

XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA THÂN RỄ NGHỆ ĐEN CHAMPASAK - LÀO VÀ GIA LAI - VIỆT NAM

DETERMINATION OF CHEMICAL CONSTITUENTS OF CURCUMA ZEDOARIA RHIZOMES IN CHAMPASAK - LAOS AND GIALAI - VIETNAM

Sesavanh Menvilay, Võ Thị Thanh Bình, Daosadet Sythongbay, Lê Thị Tuyết Anh,
Nguyễn Minh Nguyệt, Đào Hùng Cường

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng; sesavanh@gmail.com

Tóm tắt - Kết quả phân tích bằng phương pháp GC-MS cho thấy có sự khác biệt cả về số lượng và loại hợp chất được định danh của thân rễ củ nghệ đen Champasak (Lào) và Gia Lai (Việt Nam). Tổng số cấu tử đã được định danh của thân rễ củ nghệ đen Champasak là 36, trong đó số cấu tử trong tinh dầu là 25, trong dịch chiết là 27, có 16 cấu tử đồng thời có mặt trong cả tinh dầu và dịch chiết. Cấu tử có hàm lượng định danh cao nhất là Benzofuran, 6-ethenyl-4,5,6,7-tetrahydro-3,6-dimethyl-5-isopropenyl-trans- với 44,02% trong dịch chiết hexan. Tổng số cấu tử đã được định danh của thân rễ củ nghệ đen Gia Lai là 31, trong đó số cấu tử trong tinh dầu là 17, trong dịch chiết là 18, có 4 cấu tử đồng thời có mặt trong cả tinh dầu và dịch chiết. Cấu tử có hàm lượng định danh cao nhất là Curdion với 26,30% trong tinh dầu. Vậy thành phần và số lượng cấu tử của các hợp chất trong nghệ đen phụ thuộc vào điều kiện khí hậu và địa hình nơi cây sinh tồn và phát triển.

Từ khóa - Củ nghệ đen; tinh dầu; dịch chiết; định danh; cấu tử.

1. Đặt vấn đề

Nghệ đen hay còn có tên gọi khác là nga truật, ngải tím, tam nại (*Curcumazedoaria*) là loại cây thân thảo, thuộc họ Gừng, phân bố ở nhiều nước trên thế giới, trong đó có Lào và Việt Nam. Trong dân gian, nghệ đen là loài thảo dược lành tính, có hương vị độc đáo nên đã trở thành cây trồng phổ biến dùng làm thuốc cũng như gia vị trong chế biến thực phẩm. Hiện nay, với các trang thiết bị nghiên cứu hiện đại, các nhà khoa học đã xác định được thành phần hóa học của thân rễ nghệ đen, bao gồm: tinh bột (82,6%), tinh dầu (1-1,5%), các sesquiterpene và một số khoáng vi lượng. Theo y học cổ truyền, nghệ đen vị cay, đắng, tính ôn, có tác dụng hành khí, phá huyết, thông kinh, tiêu tích, hóa thực. Nó thường được dùng chữa đau bụng, ăn không tiêu, đầy hơi, bế kinh, tích huyết, hành kinh không thông, nhiều máu cục (huyết khối), tăng cường sự bài tiết mật, kích thích tiêu hóa, tăng trương lực ống tiêu hóa, kháng khuẩn. Kết quả nghiên cứu của các công trình hiện đại còn cho thấy dịch chiết thân rễ nghệ đen có hoạt tính chống ung thư, kháng viêm, kháng oxy hóa. Tinh dầu thân rễ nghệ đen chống lại di căn của các tế bào khối u ác tính B16 [3], quét gốc tự do 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl; Dịch chiết chloroform đã ức chế sinh trưởng tế bào myeloma và tế bào carcinoma; Dịch chiết ethanol ức chế sinh trưởng tế bào myeloma và tế bào carcinoma [5], quét gốc tự do; Các curcuminoid có hoạt tính chống các tế bào ung thư buồng trứng OVCAR-3, tế bào ung thư ruột kết và ung thư biểu mô gan [2], xơ gan mãn tính [3]. Các sesquiterpene ức chế mạnh hoạt tính các enzyme: cyclooxygenase và nitricoxide synthase [4].

Abstract - Analysis results obtained by using GC-MS method show that there are differences in both the number and types of compounds identified of curcuma zedoaria rhizomes in Champasak (Laos) and Gia-Lai (Vietnam). The total number of constituents identified of curcuma zedoaria rhizomes in Champasak is 36, in which the constituents of the essential oil and of the extract are 25 and 27 respectively. There are 16 constituents that are present in both the essential oil and the extract. The constituent with the highest designation content is Benzofuran, 6-ethenyl-4,5,6,7-tetrahydro-3,6-dimethyl-5-isopropenyl-trans- with 44.02% in the hexane extract. Meanwhile, the total number of constituents identified of curcuma zedoaria rhizomes in Gia-Lai is 31, in which the constituents of the essential oil and of the extract are 17 and 18 respectively. There are 4 constituents that are present in both the essential oil and the extract. The constituent with the highest designation content is Curdion with 26.30% in the essential oil. This demonstrates that the composition and quantity of the constituent chemical compounds in curcuma zedoaria depend on climatic conditions and terrain where the plants survive and grow.

Key words - Curcuma zedoaria; oil; extracts; identify; constituents.

Cây nghệ đen là loại cây phát triển tốt ở địa bàn các tỉnh Tây nguyên, trong đó có Gia Lai. Việc sử dụng nghệ đen Gia Lai làm thuốc chữa bệnh dưới dạng các sản phẩm thân rễ nghệ đen hoặc tinh nghệ đen rất được phổ biến trên cả nước. Tuy nhiên, việc nghiên cứu xác định thành phần, công thức cấu tạo của các hợp chất hóa học chứa trong thân rễ nghệ đen Gia Lai còn ít được công bố. Nhằm góp phần cung cấp thêm các thông tin khoa học về thành phần hóa học, mở rộng phạm vi và hiệu quả ứng dụng của thân rễ nghệ đen Gia Lai là vấn đề chúng tôi quan tâm nghiên cứu. Mặt khác, chúng tôi cùng tiến hành song song nghiên cứu thân rễ nghệ đen Champasak - Lào để có thông tin so sánh về thành phần hóa học của loại cây này khi phát triển trên địa hình ở Việt Nam và Cộng hòa dân chủ nhân dân Lào.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Phương pháp nghiên cứu tinh dầu

Tinh dầu nghệ đen Gia Lai và Champasak Lào được thu nhận bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước với 500g thân rễ nghệ đen dạng tươi trong thời gian 5 giờ. Thông số hóa lý của tinh dầu được xác định theo các phương pháp của TCVN như: tỷ trọng (TCVN 4188-86), chỉ số khúc xạ (TCVN 8445-2010), chỉ số axit (TCVN 8450-2010), chỉ số este (TCVN 8451-2010).

2.2. Phương pháp nghiên cứu dịch chiết

Dịch chiết nghệ đen Gia Lai và Champasak Lào được thu nhận bằng phương pháp chiết soxhlet với 10g thân rễ nghệ đen dạng bột trong các dung môi: hexan (8 giờ), diclometan (8 giờ), etylaxetat (10 giờ), metanol (10 giờ).

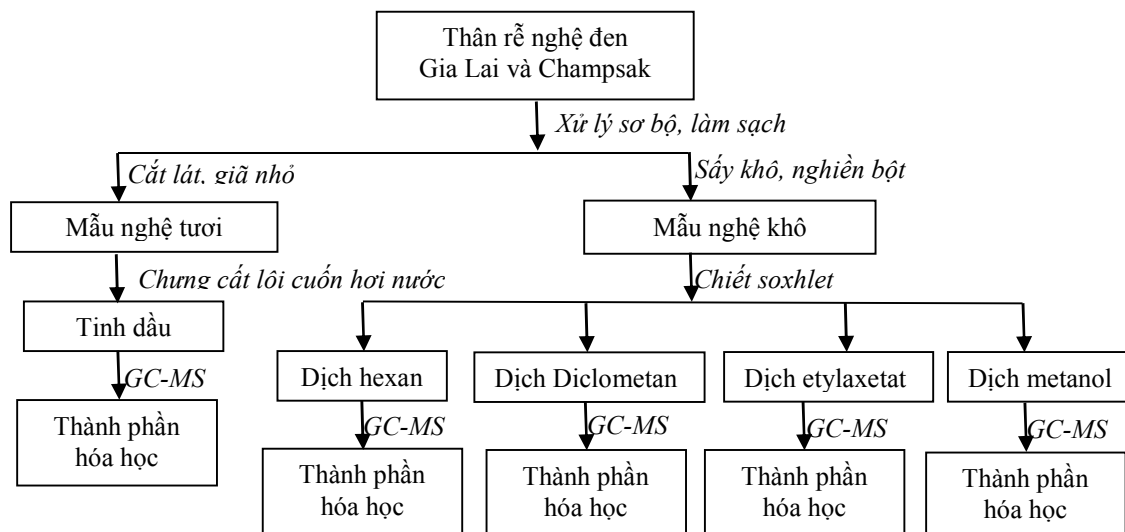
2.3. Phương pháp sắc ký

Thành phần hóa học của tinh dầu và các dịch chiết được xác định bằng phương pháp sắc ký GC-MS, sử dụng cột tách mao quản DB-5MS, khí mang He với áp suất 10psi, thể tích tiêm mẫu 1 μ l (split 10:1), và theo chương trình gradient nhiệt độ từ 50°C đến 300°C (5 phút),

injector 250°C và detector 500, chế độ quét Fullscan, kèm theo ngân hàng dữ liệu để định danh các chất.

2.4. Sơ đồ nghiên cứu

Quy trình nghiên cứu thu nhận tinh dầu và dịch chiết một số dung môi của thân rễ nghệ đen Gia Lai và Champasak được thực hiện theo sơ đồ Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ nghiên cứu

3. Kết quả nghiên cứu và bàn luận

3.1. Tinh dầu nghệ đen Champasak và Gia Lai

Tinh dầu là một trong những sản phẩm để đánh giá về giá trị ứng dụng và thương mại hóa của một loài thực vật. Giá trị này được thể hiện qua hàm lượng phần trăm tinh

dầu chứa trong nguyên liệu thực vật và các thông số hóa lý của nó. Kết quả thực nghiệm thu nhận tinh dầu bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước từ mẫu nguyên liệu 500g thân rễ nghệ đen dạng tươi và xác định các thông số hóa lý được thể hiện trên Bảng 1.

Bảng 1. Thông số hóa lý của dịch chiết tinh dầu nghệ đen từ nguyên liệu tươi

Loại nghệ	Tinh dầu (%)	Tỷ trọng	Chỉ số axit	Chỉ số este	Chỉ số xà phòng hóa	Chỉ số khúc xạ
Gia Lai	0,53	0,975	0,39	16,73	17,12	1,5141
Champasak	0,38	0,963	2,42	26,61	29,08	1,5103

Kết quả trên Bảng 1 cho thấy, so với khoảng hàm lượng phần trăm tinh dầu trong thân rễ nghệ tươi (0,16% ÷ 1,94%) đã được công bố trên thế giới [1] thì hàm lượng tinh dầu chưng cất được trong thân rễ nghệ đen Gia Lai và Champasak là tương đối thấp, trong đó tinh dầu nghệ đen Champasak (0,38%) thấp hơn Gia Lai (0,53%), còn các thông số hóa lý khác gần như tương đương nhau.

Kết quả định danh thành phần hóa học của tinh dầu thân rễ nghệ đen Champasak và Gia Lai bằng GC-MS được thể hiện trên Bảng 2.

Kết quả trên Bảng 2 cho thấy trong tinh dầu thân rễ nghệ đen Champasak có 25 cấu tử đã được định danh, cao hơn so với 17 cấu tử trong nghệ đen Gia Lai, trong đó có 11 cấu tử đều có mặt ở cả 2 loại tinh dầu. Hàm lượng phần trăm định danh các cấu tử hóa học trong tinh dầu rễ củ nghệ đen Champasak và Gia Lai nhìn chung không khác nhau nhiều, trừ cấu tử Benzofuran, 6-ethenyl-

4,5,6,7-tetrahydro-3,6-dimethyl-5-isopropenyl-trans-trong nghệ đen Champasak (37,69%) lớn hơn gấp 10 lần so với nghệ đen Gia Lai (3,77%). Mặt khác, trong tinh dầu Gia Lai có cấu tử định danh Curdione chiếm 26,3%, còn trong tinh dầu Champasak không có mặt loại hợp chất này. Sự khác nhau về hàm lượng phần trăm, số lượng và hàm lượng định danh cấu tử tinh dầu thân rễ nghệ đen của Gia Lai và Champasak đã chứng minh rằng chất lượng của tinh dầu thực vật hoàn toàn phụ thuộc vào điều kiện tự nhiên mà ở đó loại cây sinh tồn và phát triển.

3.2. Dịch chiết thân rễ nghệ đen Gia Lai và Champasak

Dịch chiết thân rễ nghệ đen được thu nhận bằng phương pháp chiết Soxhlet với các dung môi hữu cơ hexan, diclometan, etylaxetat và metanol. Hàm lượng phần trăm cao chiết thu được sau khi làm bay hơi dung môi so với khối lượng thân rễ nghệ tươi được thể hiện trên Bảng 3.

Bảng 2. Thành phần hóa học của tinh dầu nghệ đen

TT	TÊN GỌI	Hàm lượng, %
Nghệ đen Champasak, Lào		
1	alpha.-Pinene	0,28
2	Camphene	1,51
3	beta.Pheldrene	0,03
4	beta.-Pinene	0,26
5	beta.-Myrcene	0,73
6	alpha.-Phellandrene	0,03
7	Limonene	0,35
8	Eucalyptol	1,48
9	1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-	0,02
10	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	0,21
11	Camphor	6,34
12	Isoborneol	1,26
13	Borneol	0,33
14	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	0,07
15	3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha.alpha.4-trimethyl-,(S) (alpha-Terpieol)	0,12
16	Cyclohexene, 4-ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethenyl)- 1-(1-methylethyl)-, (3R-trans)-	2,23
17	Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha.,2.beta.,4.beta.)]-	6,25
18	Caryophyllene	0,54
19	Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethenyl)-4- (1-methylethylidene)	8,85
20	alpha.-Caryophyllene	1,36
21	1,6-Cyclodecadiene, 1-methyl-5-methylene- 8-(1-methylethyl)-, [s-(E,E)]-	1,98
22	Benzofuran, 6-ethenyl-4,5,6,7-tetrahydro-3,6-dimethyl-5-isopropenyl-trans-	37,69
23	1H-Cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1a.alpha. ,4a.beta., 7.alpha.,7a.beta.,7b.alpha.)]-	0,24
24	gamma.-Elemene	13,45
25	Azulene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha.,7.alpha.,8a.beta.)]	0,28
Nghệ đen Gia Lai, Việt Nam		
1	alpha.-Pinene	0,36
2	beta.-Myrcene	0,11
3	Limonene	0,04
4	Eucalyptol	0,55
5	Cyclohexene, 4-ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethenyl)- 1-(1-methylethyl)-, (3R-trans)-	0,16
6	Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha.,2.beta.,4.beta.)]-	3,00
7	Caryophyllene	1,13
8	alpha.-Caryophyllene	1,85
9	1,6-Cyclodecadiene,1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-, [s-(E,E)]-	4,23
10	Benzofuran, 6-ethenyl-4,5,6,7-tetrahydro-3,6-dimethyl-5-isopropenyl-trans-	3,77
11	gamma.-Elemene	0,32
12	alpha-Elemene	0,15
13	beta-Elemene	3,00
14	delta-Elemene	0,16
15	(E,Z)-alpha-Fanesene	0,11
16	beta-Panasinsene	0,95
17	Curdione	26,30

Bảng 3. Hàm lượng % cao chiết thân rễ nghệ tươi

TT	Dung môi	Gia Lai		Champasak	
		Thời gian (h)	Cao chiết (%)	Thời gian (h)	Cao chiết (%)
1	Hexan	8	8,59	10	10,33
2	Diclometan	8	5,75	10	5,62
3	Etylaxetat	10	8,68	8	4,19
4	Metanol	10	11,88	8	13,90

Kết quả trên Bảng 3 cho thấy hàm lượng trung bình cao chiết thu được so với khối lượng thân rễ nghệ đen tươi khoảng (7% ÷ 8%), trong đó dung môi metanol có hiệu quả cao nhất. Kết quả định danh thành phần hóa học của dịch chiết thân rễ nghệ đen Champasak và Gia Lai bằng GC-MS được thể hiện trên Bảng 4.

Bảng 4. Thành phần định danh dịch chiết thân rễ nghệ đen

TT	Tên gọi	Hàm lượng %			
		Hexan	Diclometan	Etylaxetat	Metanol
I. Nghệ đen Champasak, Lào					
1	2-Furanmethnol	-	-	-	0,03
2	alpha.-Pinene	0,05	0,03	0,06	-
3	Camphene	0,28	0,19	0,28	0,04
4	beta.-Phellandrene	0,01	0,01	0,02	-
5	beta.-Pinene	0,04	0,04	0,04	-
6	apha.-Phellandrene	0,01	-	-	-
7	D-Limonene	0,08	0,07	0,09	0,04
8	Eucalyptol	0,15	0,17	0,31	0,23
9	1,4-Cyclohexadien, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	0,01	0,01	-	-
10	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	0,02	0,02	0,03	
11	Camphor	1,50	1,50	1,37	2,29
12	Isoborneol	0,39	0,35	0,36	0,60
13	Borneol	0,13	0,12	0,13	0,21
14	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	0,01	0,01	0,02	0,05
15	3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha, alpha, 4-trimethyl	0,02	0,03	0,03	0,04
16	Cyclohexene, 4-ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethenyl)- 1-(1-methylethyl)-, (3R-trans)-	1,52	1,37	1,31	1,32
17	Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)- [1S-(1.alpha.,2.beta.,4.beta.)]-	3,85	3,57	2,34	2,22
18	Caryophyllene	0,69	-	0,69	0,56
19	gamma-Elemene	15,47	15,37	13,18	14,03
20	Alpha-Caryophyllene	0,76	1,73	0,72	0,79
21	1H-Cyclopenta[1,3]cyclopropa[1,2]benzene	1,14	1,72	1,78	1,81
22	Naphtalene	-	-	-	0,25
23	Benzofuran, 6-ethenyl-4,5,6,7-tetrahydro-3,6-dimethyl-5-isopropenyl-trans-	44,02	42,26	36,72	41,17
24	3,7-Cyclodecadien-1-one	2,17	0,62	2,41	-
25	Hexadecane-1,2-diol	-	-	-	0,05
26	Sigmasterol	0,04	0,01	-	-
27	beta-Sitosterol	0,12	0,05		0,11

II. Nghệ đen Gia Lai, Việt Nam

1	Alpha-Pinene	0,17	-	-	-
2	Eucalyptol	0,14	0,37	0,29	0,81
3	Bicyclo[2.2.1]heptan-2- one, 1,7,7-trimethyl-, (1S)-	0,17	0,34	0,31	
4	Endo-Borneol	0,15	0,20	-	0,35
5	Cyclohexane, 1- ethenyl-1 -methyl- 2,4bis(1-methylethynyl)-1S- [(1O,2P,4P)]	0,32	1,85	2,27	1,03
6	Ar-curcumene	0,63	1,39	1,51	1,27
7	Beta-Bisabolene	0,17	0,67	0,74	
8	Beta- Elemenone	3,16	5,86	7,16	3,11
9	2-Propenal, 3-(2- furanyl)	5,00	-	-	4,88
10	Curdione	0,74	-	-	0,59
11	1-cyclohexene-1- methanol, 4-(1- methylethenyl)	9,93	-	-	-
12	Campesterol	0,14	-	-	0,12
13	Stigmasterol	0,33	-	-	0,19
14	Beta-Sitosterol	1,06	-	-	0,44
15	3,7 -Cyclodecadien -1-one, 10-(1- methylethenyl)-, (E,E)	-	-	3,51	-
16	Neocurdione	-	0,93	-	-
17	3,9-Dodecadiyne	-	4,00	-	-
18	Isoborneol	-	0,20	-	-

Kết quả trên Bảng 4 cho thấy số lượng các cấu tử được định danh trong dịch chiết Gia Lai (18 cấu tử) ít hơn so với dịch chiết Champasak (27 cấu tử), trong đó có 8 cấu tử (alpha-pinene, eucalyptol, borneol, stigmasterol, beta- sitosterol, 3,7-cyclodecadien-1-one, curdione) đều có mặt trong thành phần của cả 2 dịch chiết. Hàm lượng định danh của các cấu tử trong các dịch chiết đều không cao, trừ Benzofuran, 6-ethenyl-4,5,6,7-tetrahydro-3,6-dimethyl-5-isopropenyl-trans- trong nghệ đen Champasak có hàm lượng 44,02% (hợp chất này không có trong thành phần định danh của dịch chiết nghệ đen Gia Lai).

Kết quả tổng hợp trên Bảng 2 và Bảng 4 đã xác định được tổng số lượng cấu tử đã được định danh của thân rễ củ nghệ đen Champasak là 36, trong đó số cấu tử trong tinh dầu và trong dịch chiết lần lượt là 25 và 27, có 16 cấu tử đồng thời có mặt trong cả tinh dầu và dịch chiết; tổng số lượng cấu tử đã được định danh của thân rễ củ nghệ đen Gia Lai là 31, trong đó số cấu tử trong tinh dầu và trong dịch chiết lần lượt là 17 và 18, có 4 cấu tử đồng thời có mặt trong cả tinh dầu và dịch chiết. Điều này được giải thích dựa vào độ tan của từng cấu tử trong từng dung môi cụ thể. Đối với một cấu tử có thể tan được trong nhiều dung môi và ngược lại, đối với một loại dung môi cũng có thể hòa tan được nhiều cấu tử.

4. Kết luận

Trong thành phần hóa học của tinh dầu và dịch chiết thân rễ củ nghệ đen Gia Lai và Champasak đã được định

danh có 3 loại hợp chất chủ yếu là terpen, ancol, xeton với hàm lượng phần trăm các cấu tử 0,01% ÷ 44,02%. Điểm khác biệt cơ bản giữa thành phần hóa học của 2 loại nghệ là cấu tử định danh có hàm lượng cao trong nghệ đen Gia Lai, Việt Nam là Curdione, còn trong nghệ đen Champasak, Lào là Benzofuran. Các hợp chất hóa học được định danh là những hợp chất có hoạt tính sinh học kháng viêm, kháng nấm, kháng khuẩn, kháng oxy hóa và chống ung thư. Đây chính là những hoạt tính đã tạo nên giá trị ứng dụng chữa bệnh của dược liệu nghệ đen trong cuộc sống.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. N. Garg, R. P. Bansal, M. M. Gupta and Sushil Kumar, Variation in the rhizome essential oil and curcumin contents and oil quality in the land races of turmeric *Curcuma longa* of North Indian plains, Flavour and Fragrance Journal, 1999.
- [2] Jang M.K, Sohn D.H, Ryu J.H.(2001), "A curcuminoid and sesquiterpenes as inhibitors of macrophage TNF-alpha release from *Curcuma zedoaria*", *PlantaMed*67(6), pp. 550-552.
- [3] Kim D.I, Lee T.K, Jang T.H, Kim C.H. (2005), "The inhibitory effect of a Korean herbal medicine, *Zedoariae rhizoma*, on growth of cultured human hepatic myofibroblast cells", *Life Sci*77(8), pp. 890906.
- [4] Leonel M, Sarmiento S.B.S, Cereda M.P. (2003), "New starches for the food industry: *Curcuma longa* and *Curcuma zedoaria*", *Carbohydrate Polymers* 54, pp. 385-388.
- [5] Priosoeryanto B.P, Sumarny R, Rahmadini Y, Nainggolan G.R.M, Andany S. (2001), "Growth inhibition effect of plants extract (*Mussaenda pubescens* and *Curcuma zedoaria*) on tumour cell lines in vitro", *Proceeding of the 2ndSEAG, South East Asian Germany AlumniNetwork, Los Barrios, The Philippines on August*, pp. 27-31.