18	β-Caryophyllen	1419	41,2	30,5
19	β-Selinen	1490	13,6	14,2
20	α-Selinen	1498	2,4	2,0
21	δ-Cadinen	1525	0,4	0,3
22	γ-Cadinen	1541	0,2	0,1
23	(E)-nerolidol	1563	-	1,1
24	Spathulenol	1578	-	0,9
25	Caryophyllen oxit	1583	1,8	1,5
26	Viridiflorol	1593	-	1,3
27	α-Cadinol	1654	-	1,0
Tổng			98,7	98,6
Các hợp chất monoterpene hydrocarbons			20,8	22,7
Các hợp chất monoterpene chứa oxy			6,5	3,3
Các hợp chất sesquiterpene hydrocarbons			69,6	66,8
Các hợp chất sesquiterpene chứa oxy			1,8	5,8

Ghi chú: RI: Retention Index

Ở 2 mẫu gỗ và lá thì thành phần chính có sự biến đổi

không đáng kể, như β -caryophyllen ở lá là 30,5%; ở cành là 41,2%; các hợp chất α -pinen và β -selinen tương tự nhau. Như vậy, các thành phần chính chung cho 2 mẫu tinh dầu là β -caryophyllen (41,2% và 30,5%), α -pinen (18,4% và 20,3%), α -copaen (11,6% và 18,3%) và β -selinen (13,6% và 14,2%). Hiện nay, chưa có công trình nào công bố về loài này, đây là những dẫn liệu mới với các hợp chất sesquiterpene chiếm số lượng lớn và là những hợp chất định hương rất có ý nghĩa trong việc chuyển hóa các hợp chất khác của các ngành công nghiệp y, dược.

4. Kết luận

Hàm lượng tinh dầu gỗ và lá của loài *Du sam núi đất* (*Keteleeria evelyniana* Mast.) ở Việt Nam là 0,3% và 0,25% trọng lượng khô không khí. Bằng phương pháp sắc ký khí/khối phổ (GC/MS), 21 và 27 hợp chất được xác định từ gỗ và lá chiếm 98,7% và 98,6% tổng lượng tinh dầu tương ứng. Trong tinh dầu chủ yếu là các hợp chất monoterpene (27,3% và 26,0%) và các hợp chất sesquiterpene (71,4% và 72,6%). Thành phần chính chung của 2 mẫu tinh dầu là β -caryophyllen (41,2% và 30,5%), α -pinen (18,4% và 20,3%), α -copaen (11,6% và 18,3%) và β -selinen (13,6% và 14,2%). Các hợp chất sesquiterpen chiếm số lượng lớn, đây là những hợp chất định hướng rất

có ý nghĩa trong việc chuyển hóa các hợp chất khác của các ngành công nghiệp y, dược.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Fu Liguao, Fu Li-kuo, Li Nan, Robert R. Mill (1999), *Flora of China*, Press, Beijing, China, 44: 11-52.
- [2] Phạm Hoàng Hộ (2000), *Cây cỏ Việt nam*, Quyển I, Nxb Trẻ, Thành phố Hồ Chí Minh.
- [3] Nguyen Tien Hiep et al. (2004), *Vietnam Conifers*: "Conservation Status Review", Fauna & Flora International, Vietnam Programme, 71-72.
- [4] Bộ Khoa học và Công nghệ, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (2007), *Sách đỏ Việt Nam* (Phần II. Thực vật), Nxb Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội.
- [5] Chính phủ Việt Nam (2006), Nghị định 32/2006/NĐ-CP ngày 30/3/2006, *Danh mục thực vật rừng, động vật rừng nguy cấp, quý, hiếm*.
- [6] Fu Z. H., Zhang Y. M., Tan N. H., Chu H. B., Ji C. J. (2008), *Chemical constituents of Keteleeria evelyniana*. Nat, Prod, Res, Develop., 20: 257-261.
- [7] Bộ y tế (1997), *Dược điển Việt Nam*, Tập 1, Nxb Y học, Hà Nội.
- [8] Adams R. P., (2001), *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/ Quadrupole Mass Spectrometry*, Allured Publishing Corp, Carol Stream, IL.
- [9] Joulain D. and Koenig W. A. (1998), *The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons*, E. B. Verlag, Hamburg.
- [10] Swigar A. A. and Siverstein R. M. (1981), *Monoterpenes*, Aldrich, Milwaukee.
- [11] Stenhagen E., Abrahamsson S. and McLafferty F. W. (1974), *Registry of Mass Spectral Data*, Wiley, New York.

(BBT nhận bài: 19/01/2014, phản biện xong: 20/03/2014)