

**THÀNH PHẦN HÓA HỌC TINH DẦU LOÀI HỒNG BÌ ĐẠI
(*CLAUSENA EXCAVATA* BURM. F.) VÀ MẮC MẬT (*CLAUSENA INDICA*
(DALZ.) OLIV.) Ở MIỀN BẮC VIỆT NAM**

**Trần Huy Thái^{1,4}, Trần Thế Bách^{1,4}, Đỗ Văn Hải¹
Sang Mi Eum², Lê Thị Hương³**

¹*Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

²*Trung tâm Nghiên cứu nguyên liệu sinh học Việt- Hàn*

³*Trường Đại học Vinh*

⁴*Học viện Khoa học và Công nghệ,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Chi Hồng bì (*Clausena* Burm.f.) thuộc họ Cam (Rutaceae), trên thế giới có khoảng 23 loài phân bố ở châu Phi, châu Úc và Nam châu Á. Ở nước ta chi Hồng bì hiện ghi nhận có 10 loài (Trần Kim Liên, 2003). Theo y học cổ truyền, lá của loài Hồng bì đại (*Clausena excavata* Burm.f.) dùng làm thuốc chữa chân đau do sưng khớp, bong gân, nấu nước tắm trị ghê, mụn nhọt, vỏ chữa đau bụng kém tiêu. Loài Mắc mật (*Clausena indica* (Dalz.) Oliv.) quả ăn được hoặc dùng làm gia vị; lá non làm gia vị; lá và rễ sắc uống chữa cảm cúm, nhức đầu, đau bụng, thấp khớp, dùng ngoài chữa bong gân; lá cất tinh dầu làm nước hoa (Võ Văn Chi, 2012).

Trên thế giới và Việt Nam, đã có một số công bố nghiên cứu về thành phần hóa học tinh dầu loài Hồng bì đại (*Clausena excavata*) như Leclercq et al. (1994), Taufiq et al. (2006); Zhi (2006); Võ Văn Chi (2012); Lã Đình Mối và cs (2002); Hoàng Danh Trung và cs (2014); Sen-Sung C et al. (2009). Loài Mắc mật (*Clausena indica*) có các công trình công bố điển hình như Zhou H và cs (2008); Diep P. T. và cs (2009); John et al. (2011); Hoàng Danh Trung và cs (2014); Trần Huy Thái và cs (2014).

Trong bài báo này chúng tôi trình bày về thành phần hóa học của tinh dầu Hồng bì đại (*Clausena excavata*) thu tại Vĩnh Phúc và tinh dầu Mắc mật (*Clausena indica*) thu tại Hòa Bình nhằm đánh giá tính đa dạng về tinh dầu của loài này ở các vùng sinh thái khác nhau của Việt Nam.

I. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Đối tượng nghiên cứu là lá loài Hồng bì đại (*Clausenan excavata* Burm. f.) thu tại Mê Linh, Vĩnh Phúc vào tháng 8/2016 và lá loài Mắc mật (*Clausena indica* (Dalz.) Oliv.) thu tại Mai Châu, Hòa Bình vào tháng 7/2016. Các mẫu được giám định tên khoa học và lưu giữ tại Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hàm lượng tinh dầu được xác định bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn theo hơi nước có hồi lưu trong thiết bị Clevenger. Tinh dầu được làm khan bằng Na_2SO_4 và để trong tủ lạnh ở nhiệt độ $< 5^\circ\text{C}$.

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 0,25 μm đã được sử dụng. Khí mang H_2 . 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 $4^\circ\text{C}/\text{phút}$ cho đến 220°C , dừng ở nhiệt độ này trong 10 phút.

Sắc ký khí-khối phổ (GC/MS): Sắc ký khí-khối phổ (GC/MS): Việc phân tích định tính được thực hiện trên hệ thống thiết bị sắc ký khí và phổ ký liên hợp GC/MS của hãng Agilent Technologies HP 6890N. Agilent Technologies HP 6890N ghép nối với Mass Selective Detector Agilent HP 5973 MSD. Cột HP-5MS có kích thước 0,25 $\mu\text{m} \times 30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$ và HP1 có kích thước 0,25 $\mu\text{m} \times 30 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm}$. Chương trình nhiệt độ với điều kiện 60°C/2 phút; tăng nhiệt độ 4°C/1 phút cho đến 220°C, sau đó lại tăng nhiệt độ 20°/phút cho đến 260°C; với He làm khí mang.

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 Adams RP, 2001.

II. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

Hàm lượng tinh dầu từ lá của loài Hồng bì đại (*Clausena excavata*) đạt 0,09% theo nguyên liệu khô không khí. Tinh dầu là chất lỏng màu vàng nhạt, mùi thơm nhẹ, nhẹ hơn nước. Bằng phương pháp sắc ký khí GC và sắc ký khí khối phổ GC-MS, 38 hợp chất trong tinh dầu được xác định chiếm 97,0% tổng lượng. Tinh dầu đặc trưng bởi các sesquiterpen hydrocarbon và các monotecpen hydrocarbon. Các hợp chất chính của tinh dầu là α -zingiberen (30,2%), β -caryophyllen (13,6%), α -terpinolen (9,4%) và α -pinen (6,3%).

Hàm lượng tinh dầu từ lá của loài Mắc mật (*Clausena indica*), đạt 0,43% theo nguyên liệu khô không khí. Tinh dầu là chất lỏng màu trắng, mùi thơm nhẹ, nhẹ hơn nước. 19 hợp chất trong tinh dầu được xác định, chiếm 99,5% tổng lượng tinh dầu. Thành phần đặc trưng của tinh dầu là các hợp chất monotecpen hydrocarbon và sesquiterpen hydrocarbon. Các hợp chất chính của tinh dầu là α -terpinolen (51,2%), myristicin (22,3%) và δ -3-careen (8,2%).

Bảng 1

Thành phần hóa học của tinh dầu loài Hồng bì đại (*Clausena excavata*) ở Vĩnh Phúc và Mắc mật (*Clausena indica*) ở Hòa Bình

TT	Hợp chất	RI	Tỷ lệ %	
			<i>C. excavata</i>	<i>C. indica</i>
1	α - pinen	941	6,3	1,1
2	β -pinen	986	0,1	-
3	myrcen	994	1,3	3,8
4	α -phellandren	1012	0,6	-
5	δ -3-careen	1018	0,7	8,2
6	α -phellandren	1012	-	1,7
7	δ -2-careen	1008	-	0,3
8	α -terpinen	1024	0,6	4,4
9	o-cymen	1032	-	0,1
10	limonen	1036	0,7	2,3
11	β -phellandren	1038	0,7	1,3
12	(Z)- β -ocimen	1040	1,9	0,2
13	(E)- β -ocimen	1051	3,1	0,8
14	γ -terpinen	1065	0,3	0,6
15	α -terpinolen	1098	9,4	51,2
16	linalool	1104	0,6	0,1
17	β -elemen	1405	1,4	-
18	methyl eugenol	1409	-	0,2

19	β -caryophyllen	1439	13,6	-
20	α -bergamoten	1447	0,6	-
21	(<i>E,E</i>)- α -farnesen	1461	2,2	-
22	α -humulen	1473	2,2	-
23	γ -curcumen	1490	0,2	-
24	ar-curcumen	1493	2,5	-
25	germacren D	1500	4,1	-
26	α -zingiberen	1506	30,2	-
27	bicyclogermacren	1515	5,1	0,4
28	β -bisabonen	1518	0,5	0,4
29	β -curcumen	1522	0,2	-
30	β -sesquiphellandren	1535	2,8	-
31	myristicin	1535	-	22,3
32	δ -cadinen	1537	0,3	-
33	elemicin	1560	-	0,1
34	trans- sesquisabinen hydrat	1565	0,3	-
35	(<i>E</i>)-nerolidol	1570	0,4	-
36	germacren B	1578	0,1	-
37	sphathulenol	1598	0,8	-
38	caryophyllen oxit	1605	0,6	-
39	zingiberenol	1624	0,4	-
40	cedrol	1627	0,3	-
41	α -eudesmol	1674	0,9	-
42	β -bisabolol	1696	0,6	-
43	farnesal	1706	0,2	-
44	E-fanesylacetat	1833	0,2	-
	Tổng		97,0	99,5
	Các monotecpen hydrocacbon		25,7	76,0
	Các monotecpen chứa oxy		0,6	0,1
	Các sesquitecpen hydrocacbon		65,9	23,2
	Các sesquitecpen chứa oxy		4,6	-
	Các hợp chất khác		0,2	0,2

Như vậy, kết quả bảng trên cho thấy có sự sai khác về hàm lượng, thành phần của tinh dầu trong 2 loài nói trên. Loài Hồng bì đại (*Clausena excavata*) thành phần chính của tinh dầu là các hợp chất từ dẫn xuất của monotерpen và sesquiterpen, trong đó các hợp chất sesquiterpen chiếm tỷ trọng lớn, còn thành phần chính của tinh dầu loài Mắc mật (*Clausena indica*) là các hợp chất từ dẫn xuất của monotерpen và hợp chất myristicin là dẫn xuất của phenylpropen.

Tính đa dạng về thành phần hóa học tinh dầu của loài Hồng bì đại (*Clausena excavata*) ở một số khu vực phân bố ta thấy: Thành phần chủ yếu từ cành và lá của tinh dầu Hồng bì đại thu ở Mai Châu (Hòa Bình) là caryophyllen oxit (14,1%), β -caryophyllen (14,1%) và sphathulenol (9,3%), ar-curcumen (6,3%)[10]; còn từ lá của tinh dầu thu từ Cúc Phương (Ninh Bình) thì thành phần chủ yếu là β -caryophyllen (25,3%), germacren (11,8%), β -phellandren (9,2%), sphathulenol (7,0%)[6]; thành phần chính của lá của Hồng bì đại (*Clausena excavata*) thu ở Vĩnh Phúc là α -zingiberen (30,2%), β -caryophyllen (13,6%), α -terpinolen (9,4%), α -pinen (6,3%). Như vậy có sự thay đổi về thành phần và hàm lượng của một số hợp chất chính như β -caryophyllen và sphathulenol của loài này ở các vùng sinh thái khác nhau và mỗi vùng lại có

một số hợp chất khác nhau như ar-curcumen có ở Hòa Bình, germacren, β -phellandren có ở Ninh Bình và α -zingiberen, α -terpinolen có ở Vĩnh Phúc. Về thành phần hóa học của tinh dầu ở Việt Nam cũng như tại một số nước khác như Trung Quốc, Băng la đét cũng có nét tương tự (bảng 2).

Tính đa dạng về thành phần hóa học tinh dầu của loài Mắc mật (*Clausena indica*) ở một số khu vực phân bố ta thấy: Thành phần chủ yếu từ cành và lá và Mắc mật (*Clausena indica*) ở Lạng Sơn là terpinolen (53,9 và 56,1%), myristicin (17,9 và 7,3%), δ -3-careen (8,2- 10,0%) Trần Huy Thái và cs (2014); thành phần hóa học của tinh dầu loài này thu ở Hòa Bình gồm α -terpinolen (51,2%), myristicin (22,3%), δ -3-careen (8,2%) nhưng lại khác với thành phần của tinh dầu thu ở Nghệ An với thành phần chính là các hợp chất menthon (70,6%), β -phellandren (13,0%) (Hoàng Danh Trung và cs, 2014). Về thành phần hóa học của tinh dầu Mắc mật ở Việt Nam cũng có nét tương tự như tại một số nước khác như Trung Quốc nhưng khác với tinh dầu ở Ấn Độ (bảng 2).

Bảng 2

Thành phần chính của tinh dầu của loài Hồng bì đại (*Clausena excavata*) và Mắc mật (*Clausena indica*) tại Việt Nam và một số nước

Loài	Bộ phận	Thành phần chính	Phân bố	Tài liệu
<i>Clausena excavata</i>	Lá	β -caryophyllen (25,3%), germacren (11,8%), β -phellandren (9,2%)	Việt Nam	6
	Lá	caryophyllen oxit (14,1%), β -caryophyllen (14,1%) và spathulenol (9,3%)	Việt Nam	10
	Lá	β -caryophyllen (16,7%), spathulenol (11,9%), bicyclogermacren (7,5%), bicycloelemen (6,9%)	Việt Nam	7
	Lá	sabinen (33,0%), germacren D (17,0%)	Zimbabwe	7
	Lá	α -selinen, carophyllen, β -pinen, α -caryophyllen	Trung Quốc	12
	Lá	methyl eugenol	Băngladesh	9
<i>Clausena indica</i>	Lá	α -zingiberen (30,2%), β -caryophyllen (13,6%), α -terpinolen (9,4%), α -pinen (6,3%)	Việt Nam	NC
	Lá	myristicin (35,3%), terpinolen (16,7%) và δ -3-careen (11,3%)	Trung Quốc	14
	Lá	sabinen (53,1%), terpinen-4-ol (13,1%) và γ -terpinen (5,0%)	Ấn Độ	4
	Lá	terpinolen (53,9%), myristicin (15,3%), 3-careen (9,8%) và β -myrcen (5,0%)	Trung Quốc	13
	Lá	terpinolen (53,9 và 56,1%), myristicin (17,9 và 7,3%), δ -3-careen (8,2- 10,0%)	Việt Nam	10
	Lá	myristicin (35,3%), terpinolen (16,7%) và δ -3-careen (11,3%)	Việt Nam	3
	Lá	menthon (70,6%), β -phellandren (13,0%), β -myrcen (3,3%) và linalool (3,3%)	Việt Nam	11
	Lá	α -terpinolen (51,2%), myristicin (22,3%), δ -3-careen (8,2%)	Việt Nam	NC

III. KẾT LUẬN

Hàm lượng tinh dầu từ lá loài Hồng bì đại (*Clausena excavata*) và Mắc mật (*Clausena indica*) tương ứng là 0,09% và 0,43% theo nguyên liệu khô không khí. Các thành phần chính

của tinh dầu từ lá của Hồng bì đại (*Clausena excavata*) là α -zingiberen (30,2%), β -caryophyllen (13,6%), α -terpinolen (9,4%), α -pinen (6,3%). Các thành phần chính của tinh dầu từ lá loài Mắc mật (*Clausena indica*) là α -terpinolen (51,2%), myristicin (22,3%), δ -3-careen (8,2%). Có sự thay đổi về hàm lượng và thành phần hóa học của mỗi loài ở các vùng sinh thái khác nhau.

Lời cảm ơn: Công trình được sự hỗ trợ về kinh phí từ TS. Sang Mi Eum, Trung tâm nghiên cứu nguyên liệu sinh học Việt Nam- Hàn Quốc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **Adams R. P.**, 2001. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectrometry, Allured Publishing Corp, Carol Stream, IL.
2. **Võ Văn Chi**, 2012. Từ điển cây thuốc Việt Nam, Tập 1, Nxb. Y học. Trang 407-408, 654.
3. **Diep P. T., Pawloska A. M., Cioni P. L., Minh C. V., Huong L. M., Braca A.**, 2009. Chemical composition and antimicrobial activity of *Clausena indica* (Dalz) Oliv. (Rutaceae) essential oil from Vietnam, *Nat Prod Commun*, 4: 869-872.
4. **John JA, Rajani KSR, Pradeep NS, Sabulal B.**, 2011. Chemical composition and antibacterial activity of the leaf oil of *Clausena indica* from South India, *J Essent Oil Bear Plants*, 14: 776-781.
5. **Trần Kim Liên**, 2003. Danh lục thực vật Việt Nam, Tập II, Nxb. Nông nghiệp, 968-969.
6. **Leclercq P. A., Dung N. X., Thín N. N.**, 1994, Constituents of the leaf oil of Vietnamese *Clausena excavata* Burm.f., *J Essent Oil Res*, 6: 99-102.
7. **Lã Đình Mối và cs**, 2002, Tài nguyên thực vật có tinh dầu ở Việt Nam. Nxb. Nông nghiệp, Hà Nội.
8. **Taufiq-Yap YH, Gwendoline CLE, Tian HP, Mawardi R, Abdul MA, Radzali M, Mohd AS, Faujan BHA**, 2006. The composition and larvicidal activity of essential oil of *Clausena excavate*, *J Trop Med Plant*, 6: 87-93.
9. **Thai T. H., Bazzali O., Hoi T. M., Hien N.T., Hung N.V., Félix Tomi, Casanova J., Bighelli A.**, 2014. Chemical composition of the essential oils from Vietnamese *Clausena indica* and *C. anisum-olens*. *Nat Prod Commun*, 9: 1531-4.
10. **Trần Huy Thái, Vũ Xuân Phương**, 2002. Góp phần nghiên cứu thành phần hóa học của tinh dầu Hồng bì đại (*Clausena excavata* Burm.f.) ở Việt Nam. Tạp chí Dược học. Tập 7, Trang 41-44.
11. **Hoang D. Trung, Tran D. Thang, Pham H. Ban, Tran M. Hoi, Do N. Dai, Isiaka A. Ogunwande**, 2014. Terpene constituents of the leaves of five Vietnamese species of *Clausena* (Rutaceae), *Natural Product Research*, 28(9): 622-630.
12. **Zhi NA.**, 2006. Chemical components of essential oil in *Clausena excavata* leaves, *Acta Bot Boreali - Ocidentalia Sin*, 27: 23-26.
13. **Zhou H, Ke-Jian H, Zhi-Wen P, Huang G, Su T, Cui-Wu L.**, 2008. Analysis of essential oil from the fruitpeel of *Clausena indica* (Datz.) Oliv by gas chromatography-mass spectrometry, *Fine Chem Dalian*, 25: 65-67.
14. **Zhou H., Ke-Jian H., Zhi-Wen P., Cui-Wu L., Guan H., Tao S.**, 2008. Headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for analysis of volatile

components from the fresh leaves and the freshfruit peel of *Clausena indica* (Datz.) Oliv., *Acta Sci Natur Univ Sunyatseni*, 47: 71–74.

**CONSTITUENTS OF ESSENTIAL OIL OF *CLAUSENA EXCAVATA* BURM.F.
AND *CLAUSENA INDICA* (DALZ.) OLIV. FROM NORTHERN VIETNAM**

**Tran Huy Thai, Tran The Bach, Do Van Hai
Sang Mi Eum, Le Thi Huong**

SUMMARY

The essential oils of leaves of *Clausena excavata* collected from Vinh Phuc province in August 2016 and *Clausena indica* (Dalz.) Oliv.) collected from Ninh Binh province in July 2016 were obtained by steam distillation with their yields were 0.09% and 0.43% (dry weight) respectively. The analysis was performed by means of gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). Fourty four components were identified in the leaf oil of *Clausena excavata*, accounting for 97.0% of the total oil. The major constituents of this oil were α -zingiberene (30.2%), β -caryophyllene (13.6%), α -terpinolene (9.4%), α -pinene (6.3%). Nineteen components were identified in the leaf oil of *Clausena indica*, which presented 99.5% of the total oil. The main compounds of this oil were α -terpinolene (51.2%), myristicine (22.3%) and δ -3-carene (8.2%).