

**THÀNH PHẦN HÓA HỌC TINH DẦU TỪ LÁ VÀ THÂN RỄ LOÀI
SA NHÂN QUẢ CÓ MỎ (*AMOMUM MURICARPUM* C. F. LIANG & D. FANG)
Ở VƯỜN QUỐC GIA BẾN EN, THANH HÓA**

Đậu Bá Thìn

Trường Đại học Hồng Đức

Chi Sa nhân (*Amomum*) là 1 chi lớn của họ Gừng (Zingiberaceae) có khoảng 150 loài, phân bố ở vùng nhiệt đới châu Á, châu Úc và các đảo trên Thái Bình Dương (Nguyễn Quốc Bình, 2011). Ở Việt Nam chi này hiện có khoảng 21 loài, chúng chủ yếu phân bố ở rừng nguyên sinh, thứ sinh, nơi ẩm, độ cao 300-1.000 m (Nguyễn Quốc Bình, 2011; Phạm Hoàng Hộ, 2000). Quả và rễ được dùng làm thuốc (Nguyễn Quốc Bình, 2011). Nghiên cứu về tinh dầu loài Sa nhân quả có mỏ (*Amomum muricarpum*) ở Việt Nam đã có một số công trình của Lê Thị Hương và cộng sự (2015) công bố với thành phần chính ở lá, thân, rễ, hoa và quả là các hợp chất sau như α -pinen (24,1-54,7%), β -pinen (9,2%-25,9%), limonen ở lá (7,4%), và δ^3 -caren ở thân (9,4%), muurolol ở hoa (13,0%) (Le Thi Huong et al., 2015). Gần đây năm 2016, Lê Thị Hương và cộng sự công bố từ lá, thân, rễ và quả của loài này ở VQG Vũ Quang, Hà Tĩnh với các thành phần chính của tinh dầu lá là α -pinen (31,9%), 1,8-cineol (21,6%) và β -pinen (16,2%), ở thân là α -pinen (28,5%), limonen (12,1%) và β -pinen (7,4%); α -pinen (45,7%), β -pinen (13,4%), δ^3 -caren (10,8%) là các thành phần chính của rễ; trong quả được đặc trưng bởi α -pinen (33,5%), β -pinen (20,8%) và limonen (4,7%) (Lê Thị Hương và cs., 2016). Bài báo này cung cấp thêm những dẫn liệu về thành phần hóa học của tinh dầu của loài này ở VQG Bến En, nhằm đánh giá tính đa dạng của tinh của loài ở các vùng sinh thái khác nhau của Việt Nam, góp phần định hướng cho việc khai thác và sử dụng chúng.

I. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Đối tượng nghiên cứu là lá và thân rễ loài Sa nhân quả có mỏ (*Amomum muricarpum*) được thu ở VQG Bến En, Thanh Hóa vào tháng 3/2017 (DBT 537). Các mẫu được giám định tên khoa học và lưu giữ tại Phòng Tiêu bản Thực vật, Bộ môn Thực vật, Trường Đại học Hồng Đức.

Lá và thân rễ tươi (1 kg) được cắt nhỏ và chung cất bằng phương pháp lôi cuốn hơi nước trong thời gian 3 giờ ở áp suất thường theo Dược điển Việt Nam IV (Bộ Y tế, 2010).

Hàm lượng tinh dầu được xác định bằng phương pháp chung cất lôi cuốn 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 (Kỹ 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): 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 $60^\circ\text{C}/2 \text{ phút}$; tăng nhiệt độ $4^\circ\text{C}/1 \text{ phút}$ cho đến 220°C , sau đó lại tăng nhiệt độ $20^\circ/\text{phút}$ 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; Stenhagen E. et al., 1974; Swigar A and Siverstein RM, 1981).

II. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

Hàm lượng tinh dầu từ lá, thân rễ loài Sa nhân quả có mủ (*Amomum muricarpum*) tương ứng là 0,14% : 0,11% theo nguyên liệu tươi. Tinh dầu có màu vàng, nhẹ hơn nước và được phân tích bằng Sắc ký khí (GC) và sắc ký khí khối phổ (GC/MS).

Ở lá đã xác định được 50 hợp chất chiếm 94,8% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là α -pinen (33,1%), 1,8-cineol (18,3%), β -pinen (12,2%). Các hợp chất khác có hàm lượng nhỏ hơn là Camphen (3,1%), β -myrcen (2,3%), β -caryophyllen (1,9%), α -selinen (1,7%), δ^3 -caren (1,6%), (E,E)- α -farnesen (1,3%), α -phellandren (1,2%), α -terpinolen (1,0%), farnesol (1,0%).

47 hợp chất được xác định từ thân rễ chiếm 91,7% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là α -pinen (43,2%), β -pinen (16,5%), δ^3 -caren (7,8%). Các hợp chất khác có hàm lượng nhỏ hơn là Camphen (4,0%), β -myrcen (3,6%), α -terpinen (1,8%), α -phellandren (1,4%), 1,8-cineol (1,2%) .

Bảng 1

Thành phần hóa học tinh dầu loài Sa nhân quả có mủ (*Amomum muricarpum*)

TT	Hợp chất	RI	Lá	Rễ
1	Tricyclen	926	0,2	0,3
2	α-pinen	939	33,1	43,2
3	Camphen	953	3,1	4,0
4	β-pinen	980	12,2	16,5
5	β -myrcen	990	2,3	3,6
6	α -phellandren	1006	1,2	1,4
7	δ^3 -caren	1011	1,6	7,8
8	α -terpinen	1017	0,3	1,8
9	o-cymen	1024	-	0,6
10	Limonen	1032	0,7	-
11	1,8-cineol	1034	18,3	1,2
12	(Z)- β -ocimen	1043	-	0,4
13	(E)- β -ocimen	1052	0,1	0,2
14	γ -terpinen	1061	0,7	0,9
15	α -terpinolen	1090	1,0	1,0
16	linalool	1100	3,1	0,8
17	(E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatrien	1110	0,1	-
18	Fenchyl alcohol	1122	0,1	-
19	Alloocimen	1128	0,1	0,1
20	terpinen-4-ol	1177	0,3	0,2
21	α -terpineol	1189	0,6	-
22	Fenchyl axetat	1222	0,5	0,5
23	Geraniol	1253	0,4	0,2
24	bornyl axetat	1289	0,5	0,6
25	z-citral	1318	0,1	0,2

26	Bicycloelemen	1327	0,5	0,2
27	δ -elemen	1340	-	0,1
28	α -copaen	1377	0,3	-
29	geranyl axetat	1381	-	0,2
30	β -patchoulen	1381	-	0,2
31	β -bourbonen	1385	0,4	-
32	β -elemen	1391	0,2	0,2
33	β -caryophyllen	1419	1,9	0,8
34	α -bergamoten	1435	0,5	0,4
35	γ -elemen	1437	0,6	-
36	Calaren	1440	-	0,1
37	Aromadendren	1441	0,4	-
38	β -santalen	1449	-	0,1
39	α -humulen	1454	0,6	0,1
40	Valencen	1473	0,1	0,5
41	γ -gurjunen	1477	0,5	-
42	Aristolen	1480	0,2	-
43	germacren D	1485	0,1	0,4
44	α -amorphen	1485	0,3	-
45	α -selinen	1493	1,7	-
46	Bicyclogermacren	1500	0,8	0,3
47	(E,E)- α -farnesen	1508	1,3	-
48	γ -cadinen	1514	0,2	-
49	δ -cadinen	1525	0,3	0,2
50	Calacoren	1546	-	0,3
51	germacren B	1561	-	0,2
52	Nerolidol	1563	0,5	0,2
53	Spathoulenol	1578	0,3	0,2
54	caryophyllen oxit	1583	0,4	0,1
55	Viridiflorol	1593	0,1	0,3
56	aromadendren epoxit	1623	0,3	-
57	α -cadinol	1654	-	0,2
58	α -bisabolol	1671	-	0,3
59	α -santalol	1681	-	0,2
60	Vulgarol B	1688	0,2	0,1
61	Farnesol	1718	1,0	0,2
62	Phytol	2125	0,5	0,1
	Tổng		94,8	91,7

Ghi chú: RI: Retention Index

Tính đa dạng về thành phần hóa học tinh dầu của loài Sa nhân quả có mô (*Amomum muricarpum*) ở một số khu vực phân bố ta thấy: Thành phần chính của tinh dầu ở lá ở VQG Bến En, Thanh Hóa là α -pinen (33,1%), 1,8-cineol (18,3%), β -pinen (12,2%), ở VQG Pù Mát, Nghệ An là α -pinen (48,4%), β -pinen (25,9%), limonen (7,4%) và ở VQG Vũ Quang, Hà Tĩnh là α -pinen (31,9%), 1,8-cineol (21,6%) và β -pinen (16,2%); hợp chất α -pinen, β -pinen đều là thành phần chính của tinh dầu của loài ở 3 khu vực thu mẫu tuy hàm lượng có sai khác ít nhiều; hợp chất

1,8-cineol (18,2-21,6%) có ở mẫu tinh dầu thu ở VQG Bến En và VQG Vũ Quang còn hợp chất limonen (7,4%) lại có ở mẫu tinh dầu thu tại VQG Pù Mát (Le Thi Huong et al., 2015; Lê Thị Hương và cs., 2016).

Còn thành phần chính của tinh dầu từ thân rễ ở VQG Bến En là α -pinen (43,2%), β -pinen (16,5%), δ^3 -caren (7,8%), tại VQG Pù Mát là α -pinen (54,7%), β -pinen (14,3%), β -phellandren (8,3%) và ở VQG Vũ Quang là α -pinen (45,7%), β -pinen (13,4%), δ^3 -caren (10,8%). Như vậy, hợp chất α -pinen, β -pinen đều là thành phần chính của tinh dầu của loài có ở 3 khu vực thu mẫu, tuy hàm lượng có sai khác ít nhiều, hợp chất δ^3 -caren (7,8-10,8%) có ở mẫu thu ở VQG Bến En và VQG Vũ Quang, Hà Tĩnh, còn hợp chất β -phellandren (7,4%) lại có ở mẫu tinh dầu thu tại VQG Pù Mát, Nghệ An.

Ngoài ra một số hợp chất có hàm lượng hấp hơn 3% của loài này ở 3 khu vực thu mẫu cũng có những sai khác nhất định.

III. KẾT LUẬN

Hàm lượng tinh dầu từ lá, thân rễ loài Sa nhân quả có mỏ (*Amomum muricarpum*) tương ứng là 0,14% : 0,11% theo nguyên liệu tươi. Tinh dầu có màu vàng, nhẹ hơn nước và được phân tích bằng Sắc ký khí (GC) và sắc ký khí khối phổ (GC/MS). Ở lá đã xác định được 50 hợp chất chiếm 94,8% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu lá là α -pinen (33,1%), 1,8-cineol (18,3%), β -pinen (12,2%). 47 hợp chất được xác định từ thân rễ chiếm 91,7% tổng lượng tinh dầu. α -pinen (43,2%), β -pinen (16,5%), δ^3 -caren (7,8%) là các thành phần chính của tinh dầu. Có sự thay đổi về hàm lượng và thành phần hóa học của loài ở các vùng sinh thái khác nhau.

Lời cảm ơn: Công trình được tài trợ bởi đề tài cấp Bộ, mã số B2017-HDT-03.

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. Nguyễn Quốc Bình, 2011. *Nghiên cứu phân loại họ Gừng (Zingiberaceae) ở Việt Nam*, Luận án Tiến sĩ Sinh học, Hà Nội.
3. Bộ Y tế, 2010. *Dược điển Việt Nam IV*; Nxb. Y học, Hà Nội.
4. Phạm Hoàng Hộ, 2000. *Cây cỏ Việt Nam*, Quyển 3, Nxb. Trẻ, TP HCM.
5. Le T. Huong, Do N. Dai, Tran D. Thang, Tran T. Bach, Isiaka A. Ogunwande, 2015. "Volatile constituents of *Amomum maximum* Roxb. and *Amomum muricarpum* C. F. Liang & D. Fang: two Zingiberaceae grown in Vietnam", *Natural Product Research*, 29(15): 1469-1472.
6. Lê Thị Hương, Đỗ Ngọc Đài, Nguyễn Quốc Bình, Mai Văn Chung, Đoàn Mạnh Dũng, 2016: "Thành phần hóa học tinh dầu loài Sa nhân quả có mỏ (*Amomum muricarpum* Roxb.) ở Vườn Quốc gia Vũ Quang, Hà Tĩnh", Báo cáo Khoa học, Hội nghị toàn quốc lần thứ 2 Hệ thống Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam, 11/3/2016, 452-457.
7. Joulain D. and Koenig W. A., 1998. *The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons*, E. B. Verlag, Hamburg.
8. Stenhagen E., Abrahamsson S. and McLafferty F. W., 1974. *Registry of Mass Spectral Data*, Wiley, New York.
9. Swigar A. and Siverstein R. M., 1981. *Monoterpenens*, Aldrich, Milwaukee.

**CHEMICAL COMPOSITION OF ESSENTIAL OILS FROM THE LEAVES
AND ROOTS OF *AMOMUM MURICARPUM* C. F. LIANG & D. FANG IN BEN
EN NATIONAL PARK, THANH HOA PROVINCE**

Dau Ba Thin

SUMMARY

The present work reports the chemical composition of essential oils from the leaves and roots of *Amomum muricarpum* collected in Ben En National Park, Thanh Hoa province. The essential oils from the leaves and roots of *A. muricarpum* were obtained by steam distillation. The oil yields were 0.14% and 0.11% from the leaves and roots, respectively. The analysis was performed by means of gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The major compounds in the leaves were α -pinene (33.1%), 1,8-cineole (18.3%), β -pinene (12.2%). The main constituents in the roots were α -pinene (43.2%), β -pinene (16.5%), δ^3 -carene (7.8%).