

## Tài liệu tham khảo

1. Võ Văn Chi, Từ điển cây thuốc Việt Nam, NXB Y học, Thành phố Hồ Chí Minh (1997).
2. Phan Tong Son, Phan Minh Giang, Walter C. Taylor, An ent-kaurane-type diterpenoid from *Croton tonkinensis* Gagnep., *Aust. J. Chem.* (2000), 53, 1003-1005.
3. Phan Minh Giang, Jin H. Z, Phan Tong Son, Lee J. H., Hong Y. S, Lee J. J., ent-Kaurane diterpenoids from *Croton tonkinensis* inhibits LPS-induced NF- $\kappa$ B activation and NO production, *J. Nat. Prod.* (2003), 66, 1217-1220.
4. Phan Minh Giang, Phan Tong Son, Lee J. J., Otsuka H., Four ent-kaurane-type diterpenoids from *Croton tonkinensis* Gagnep., *Chem. Pharm. Bull.* (2004), 52, 879-882.
5. Phan Minh Giang, Phan Tong Son, Hamada Y., Otsuka H., Cytotoxic diterpenoids from Vietnamese medicinal plant *Croton tonkinensis* Gagnep., *Chem. Pharm. Bull.* (2005), 53, 296-300.
6. Phan Tông Sơn, Văn Ngọc Hướng, Phan Minh Giang, Walter C. Taylor, đóng góp vào việc nghiên cứu hoạt chất sinh học từ cây khổ sâm cho lá (*Croton tonkinensis* Gagnep., Euphorbiaceae), *Tạp chí Hóa học* (1999), 37, 1-2.
7. Phan Minh Giang, Phan Tong Son, Walter C. Taylor, A new diterpenoid with antimalarial activity from *Croton tonkinensis* Gagnep., of Vietnam, *The Tenth Asian Symposium on Medicinal Plants, Spices and Other Natural Products (ASOMPS X)*, Dhaka, Bangladesh, 18-23/11/2000, 162.
8. Phan Tông Sơn, Lê Huyền Trâm, Phan Minh Giang, Đóng góp vào việc nghiên cứu thành phần hóa học và hoạt tính sinh học cây khổ sâm cho lá (*Croton tonkinensis* Gagnep., Euphorbiaceae), *Tạp chí Hóa học* (2002), 40, 53-57.
9. Phan Minh Giang, Phan Tong Son, Matsunami K., Otsuka H., Anti-staphylococcal activity of ent-kaurane-type diterpenoids from *Croton tonkinensis*, *J. Nat. Med.* (2006), 60, 93-95.

## Thành phần hóa học tinh dầu củ gấu biển (*Cyperus stoloniferus* Rezt.) ở Việt Nam

Trần Huy Thái<sup>1</sup>, Trần Thị Ngọc Diệp<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật

<sup>2</sup>Đại học Hùng Vương

### Đặt vấn đề

Chi Cói, Lác,... (*Cyperus L.*) là một chi lớn thuộc họ Cói (Cyperaceae) gồm khoảng 600 loài phân bố chủ yếu ở vùng nhiệt đới. Ở nước ta, chi Cói có 61 loài, phân lớn là dạng cỏ dại, một số loài được sử dụng để đan lát, làm chiếu, một số loài làm thức ăn chăn nuôi, cây cảnh, đáng chú ý có 2 loài là cù gấu (*Cyperus rotundus L.*) và cù gấu biển (*Cyperus stoloniferus* Rezt.) được sử dụng làm thuốc. Các loài trong chi thường là cây thảo sống nhiều năm, không phân nhánh, thường có lá, phiến hình dài, gân song song, quà bẹ<sup>[1,2,5]</sup>. Cù gấu biển, cù biển (*Cyperus stoloniferus* Rezt.) syn. (*C. littoralis* R.R.), phân bố rộng rãi ở các vùng nhiệt đới, châu Á, châu Phi, châu Đại Dương. Cù gấu biển thường mọc tập trung ở vùng đất pha và đất ven biển. Chúng có thể sống trên nhiều loại đất như đất mặn và đất ngập nước với thân rễ phát triển nhanh và mạnh với cù gấu tồn tại dai dẳng. Đây là cây ưa sáng. Hương phụ là dược liệu được khai thác từ

loài cù gấu và cù gấu biển. Cũng như cù gấu, cù gấu biển cũng có vị cay, hơi đắng, tính bình, có tác dụng điều kinh, lợi tiểu, kích thích tim, giảm trương lực của tử cung<sup>[1,2,6]</sup>.

Đã có một số công trình trong và ngoài nước nghiên cứu về hóa học của tinh dầu một vài loài trong chi Cói. Theo Đỗ Huy Bích và CS, trong "Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam" thành phần hóa học của cù gấu biển gồm alcaloid chiếm 0,12%, glucose 0,74%, saponin 0,05%, flavonoid 0,78%. Tinh dầu gồm các thành phần chính là cyperen (8,9%), β-caryophyllen (4,89%), caryophylenoxid (21,3%), α-cyperon (3,95%), α-cyperol (4,73%)<sup>[1]</sup>.

Bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả về thành phần hóa học của tinh dầu loài cù gấu biển (*Cyperus stoloniferus* Rezt.), thu mẫu tại khu vực ven biển Huyện Tiềng Hải, Tỉnh Thái Bình, nhằm cung cấp và bổ sung thêm các dữ liệu thành phần hóa học tinh dầu về loài này.

# ● Nghiên cứu – Kỹ thuật

## Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là thân rễ củ gấu biển (*Cyperus stoloniferus* Rezt.) thu vào tháng 10 năm 2011 tại vùng cát ven biển Thái Thụy, Thái Bình. Tiêu bản của loài này được lưu trữ ở Phòng mẫu Tài nguyên thực vật, Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Củ gấu được phơi khô, cắt nhỏ và chung cất bằng phương pháp chưng cất lõi cuốn hơi nước có hồi lưu trong thiết bị Clevenger với thời gian 3 giờ ở áp suất thường. Hoà tan 1,5 mg tinh dầu đã được làm khô bằng natrisunfat khan trong 1ml methanol tinh khiết dùng cho sắc ký hoặc loại dùng cho phân tích phổ.

**Sắc ký khí-khô phổ (GC/MS):** Việc phân tích định tính được thực hiện trên hệ thống thiết bị sắc ký khí và phổ kỹ 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 μm x 30 m x 0,25 mm và HP1 có kích thước 0,25 μm x 30 m x 0,32 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 °C/phút cho đến 260 °C; với He làm khí mang. Tra thư viện phổ Willey/ Chemstation HP [10-12].

## Kết quả và bàn luận

### Thành phần hóa học của tinh dầu

Hàm lượng tinh dầu từ rễ loài củ gấu biển (*Cyperus stoloniferus* Rezt.) đạt 0,62% theo nguyên liệu khô không khí. Tinh dầu là chất lỏng màu vàng sẫm, có mùi thơm và nhẹ hơn nước. Bằng phương pháp sắc ký khí khôi phổ (GC/MS), 28 hợp chất lùi loài củ gấu biển được xác định, chiếm 86,27% tổng hàm lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là các hợp chất sesquiterpenoid. Thành phần hóa học chính của tinh dầu là α-cyperon (32,37%), β-selinene (7,34%), 1,4-methanoazulen-7-on-octahydro-4-8-tetramethyl (6,1%), 2-cyclohexen-1-ol-2-methyl-5 (5,95%), caryophyllenoxid (3,68%). Như vậy có sự sai khác nhau về hàm lượng các thành phần chính của loài này so với tài liệu của Đỗ Huy Bích [cyperon (8,9%), β-caryophylen (4,89%), caryophylenoxid 21,3%, α-cyperon (3,95%), α-cyperol (4,95%)] [11]. Có thể thời vụ thu hoạch và nguyên liệu từ các vùng sinh thái khác nhau tạo nên sự khác biệt này.

Bảng 1: Thành phần hóa học của tinh dầu củ gấu biển (*Cyperus stoloniferus* Rezt.)

| TT | Thời gian lưu | Hợp chất                                  | Tỷ lệ (%) |
|----|---------------|---|-----------|
| 1  | 13,39         | trans dihydrocavcon                       | 0,21      |
|    | 19,22         | α-copaen                                  | 0,51      |
| 2  | 19,97         | cyperen                                   | 0,67      |
| 3  | 22,50         | 1,3,6-heptatrien-2,5,6-trimethyl          | 0,28      |
| 4  | 22,69         | β-selinene                                | 7,34      |
| 5  | 22,95         | α-selinene                                | 1,98      |
| 6  | 23,78         | 1S-cis calamen                            | 0,30      |
| 7  | 24,78         | cis isoelemicin                           | 0,43      |
| 8  | 25,56         | caryophyllen oxid                         | 3,68      |
| 9  | 26,12         | α-cedrol                                  | 0,37      |
| 10 | 26,32         | spiro-[4,4]-nonan-2-on                    | 0,78      |
| 11 | 26,64         | valencen                                  | 0,80      |
| 12 | 26,85         | naphthalen-1,2,3,5,8-octahydro-1-dimethyl | 1,12      |
| 13 | 27,11         | 1H-pyrazole-1,3,4,5-tetramethyl           | 2,42      |
| 14 | 27,27         | γ-gurjunen                                | 0,36      |

## ● Nghiên cứu – Kỹ thuật

| TT          | Thời gian lưu | Hợp chất   | Tỷ lệ (%)    |
|-------------|---------------|--|--------------|
| 15          | 27,71         | alloaromadendren                                 | 0,98         |
| 16          | 27,79         | azulen-1,2,3,4,5,7-octahydro-1-dimethyl          | 1,39         |
| 17          | 28,12         | $\beta$ -caryophyllen                            | 1,00         |
| 18          | 28,20         | isolongifolen-9,10-dehydro                       | 1,86         |
| 19          | 28,37         | 1,4-methanoazulen-7-on-octahydro-4-8-tetramethyl | 6,10         |
| 20          | 28,27         | syn-tricyclo[5,1,0]oct-5-en-3,4 hexamethyl       | 4,52         |
| 21          | 28,72         | 2(3H)-naphthalenon-4,5,6-hexanhydro-5 dimethyl   | 2,87         |
| 22          | 28,97         | longiginan                                       | 3,47         |
| 23          | 29,16         | cyclohexen-1,2-dimethyl-1,3,5-methyl             | 1,06         |
| 24          | 29,24         | 2-cyclohexen-1-ol-2-methyl-5                     | 5,95         |
| 25          | 29,49         | humulen  | 1,02         |
| 26          | 29,63         | benzen, 1-methyl-2,4,5-trimethyl                 | 2,44         |
| 27          | 30,28         | $\alpha$ -cyperon                                | 32,37        |
| 28          | 30,64         | caryophyllen                                     | 1,02         |
| <b>Tổng</b> |               |  | <b>86,29</b> |

### Kết luận

Hàm lượng tinh dầu từ rễ củ gáu biển (*Cyperus stoloniferus* Rezt.) đạt 0,62% theo nguyên liệu khô không khí. Bằng phương pháp sắc ký khối phổ GC/MS 28 hợp chất trong tinh dầu củ gáu biển đã được xác định. Thành phần hóa học chính của tinh dầu là:  $\alpha$ -cyperon (32,37%),  $\beta$ -selinen (7,34%), 1,4-methanoazulen-7-on-octahydro-4-8-tetramethyl (6,1%), 2-cyclohexen-1-ol-2 methyl-5 (5,95%), caryophyllenoxid (3,68%).

**Lời cảm ơn:** Công trình nhận được sự hỗ trợ từ Quỹ nghiên cứu cơ bản trong khoa học tự nhiên NAFOSRED với mã số 10605 2109.

### Summary

As the herb *Cyperus stoloniferus* of Viet Nam (botanically, described as perennial 20-30cm high; leaves narrow and long, one nerved; inflorescence of spikes, radialing, purplish; fruit angular) provide wild weeds and rhizomes, both in decoction produce emmenagogic, stomachic, antidiarrheic and antiemetic effects, the essential oils thererfrom were investigated on chemical compotion. The oil yield of the rhizomes was 0.62% (on air-dried material). By GC/MS, 28 compounds were identified; of which

the main ones were  $\alpha$ -cyperon (32.37%);  $\beta$ -selinen (7.34%); 1,4-methanoazulen-7-on-octahydro-4-8-tetramethyl (6.1%); 2-cyclohexen-1-ol-2-methyl-5 (5.95%) and caryophyllenoxid (3.68%).

### Tài liệu tham khảo chính

- Đỗ Huy Bích, Đặng Huy Chung, Bùi Xuân Chương, Nguyễn Thượng Đồng, Đỗ Trung Đàm và cộng sự. Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam, Nhà xuất bản KH & KT. (2004), tr. 551-553.
- Võ Văn Chi, Từ điển cây thuốc Việt Nam, NXB Y học. (1999), tr. 270-271
- Võ Văn Chi, Từ điển thực vật thông dụng, Nhà xuất bản KH & KT. (2003), tr. 860
- Nguyễn Khắc Khôi, Thực vật chí Việt Nam, họ Cói – Cyperaceae, Nhà xuất bản KH & KT. (2002), tr. 210-294.
- Bộ Y tế, Dược điển Việt Nam II, tập 3, Nhà xuất bản Y học. (1994), tr. 154.
- Viện Dược liệu, Tài nguyên cây thuốc Việt Nam, Nhà xuất bản KH&KT (1993), tr. 266-272.
- Oladipupo A Lawal and Adebola O. Oyedele, Chemical composition of the essential oil of *Cyperus rotundus* L. from South Africa. *Molecules*. (2009), tr. 2901-2919.
- Shaker M. Arafat, Ahmed M. Gadfa, Chufa tubers *Cyperus esculentus* L. as a new source of food, *World applied Science Journal*. 7, (2009), tr. 151-156.