

THÀNH PHẦN HÓA HỌC TINH DẦU RE ĐỎ *CINNAMOMUM TETRAGONUM* A. CHEV Ở KHU BẢO TỒN THIÊN NHIÊN PÙ HUỐNG, TỈNH NGHỆ AN

• ThS. Nguyễn Thanh Lam ^(*), ThS. Phạm Thị Như Quỳnh ^(*),
TS. Phan Xuân Thiệu ^(*)

Tóm tắt

Thành phần hóa học tinh dầu lá và vỏ cành cây Re đỏ (*Cinnamomum tetragonum* A. Chev) thu hái tại Khu bảo tồn thiên nhiên Pù Huống, tỉnh Nghệ An được phân tích bằng phương pháp GC và GC/MS đã xác định được 36-38 hợp chất, trong đó chủ yếu là các monoterpene. Thành phần chính của tinh dầu là *cis*-geraniol (33,83-65,13%), *cinnamaldehyde* (2,55-40,99%), *geranyl acetate* (0,19-14,77%), \square -*farnesene* (0,29-3,66%), *caryophyllene* (1,57-2,19%) và β -*pinene* (1,13-1,58%). Các dẫn xuất chứa oxi chiếm hàm lượng cao (85,37-88,11%), đặc biệt là hợp chất *cis*-geraniol và *cinnamaldehyde*.

Từ khóa: *Cinnamomum tetragonum*, monoterpene, *cis*-geraniol, *cinnamaldehyde*, tinh dầu.

1. Mở đầu

Long Nã (*Lauraceae*) là một họ thực vật có nhiều loài cây có giá trị như làm thuốc, lấy gỗ, và đặc biệt là cho tinh dầu. Nhóm cây cho tinh dầu khá phong phú thuộc chi quế gồm một số đại diện chính như: Re cuống dài (*C. longepetiolatum*), Quế đơn (*C. cassia*), Long nã (*C. camphora*), Re trắng mũi mác (*Phoebe lanceolata*), Re hương (*C. balansae*) [3], [6], [11], [16].

Hàm lượng và thành phần hóa học của tinh dầu ở mỗi loài thường khác nhau. Một số loài có thành phần chủ yếu của tinh dầu là *cinnamaldehyde*; ở những loài khác, thành phần này là các hợp chất như eugenol, camphor hay safrol. Trong đó, một số loài đã được nghiên cứu khá sâu như: lá loài Long nã (*C. camphora*) ở Trung Quốc đã xác định thành phần hóa học chính của tinh dầu là camphor (83,87%); loài Xá xị (*C. parthenoxylum*) có các thành phần chính là α -*pinene* (22,41%), *sabinen* (12,71%) và *terpinen-4-ol* (21,21%). Ở Malayxia, tinh dầu lá Xá xị có thành phần chủ yếu là eugenol (45%) và safrol (20%) [8], [15], [16]. Trong khi đó, *trans*-methyl iso-eugenol là thành phần chủ yếu (85,71-94,04%) của tinh dầu từ loài *C. septentrionale* và *C. platyphyllum* [10].

Bên cạnh đó thành phần và hoạt tính tinh dầu của một số loài thuộc chi quế đã được đề cập trong nhiều nghiên cứu như: Loài Quế đơn (*C. cassia*), Quế thanh (*C. loureirii*) [7], Quế trèn (*C. burmanni*) [9], Quế xây-lan (*C. zeylanicum*) [5], Vù hương (*C. porrectum*), Re hoa nhỏ (*C. micranthum*) [4], Re mốc (*C. glaucescens*) [15], [16].

^(*) Khoa Sinh học, Trường Đại học Vinh.

Ở Việt Nam, các công trình của Nguyễn Xuân Dũng, Nguyễn Thị Tâm đã nghiên cứu một số loài trong chi *Cinnamomum* khá đầy đủ như *C. albiflorum*, *C. parthenoxylon*, *C. loureirii* và *C. camphor*. Đặc biệt là nghiên cứu về cây Long não (*C. camphora*), các tác giả đã đánh giá về hàm lượng và sự tích lũy tinh dầu ở các bộ phận khác nhau từ cây non đến cây trưởng thành cũng như nhân giống và triển khai sản xuất trên quy mô công nghiệp [2], [3], [4], [12].

Các loài Vù hương (*C. parthenoxylon*), Re hương (*C. ovatum*), Re hoa nhỏ (*C. micranthum*) có thành phần chủ yếu trong tinh dầu là safrol (70-90%) [12], [13]. Ở nước ta, khi phân tích các mẫu tinh dầu Quế khác nhau đã cho thấy hàm lượng (E)-cinnamaldehyde từ 80-95%, ngoài ra còn có các hợp chất khác như cinnamyl acetate, cinnamyl alcohol, coumarin, benzyl benzoat [11], [14].

Re đỏ hay còn gọi là Quế đỏ, Quế nâu (*Cinnamomum tetragonum* A. Chev) thuộc chi *Cinnamomum*, được A. Chev mô tả khoa học đầu tiên năm 1918. Re đỏ là loài cây gỗ nhỏ, cao 8-10 m; nhánh non vuông. Lá đơn, mọc đối, phiến hình trái xoan nhọn giáo, kích thước 13 x 5 cm, màu nâu tươi; gân gốc 3, cách gốc lá 3-4 mm, đôi gân bên chạy đến ¼ cuối của phiến, gân bên mịn, lồi cả hai mặt; cuống lá dài 5-13 mm. Quả hình trái xoan, kích thước 15 x 8 mm, trong bao hoa tồn tại thành đầu nhỏ [6]. Ở Việt Nam, loài này phân bố ở Lào Cai (Sa Pa), Thanh Hóa, Nghệ An (Quỳ Châu). Về dạng sống và sinh thái, Re đỏ là cây gỗ nhỏ, mọc rải rác trong rừng nhiệt đới, chủ yếu là ở hệ sinh thái rừng phục hồi sau nương rẫy [6], [11].

Nhìn chung các công trình nghiên cứu về cây Re đỏ còn hạn chế, đặc biệt chưa có nghiên cứu nào đề cập đến tinh dầu của loài này. Vì vậy, mục tiêu của bài báo là cung cấp các dẫn liệu về thành phần hoá học tinh dầu cây Re đỏ được thu từ Khu bảo tồn thiên nhiên Pù Huống, tỉnh Nghệ An.

2. Nguyên liệu và phương pháp

2.1. Nguyên liệu

Các bộ phận lá và vỏ cành của cây Re đỏ được thu tại Khu bảo tồn thiên nhiên Pù Huống, tỉnh Nghệ An, thời gian thu mẫu từ tháng 5 đến tháng 9 năm 2012. Các mẫu được làm sạch và tiến hành cất thu tinh dầu ngay sau khi thu hái. Mẫu thực vật cũng đồng thời được thu để định loại và lưu giữ tại Bộ môn Thực vật, Khoa Sinh học, Trường Đại học Vinh.

2.2. Phương pháp

Tinh dầu từ lá và vỏ cành cây Re đỏ được tách bằng phương pháp cất lôi cuốn hơi nước theo tiêu chuẩn Dược điển Việt Nam III [1]. Mẫu tươi (2 kg) được cắt nhỏ và chưng cất trong thời gian 4 giờ ở áp suất thường. Hàm lượng % tinh dầu lá và vỏ cành cây Re đỏ được tính theo nguyên liệu tươi.

Thành phần hoá học của tinh dầu được xác định bằng phương pháp sắc ký khí (GC) và sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS). Sắc ký khí thực hiện trên máy Trace GC Ultra Gas Chromatograph gắn với detector FID (Thermo Scientific). Cột tách mao quản TR - 5MS: dài 30 m, đường kính 0,25 mm, lớp phim dày 0,25 μ m. Chương trình nhiệt độ: 60°C (2 phút) tăng 4°C / phút, đến 220°C (10 phút); nhiệt độ injector 250°C; nhiệt độ detector 250°C; khí mang He

(1,4 ml/phút); thể tích bơm mẫu 1 μ l của dung dịch đã pha loãng (50 mg tinh dầu hòa tan trong 1 ml metanol); tỷ lệ chia dòng 1:50.

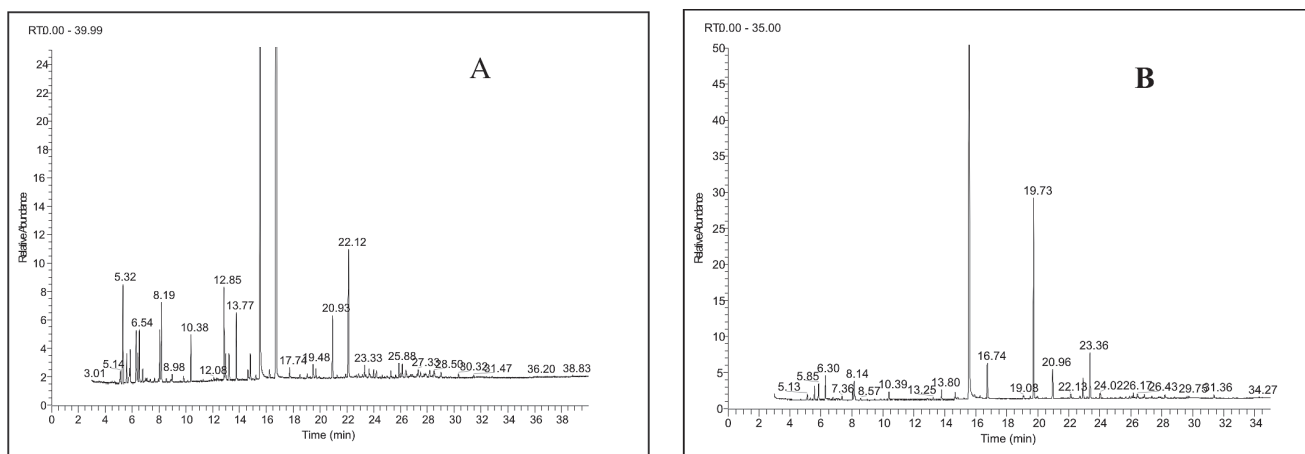
Các thông số vận hành khối phổ (MS) là điện thế ion hóa 70 eV; nhiệt độ nguồn ion 220°C, khoảng khối lượng m/z 35-450.

Các thành phần tinh dầu được xác nhận bằng cách so sánh các dữ kiện phổ MS của chúng với phổ chuẩn đã được công bố có trong thư viện NIST.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Bằng phương pháp cất lôi cuốn hơi nước, chúng tôi đã chiết xuất được tinh dầu trong lá (0,23%) và vỏ cành (0,59%) cây Re đỏ. Tinh dầu thu được là chất lỏng màu vàng và có mùi thơm tự nhiên.

Sử dụng phương pháp sắc ký khí (GC) và sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS), chúng tôi đã xác định được thành phần hoá học tinh dầu lá và vỏ cành cây Re đỏ ở Khu bảo tồn thiên nhiên Pù hống, tỉnh Nghệ An như sau (hình 1 và bảng 1).



Hình 1. Sắc ký đồ tinh dầu lá (A) và vỏ cành (B) cây Re đỏ

Bảng 1. Thành phần hoá học tinh dầu lá và vỏ cành cây Re đỏ

TT	Tên hợp chất	KI	Hàm lượng % trong tinh dầu	
			Lá	Vỏ cành
1	β -Thujene	925	0,24	0,35
2	α -Pinene	934	2,05	0,83
3	Camphene	943	0,56	0,97
4	3-Carene	948	0,64	Vết
5	Sabine	964	1,14	-
6	β -Phellandrene	970	0,66	Vết
7	β -Pinene	976	1,13	1,58

8	α -Myrcene	986	0,26	0,14
9	α -Phellandrene	997	-	0,21
10	D-Limonene	1018	1,17	0,68
11	p-Cymene	1048	Vết	1,51
12	1.8 Cineole	1059	2,1	Vết
13	α -Terpinolen	1078	0,15	-
14	Linalool	1082	1,03	0,49
15	β -Terpinol	1120	0,11	Vết
16	Hydrocinnamaldehyde	1132	2,08	Vết
17	endo-Borneol	1137	0,59	-
18	(-)-Terpinen-4-ol	1160	0,58	0,67
19	α -Terpineol	1177	1,54	Vết
20	trans-Geraniol	1215	0,2	0,6
21	cis-Geraniol	1228	33,83	65,13
22	Cinnamaldehyde	1243	40,99	2,55
23	Cinnamyl alcohol	1247	0,22	Vết
24	α -Copaene	1376	0,3	Vết
25	Geranyl acetate	1384	0,19	14,77
26	Caryophyllene	1424	1,57	2,19
27	Cinnamyl acetate	1449	3,52	Vết
28	Humulene	1456	Vết	0,39
29	γ -Muurolene	1474	-	0,17
30	Germacrene D	1480	Vết	1,52
31	α -Farnesene	1496	0,29	3,66
32	Guaia-1(10),11-diene	1510	0,22	Vết
33	δ -Cadinene	1514	0,18	-
34	trans-Calamenene	1537	0,14	0,46
35	Nerolidol	1564	0,15	-
36	Ledol	1572	-	0,21
37	(-)-Spathulenol	1586	0,36	Vết
38	Isoaromadendrene epoxide	1590	0,32	0,35
39	α -Acorenol	1597	Vết	0,37
40	(-)-Cubenol	1650	0,17	Vết
41	7(11)-Selinen-4á-ol	1681	0,13	0,23

Ghi chú: KI: Chỉ số Kovats (Kovats index); Vết < 0,1%

Dẫn liệu bảng 1 cho thấy, thành phần hoá học tinh dầu từ các bộ phận lá và vỏ cành của cây Re đỏ là một hỗn hợp gồm nhiều chất khác nhau của hydrocarbon, alcohol, aldehyde, ketone và ester, trong đó tổng thành phần các hợp chất chứa oxy chiếm từ 85,37-88,11%. Trong tổng số các hợp chất có chứa oxy thì monoterpene alcohols chiếm hàm lượng lớn (40,20-66,89%), sesquiterpene aldehydes không thấy xuất hiện (bảng 2).

Bảng 2. Các nhóm hợp chất của tinh dầu lá và vỏ cành cây Re đỏ

TT	Nhóm hợp chất	Hàm lượng % trong tinh dầu	
		Lá	Vỏ cành
1	Monoterpene	94,98	90,48
2	Sesquiterpene	3,83	9,52
3	Monoterpene aldehydes	43,07	2,55
4	Monoterpene alcohols	40,20	66,89
5	Monoterpene esters, ketones	3,71	14,77
6	Sesquiterpene aldehydes	-	-
7	Sesquiterpene alcohols	0,81	0,82
8	Sesquiterpene esters, ketones	0,32	0,35
Tổng các hợp chất chứa oxi		88,11	85,37

Tổng số đã có 36 hợp chất đã được xác định ở tinh dầu từ vỏ cành, 38 hợp chất ở tinh dầu từ lá trong đó chủ yếu là monoterpene chiếm từ 90,48-94,98% còn lại là các sesquiterpene. Thành phần chính của tinh dầu là cis-geraniol (33,83-65,13%), cinnamaldehyde (2,55-40,99%), β -pinene (1,13-1,58%), geranyl acetate (0,19-14,77%), caryophyllene (1,57-2,19%) và α -farnesene (0,29-3,66%). Các thành phần có hàm lượng tương đối lớn như D-limonene, linalool, hydrocinnamaldehyde, cinnamyl acetate, (-)-terpinen-4-ol, α -terpineol và germacrene D. Đáng chú ý trong số các hợp chất chứa oxi, cis-geraniol và cinnamaldehyde chiếm hàm lượng lớn nhất, đặc biệt ở vỏ cành cis-geraniol có hàm lượng 65,13% còn cinnamaldehyde ở lá chiếm 40,99%.

Việt Nam là một trong những nước trồng rất nhiều quế, hàng năm xuất khẩu hàng trăm tấn quế vỏ và hàng chục tấn tinh dầu quế. Thực tế quế có nhiều loài khác nhau, trong đó có 3 loài được trồng từ lâu đời và có hàm lượng cinamaldehyde (thành phần chính có giá trị) chiếm từ 80-95% [11], [14] là:

C. loureirii Nees gọi là Quế thanh, mọc hoang và được trồng ở nhiều địa phương như Thanh Hóa, Nghệ An, Hà Tĩnh, Quảng Nam, Quảng Ngãi.

C. cassia Nees gọi là Quế quảng hay Quế đơn, được trồng nhiều ở Lào Cai, Yên Bái, Quảng Ninh, Quảng Nam, Quảng Ngãi, Đà Nẵng, Thừa Thiên - Huế.

C. zeylanicum Nees gọi là Quế xây-lan (Xrilanca) hay Quế quảng được trồng rải rác ở nhiều nơi như Bái Thượng (Thanh Hóa), Cổ Bạ (Nghệ An), các tỉnh Nam Trung Bộ, miền Nam như Bà Rịa, Tây Ninh.

Ngoài ra có nhiều loài quế mọc hoang, được khai thác tinh dầu và vỏ cành để bán quế giả. Tinh dầu các loại quế này có hàm lượng cinamaldehyde thấp (dưới 60%), để lâu mau hóa nhựa, mùi vị kém thơm [11], [14], điển hình như các loài:

C. tetragonum A. Chev gọi là Re đỏ, Quế đỏ, Quế nâu. Vỏ cành của loài quế này thường bán ở các chợ tỉnh Hòa Bình, có vị chát, cay, mùi thơm nhẹ.

C. miobtusifobru Nees gọi là Quế lợn, cây to thẳng, còn được trồng để lấy gỗ ở Nghĩa Lộ, Yên Bái. Vỏ cành để bán giả quế, đặc biệt có nhiều chất nhầy, mùi hắc, vị cay nhẹ, hơi ngọt.

C. caryophyllus Moore gọi là Quế rành, Quế re. Đây là loài mọc hoang rải rác ở các khu rừng nước ta, dùng khai thác gỗ là chính. Vỏ cành được đem bán giả quế.

Trong nghiên cứu này, kết quả cũng cho thấy hàm lượng cinnamaldehyde có mặt trong tinh dầu từ các bộ phận của Re đỏ chỉ chiếm từ 2,55-40,99% là thấp hơn nhiều so với tinh dầu Quế đơn (*C. cassia*), Quế thanh (*C. loureirii*), Quế xây-lan (*C. zeylanicum*) [11], [14].

Thành phần và hàm lượng các hợp chất trong tinh dầu cây Re đỏ ở các bộ phận khác nhau khá nhiều. Trong vỏ cành có 36 hợp chất, trong khi đó ở lá là 38 hợp chất, một số hợp chất có trong tinh dầu vỏ cành nhưng không thấy trong tinh dầu lá là: α -Phellandrene, γ -muurolene, và ledol, ngược lại có một số chất có mặt trong tinh dầu lá nhưng chưa tìm thấy trong vỏ cành, trong đó có những hợp chất chiếm hàm lượng đáng kể như: sabine (1,14%), endo-borneol (0,59%), α -terpinolen (0,15%), δ -cadinene (0,18%) và nerolidol (0,15%). Mặt khác cis-geraniol là thành phần chính ở vỏ cành (65,13%), còn cinnamaldehyde lại là thành phần chính trong tinh dầu lá (40,99%).

4. Kết luận

Đã xác định được tinh dầu từ lá và vỏ cành cây Re đỏ thu hái tại Khu bảo tồn thiên nhiên Pù Huống, tỉnh Nghệ An có 36-38 hợp chất, trong đó chủ yếu là các hợp chất monoterpene. Thành phần chính của tinh dầu là cis-geraniol (33,83-65,13%), cinnamaldehyde (2,55-40,99%), geranyl acetate (0,19-14,77%), α -farnesene (0,29-3,66%), caryophyllene (1,57-2,19%) và β -pinene (1,13-1,58%). Các dẫn xuất chứa oxi chiếm hàm lượng cao (85,37-88,11%), đặc biệt là hợp chất cis-geraniol và cinnamaldehyde./.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Bộ Y tế (2002), *Dược điển Việt Nam III*, NXB Y học, tr. 141-142.
- [2]. Dung N. X., Sothy N., Lo V. N., Leclercq P. A. (1994), "Composition of the Essential Oil of *Cinamomum albiflorum* Nees from Kampuchea", *J. Essent. Oil Res.*, 6 (2), pp. 201-203.
- [3]. Dung N. X., Khiem P. V. (1993), "The essential oils from *Cinamomum camphora* (L.) Sieb var. *linaliollifera*", *J. Essent. Oil Res.*, 5 (4), pp. 451-453.
- [4]. Dung N. X., Moi L. D., Hung N. D., Leclercq P. A. (1995), "Constituents of the essential oils of *cinamomum parthenoxylon* (Jack) Ness from Vietnam", *J. Essent. Oil. Res.*, (7), pp. 53-56.
- [5]. Flach M., Siemonsma J. S. (1999), *Plant Resources of South-East Asia*, (13), Spices, Backhuys Publishers, Leiden, pp. 99-104.

- [6]. Phạm Hoàng Hộ (1999), *Cây cỏ Việt Nam*, NXB Trẻ TP Hồ Chí Minh.
- [7]. Ibrahim B. J., Goh S. H. (1992), “Essential oil of cinnamomun spices from Peninsular Malaysia”, *J. Essent. Oil Res.*, (4), pp. 161-171.
- [8]. Indah Windadri F., Budi Rahayu S. S. (1999), *Plants Resources of South-East Asia*, (19), Essential oil plants, Backhuys Publishers, Leiden, pp. 74-78.
- [9]. Ji Xiao-Duo, Pu Quan-Long, Garraffo H. M., Pannell L. K. (1991) “Essential oil of the leaf, bark and branch of *Cinnamomum burmanii* Blume”, *J. Essent. Oil Res.*, (3), pp. 373-375.
- [10]. Lin K., Hua Y. F. (1987), “Chemical constituents of 14 essential oils from Lauraceae growing in Yibin area Shuan Province Linchan”, *Huaxue Yu Gongye*, 7 (1), pp. 46-64.
- [11]. Lã Đình Mỡi, Lưu Đàm Cư, Trần Minh Hợi, Nguyễn Thị Thủy, Nguyễn Thị Phương Thảo, Trần Huy Thái, Ninh Khắc Bản (2001), *Tài nguyên thực vật có tinh dầu ở Việt Nam*, tập 2, NXB Nông nghiệp, Hà Nội.
- [12]. Nguyễn Thị Tâm, Nguyễn Trọng Đường, Nguyễn Thế Hưng (1996), “Nghiên cứu thành phần hóa học của tinh dầu Vù hương Vĩnh Phú (*Cinnamomum parthenoxylon* Meissn)”, *Tạp chí Dược học*, 1 (2), tr. 40-42.
- [13]. Trần Đình Thắng, Đỗ Ngọc Đài, Đỗ Quang Huy, Nguyễn Xuân Dũng (2008), “Thành phần hoá học của tinh dầu lá cây Re hương (*Cinnamomum ovatum* L.) ở Việt Nam”, *Tạp chí Dược liệu*, 13 (2), tr. 94-96.
- [14]. Phan Xuân Thiệu, Trần Đình Thắng, Nguyễn Xuân Dũng (2005), “Thành phần hoá học tinh dầu Quế thanh (*Cinnamomum loureirii* C. Nees) ở Nghệ An”, *Hội thảo quốc gia về Sinh thái và Tài nguyên sinh vật*, Hà Nội, tháng 10/2005.
- [15]. Zhu L., Yonghua L., Baoling L., Biyao L., Nianhe X. (1993), *Aromatic Plants and Essential Constituents*, Hai Feng Publishing Co., Hong Kong.
- [16]. Zhu F., Ding D. H., Lu C. J., Cai X. (1994), “The *Cinnamomum* Species in China resource for the present and future”, *Perf. & Flav.*, 19 (4), pp. 17-22.

Summary

Chemical compounds of the essential oils extracted from leaves and branch barks of *Cinnamomum tetragonum* A. Chev in Pu Huong Nature Reserve, Nghe An province were analyzed by GC (gas chromatography) and GC/MS (gas chromatography/mass spectrometry). The results showed that 36-38 compounds were identified, mostly monoterpene. The dominant components were cis-geraniol (33.83-65.13%), cinnamaldehyde (2.55-40.99%), geranyl acetate (0.19-14.77%) α -farnesene (0.29-3.66%), caryophyllene (1.57-2.19%) and β -pinene (1.13-1.58%). Oxygen derivatives are of high contents (85.37-88.11%), especially those of cis-geraniol và cinnamaldehyde.

Key word: *Cinnamomum tetragonum*, monoterpene, cis-geraniol, cinnamaldehyde, essential oil.

Ngày nhận bài: 16/7/2013; ngày nhận đăng: 28/10/2013.