

THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA TINH DẦU MỘT SỐ LOÀI TRONG CHI HOA TIÊN (*ASARUM* L.) Ở VIỆT NAM

Trần Huy Thái^{1*}, Nguyễn Thị Hiền¹, Trần Minh Hợi¹,
Nguyễn Anh Tuấn^{1,2}, Nguyễn Tiến Đạt³, Nguyễn Thị Hải⁴

¹Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, Viện Hàn lâm KH & CN Việt Nam, *thaiebr@yahoo.com.vn

²Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Viện Hàn lâm KH & CN Việt Nam

³Viện Hóa sinh biển, Viện Hàn lâm KH & CN Việt Nam

⁴Trường Cao đẳng Tuyên Quang

TÓM TẮT: Chi Hoa tiên (*Asarum* L.) thuộc họ Mộc hương (Aristolochiaceae), là một chi nhỏ nhưng có các loài quý hiếm. Ở Việt Nam, chi này có khoảng 9 loài và hầu như tất cả các loài đều được coi là cây thuốc. Hàm lượng tinh dầu của loài *Asarum balancae* đạt 0,02% (theo nguyên liệu khô không khí). Bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS), 18 hợp chất trong tinh dầu đã được xác định, chiếm 98,9% tổng hàm lượng tinh dầu. Thành phần hóa học chính của tinh dầu là elemicin (71,53%) và trans-isoelemicin (19,85%). Hàm lượng tinh dầu của loài *Asarum yunnanense* đạt 0,16% (theo nguyên liệu khô không khí), có 33 hợp chất đã được xác định, chiếm 92,3% tổng hàm lượng tinh dầu. Thành phần hóa học chính của tinh dầu là E-methyl isoeugenol (47,39%), cis- β -elemene (5,94%), bicyclogermacrene (4,58%) myristicine (4,26%) và δ -elemene (4,90%). Hàm lượng tinh dầu của loài *Asarum petelotii* đạt 0,002% theo nguyên liệu khô không khí, có 25 hợp chất đã được xác định, chiếm 90,63% tổng hàm lượng tinh dầu. Thành phần hóa học chính của tinh dầu là myristicine (59,06%) và dilapiole (17,67%). Hàm lượng tinh dầu của loài *Asarum cordifolium* đạt 0,22% theo nguyên liệu khô không khí, có 26 hợp chất đã được xác định, chiếm 96,4% tổng hàm lượng tinh dầu. Thành phần hóa học chính của tinh dầu là elemicin (84,38%) và methyl eugenol (3,63%).

Từ khóa: Aristolochiaceae, *Asarum*, elemicine, E-methyl isoeugenol, myristicine, tinh dầu, Việt Nam.

MỞ ĐẦU

Chi Hoa tiên (*Asarum* L.) thuộc họ Mộc hương (Aristolochiaceae), là một họ nhỏ, chi có 3 chi với khoảng 20 loài, nhưng có nhiều loài quý hiếm và tất cả các loài trong họ đều là cây thuốc. Cho đến nay, ở Việt Nam hiện đã biết có khoảng 9 loài thuộc chi Hoa tiên (*Asarum*) [12, 13], trong đó có 3 loài được đưa vào Sách Đỏ Việt Nam (2007) [1]. Các loài trong chi Hoa tiên (*Asarum*) đều là thân cỏ, sống nhiều năm, mọc thành từng đám nhỏ ở những nơi ẩm, ven các khe núi, ven đường, dưới tán rừng kín thường xanh. Vùng phân bố của chúng cũng chỉ hạn chế ở các khu vực có rừng trên núi cao, thuộc các tỉnh Lào Cai, Hà Giang, Cao Bằng, Tuyên Quang, Vĩnh Phúc, Hòa Bình, Hà Nội, Quảng Ninh, Hà Tĩnh và Quảng Bình [1, 3].

Ở một số địa phương miền núi, đồng bào các dân tộc đã sử dụng thân rễ của các loài trong chi Hoa tiên (*Asarum* L.) làm thuốc chữa các bệnh ho, viêm phế quản, hen suyễn, phong hàn, tê thấp và làm rượu bổ... Những nghiên

cứu đã có cho biết, các loài Hoa tiên thường có tinh dầu với các thành phần chính là metyl eugenol, α -pinen, myrcen, borneol, safrol, 1,8-cineol và asafrol... Các loài trong chi Hoa tiên còn chứa các hợp chất khác như aristolochia acid, các secquiterpen, sterol... [5, 9, 10, 16, 17]. Một số hợp chất glycosyl flavonoid từ loài *Asarum longirhizomatosum* đã được xác định như 4,6,4'-trihydroxy-aurone-4,6-di-o- β -D-glucopi-rannosid, naringenin-7-4'-di-o- β -D-glucopirannosid, naringenin [17]. Trong đó, có nhiều hoạt chất có tác dụng kháng khuẩn, kháng histamin và có khả năng chữa ung thư [9, 13]. Ding et al. (1994) [3] bằng kỹ thuật GC và GC/MS, đã xác định được 36 hợp chất trong tinh dầu từ rễ của loài *Asarum petelotii*, trong đó, thành phần chính là β -himaehalene, 1,2,3,4-tetramethoxy-5-allyl benzene và apiole; 44 hợp chất trong tinh dầu từ lá của loài này, trong đó, hợp chất chính là elemicine, 1,2,3,4-tetramethoxy-5-allyl benzene và apiole.

Ở Việt Nam, những nghiên cứu về thành

phần hóa học của các loài Hoa tiền còn hạn chế. Trần Minh Hợi (2004) [5], bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS) đã xác định được 8 hợp chất trong tinh dầu từ thân và lá của loài *Asarum caudigerum* phân bố ở Hương Sơn (Hà Tĩnh) là: safrol (chiếm 96,2%), nonan (1,72%), 1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl (0,22%), axetaldehyt (0,09%), β -caryophyllen (0,58%), benzol, 1-(1,1-dimethylethoxy)-2-methyl (0,18%), elemixin (0,64%) và 4,6-guaiadien (0,25%). Nguyễn Diệu Thuần và nnk. (2007) [10] lần đầu tiên đã chiết, tách và xác định cấu trúc được 3 chất từ dịch chiết trong dung môi không phân cực (n-hexane) của loài *Asarum petelotii* phân bố ở Tam Đảo (Vĩnh Phúc) là: AP1: 1-allyl-2-methoxy-4,5-methylenedioxy-benzen (Asaricin); AP2: 1-allyl-3-methoxy-4,5-methylenedioxybenzen (Myrictin) và AP3: 1-allyl-3,6-dimethoxy-4,5-methylenedioxybenzen (Apiol). Trần Huy Thái và nnk. (2010) [9], đã xác định được 31 hợp chất có trong tinh dầu từ thân và lá của loài hoa tiền (*Asarum glabrum*) phân bố ở Hà Giang, trong đó, thành phần hóa học chính của tinh dầu là safrol (chiếm 42,24%), apiol (27,11%) và myristicin (6,13%).

Trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi trình bày một số kết quả về thành phần hóa học của tinh dầu bốn loài Hoa tiền ở Việt Nam.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Vật liệu

Gồm thân, lá và rễ của bốn loài thuộc chi Hoa tiền: *Asarum balansae* và *Asarum yunnanense* thu tại Tuyên Quang vào các tháng 7 và tháng 12 năm 2011; *Asarum petelotii* và *Asarum cordifolium* thu tại Lào Cai vào các tháng 10 và tháng 12 năm 2011, với số hiệu của các loài lần lượt là T-TQ 11, T-TQ 12, T- LC 15 và T- LC 16. Mẫu vật được lưu giữ tại Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phương pháp

Thân, lá và rễ của các loài nói trên được chưng cất bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước có hồi lưu trong thiết bị Clevenger với thời gian 3 giờ ở áp suất thường. Hòa tan 1,5 mg tinh dầu đã được làm khô bằng natri sunfat khan trong 1 ml metanol tinh khiết sắc ký hoặc

loại dùng cho phân tích phổ.

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°C/phút cho đến 260°C; với He làm khí mang. Tra thư viện phổ Willey/Chemstation HP [13, 15, 16].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Một số đặc điểm sinh thái và phân bố

Đã có các dẫn liệu khoa học về một số đặc điểm sinh học, sinh thái và phân bố của các loài Hoa tiền nói trên, trong đó, loài *Asarum cordifolium* thu tại Lào Cai và loài *Asarum yunnanense* thu tại Tuyên Quang là hai loài bổ sung cho hệ thực vật Việt Nam [12, 13].

Loài Biến hóa núi cao (*Asarum balansae* Franch.): thân cỏ, sống nhiều năm, ưa bóng và ẩm, mọc dưới tán cây khác ở ven rừng, ven suối, trên độ cao 200-700 m (Na Hang, Tuyên Quang). Cây ra hoa vào tháng 10-12 hàng năm, phát tán hạt vào tháng 7-8 năm sau [11].

Loài *Asarum yunnanense* T. Sugaw., Ogisu & C. Y. Cheng: thân cỏ, sống nhiều năm, ưa ẩm, mọc dưới tán ở ven rừng, trên độ cao 400-500 m (Na Hang, Tuyên Quang). Cây ra hoa tháng 10-12 [13].

Loài Tể hoa petelot (*Asarum petelotii* O.C.Schmidt): thân cỏ, sống nhiều năm, mọc rải rác ở rừng thưa, trên độ cao 900-1000 m (Sa Pa, Lào Cai). Cây ra hoa tháng 6-7 hàng năm.

Loài *Asarum cordifolium* C. C. E. Fisher: thân cỏ sống nhiều năm, ưa ẩm, mọc dưới tán ở ven rừng thảo quả, trên độ cao 1500-1600 m (Sa Pa, Lào Cai). Cây ra hoa tháng 10-11 [12].

Thành phần hóa học của tinh dầu

Hàm lượng tinh dầu của loài *Asarum balansae* đạt 0,02% (theo nguyên liệu khô không khí). Tinh dầu là chất lỏng màu vàng chanh, có mùi thơm nhẹ và nặng hơn nước.

Tinh dầu từ loài *Aarum balancae* chứa 18 hợp chất, chiếm 98,9% tổng hàm lượng tinh dầu. Thành phần hóa học chính của tinh dầu là elemicin (71,53%) và trans isoelemicin (19,85%) (bảng 1).

Hàm lượng tinh dầu của loài *Asarum yunnanense* đạt 0,16% (theo nguyên liệu khô không khí). Tinh dầu là chất lỏng màu vàng chanh, có mùi thơm nhẹ và nặng hơn nước. Tỷ trọng d^{25} : 1,0648; chỉ số khúc xạ: 1,5209; chỉ số quay cực: $[\alpha]_D^{25}$ 3,76. Bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS), từ tinh dầu của loài *Asarum yunnanense*, 33 hợp chất được xác định, chiếm 92,3% tổng hàm lượng tinh dầu. Thành phần hóa học chính của tinh dầu là E-methyl isoeugenol (47,39%), cis- β -elemene (5,94%), bicyclogermacren (4,58%), myristicine (4,26%) và δ -elemene (4,90%) (bảng 1).

Hàm lượng tinh dầu của loài *Asarum petelotii* đạt 0,002% (theo nguyên liệu khô không khí). Tinh dầu là chất lỏng màu vàng

chanh, có mùi thơm nhẹ và nặng hơn nước. Bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS), từ tinh dầu của loài *Asarum petelotii*, 25 hợp chất được xác định, chiếm 90,63% tổng hàm lượng tinh dầu. Thành phần hóa học chính của tinh dầu là myristicine (59,06%) và dilapiolone (17,67%). Các hợp chất khác có tỷ lệ nhỏ là elemicine (2,29%) và 2-carene (2,1%) (bảng 1).

Hàm lượng tinh dầu của loài *Asarum cordifolium* đạt 0,22% theo nguyên liệu khô không khí. Tinh dầu là chất lỏng màu vàng chanh, có mùi thơm nhẹ và nặng hơn nước. Tỷ trọng d^{25} : 1,0648; chỉ số khúc xạ: 1,5209; chỉ số quay cực: $[\alpha]_D^{25}$ 3,76. Bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS), từ tinh dầu của loài *Asarum cordifolium*, 26 hợp chất được xác định, chiếm 96,4% tổng hàm lượng tinh dầu. Thành phần hóa học chính của tinh dầu là elemicin (84,38%) và methyl eugenol (3,63%) (bảng 1).

Bảng 1. Thành phần hóa học trong tinh dầu của một số loài trong chi Hoa tiền (*Asarum* L.) ở Việt Nam

STT	Thành phần hóa học	<i>Asarum balancae</i> (%)	<i>Asarum yunnanense</i> (%)	<i>Asarum petelotii</i> (%)	<i>Asarum cordifolium</i> (%)
1	α -pinene	0,12	0,68	0,50	0,39
2	camphene	-	0,49	0,16	0,21
3	β -pinene	0,42	0,26	0,95	0,90
4	myrcen	-			0,10
5	α -phelandren	-			0,73
6	δ -3-carene	0,14	0,43		0,37
7	cymenen	-			0,70
8	β - phelandren	-			0,43
9	β -ocimen	-		0,95	0,53
10	linanol	-		0,55	0,17
11	citronenal	-			0,15
12	limonen	-	0,15	0,16	
13	Trans- β -ocimen	-		0,28	
14	Cis-ocimen	-		0,37	
15	4-terpineol	0,19			
16	Borneol			0,10	
17	α -terpineol	0,14		0,11	0,13
18	α -terpinen			0,51	
19	n-undecane	-	0,14		
20	Bornyl acetat	0,25			

21	geraniol	-	0,40		0,47
22	δ -elemene	-	4,90		
23	2-carene	-		0,81	
24	Methyl eugenol	1,21		0,23	3,63
25	Guaia-6,9-diene	-			0,13
26	copaene	-	0,65	0,71	
27	Cis- β -elemene	-	5,94		
28	Gurjunene	-	0,54	0,15	
29	β -funebenene	-	0,63	0,63	
30	aristolene	-	0,89		
31	calarene	-	0,58		
32	α -trans-bergamolene	-	0,85		
33	α -humulene	0,13	0,12		
34	Neronidol	-		0,68	
35	ar-curcumene	-		0,78	
36	aromadendrene	-		0,81	
37	Germacren D	0,55	0,41		0,23
38	β -selinene	0,16	1,30		
39	bicyclogermacrene	-	4,87		0,38
40	E-Methyl isoeugenol	-	47,39		
41	α -bulnesene	-	2,37		0,36
42	Myristicine	-	4,26	59,06	0,28
43	elemol	-	0,53		0,16
44	elemicine	71,53		2,29	84,38
45	Cis asarone	-		1,36	
46	Germacren D-4-ol	-			0,27
47	Germacren b	0,55	1,52		
48	α -cedrol	0,92			
49	Trans isoelemicin	19,85			
50	Trans asaron	0,81			
51	E-nerolidol	-	1,04	0,68	
52	3-fluoropyridin	1,68			
53	tatorol	0,14			
54	spathulenol	-	0,56		
55	Patchouli alcohol	-		0,25	
56	cedrol	-			0,12
57	α -murolol	-	0,25		0,13
58	asarone	-			0,37
59	Dil apiole	-	2,05	17,67	
60	α -eudesmol	-	0,43		
61	α -cadinol	-	1,08		
62	apiole	-	0,71		
63	Trans-feruginol	-	0,85		
	Tổng	98,90	92,20	90,63	96,40

KẾT LUẬN

Các dẫn liệu đã thu được cho thấy, tinh dầu từ các loài trong chi Hoa tiên (*Asarum* L.) rất đa dạng (cả về hàm lượng, thành phần hóa học và hàm lượng các thành phần chính trong tinh dầu). Tinh dầu từ loài *Asarum balansae* có thành phần chính là elemicin (71,53%) và trans isoelemicin (19,85%); từ loài *Asarum cordifolium* cũng có thành phần chính là elemicin (84,38%). Trong khi đó, tinh dầu của loài *Asarum petelotii* lại có thành phần chính là myristicine (59,06%) và dilapiole (17,67%); còn ở loài *Asarum yunnanense* có các thành phần chính là E-methyl isoeugenol (47,39%), Cis- β -elemene (5,94%), bicyclogermacren (4,58%), myristicine (4,26%) và δ -elemene (4,90%).

Lời cảm ơn: Công trình được sự tài trợ của Dự án Bảo vệ môi trường từ nguồn sự nghiệp môi trường của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bộ khoa học và Công nghệ, Viện Khoa học và công nghệ Việt Nam, 2007. Sách Đỏ Việt Nam. Phần II - Thực vật. Nxb. Khoa học tự nhiên và Công nghệ. Trang 94-98.
- Võ Văn Chí, 2002. Từ điển thực vật thông dụng. Tập 1. Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- Ding Zhi-Hui, Yiao Li-Hong, Chen Zong-Lian, Ding Jing-Kai, 1994. The chemical constituents of *Asarum petelotii*. Acta Metallurgica Sinica, 16(3): 1-3.
- Đại học Quốc gia Hà Nội, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia, 1999. Danh lục các loài thực vật Việt Nam, tập 2: 125-126.
- Trần Minh Hợi, 2004. Thành phần hoá học của tinh dầu thảo tế tân (*Asarum caudigerum* Hance) ở Hương Sơn (Hà Tĩnh). Tạp chí Sinh học, 26(4): 59-60.
- Phạm Hoàng Hộ, 1999. Cây cỏ Việt Nam. Tập 1. Trang 305-306. Nxb. Trẻ, tp. Hồ Chí Minh.
- Quỹ quốc tế về bảo vệ tự nhiên WWF, 2003. Sổ tay hướng dẫn điều tra và giám sát đa dạng sinh học. Nxb. Giao thông vận tải.
- Nguyễn Tập, 2007. Cẩm nang cây thuốc cần bảo vệ. Công ty thiết kế và in công nghệ cao.
- Trần Huy Thái, Nguyễn Thị Hiền, Đỗ Thị Minh, Nguyễn Anh Tuấn, 2010. Thành phần hóa học của tinh dầu hoa tiên (*Asarum glabrum* Merr.) ở Hà Giang, Việt Nam. Tạp chí Sinh học, 32(1): 94-96.
- Nguyễn Duy Thuận, Nguyễn Chiến Bình, Phan Văn Kiệt, 2007. Nghiên cứu thành phần hoá học cây tế hoa petelot (*Asarum petelotii* O.C. Schmidt) mọc tại Tam Đảo, Vĩnh Phúc. Tạp chí Dược học, 9: 30-33.
- Nguyễn Anh Tuấn, Trần Huy Thái, 2012. Đặc điểm sinh thái và phân bố của loài biến hóa núi cao (*Asarum balansae* Franch.) tại Bản Bùng, huyện Na Hang, tỉnh Tuyên Quang. Tạp chí Sinh học, 34(1). 75-81.
- Nguyễn Anh Tuấn, Trần Huy Thái, Jenn-Che Wang, Chang-Tse Lu, 2012. Bổ sung loài *Asarum cordifolium* C. E. C. Fischer (họ Mộc hương - Aristolochiaceae) cho hệ thực vật Việt Nam. Tạp chí Sinh học, 34(2): 197-200.
- Nguyễn Anh Tuấn, Trần Huy Thái, Jenn-Che Wang, Chang-Tse Lu, 2012. Bổ sung loài *Asarum yunnanense* T. Sugaw., Ogisu & C. Y. Cheng (họ Mộc hương - Aristolochiaceae) cho hệ thực vật Việt Nam. Tạp chí Sinh học, 34(4): 441-445.
- <http://vi.wikipedia.org>, 2009. Chi tế tan (*Asarum* L.).
- Richard B. Primack, 1999. Cơ sở sinh học bảo tồn. Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
- Tsukasa I., Junichi K., 2000. Chacone and flavon glucosides from *Asarum canadense*. Tsukuba botanical garden, National science museum, Japan.
- Zhang S. X., Tani T., Yamaji, Ma C. M., Wang M. C., Zhao Y. Y., 2003. Glycosyl flavonoid from the roots and rhizomes of *Asarum longerhizomatosum*. J. Asian Nat. Prod. Res., 5(1): 25-30. Peking University, Beijing 100083, China.

CHEMICAL COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL FROM SOME SPECIES OF *ASARUM* L. GENUS IN VIETNAM

Tran Huy Thai¹, Nguyen Thi Hien¹, Tran Minh Hoi¹
Nguyen Anh Tuan^{1,2}, Nguyen Tien Dat³, Nguyen Thi Hai⁴

¹Institute of Ecology and Biological Resources, VAST

²Publishing House for Science and Technology, VAST

³Institute of Marine Bio-chemistry, VAST

⁴Tuyen Quang colleges

SUMMARY

Essential oil yield from *Asarum balancae* leaves, roots and stems was 0.02% (by air dry material). Essential oil was analyzed by GC/MS and 18 components of essential oil were identified. Major component were elemicine (71.53%) and trans isoelemicine (19.85%).

Essential oil yield from *Asarum yunnanense* leaves, stem and roots was 0.16% (by air dry material). Essential oil was analyzed by GC/MS and 33 components of essential oil were identified. Major component were E-methyl isoeugenol (47.39%), Cis- β -elemene (5.94%), bicyclogermacrene (4.58%), Myristicine (4.26%) and δ -elemene (4.90%).

Essential oil yield from *Asarum petilotii* leaves, stem and roots was 0.002% (by air dry material). Essential oil was analyzed by GC/MS and 25 components of essential oil were identified. Major component were myristicine (59.06%) and dilapiole (17.67%).

Essential oil yield from *Asarum cordifolium* leaves, roots and stems was 0.22% (by air dry material). Essential oil was analyzed by GC/MS and 26 components of essential oil were identified. Major component were elemicine (84.38%) and methyl eugenol (3.63%).

Keywords: Aristolochiaceae, *Asarum*, elemicine, E-methyl isoeugenol, essential oil, myristicine, Vietnam.

Ngày nhận bài: 12-5-2012