

THÀNH PHẦN HÓA HỌC TINH DẦU TIÊU PIERRE (*Piper pierrei* C. DC.) (PIPERACEAE) Ở NGHỆ AN

LÊ ĐỒNG HIẾU

Trường Đại học Y khoa Vinh

TRẦN MINH HỢI

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

TRẦN ĐÌNH THẮNG

Trường Đại học Vinh

Chi Hồ tiêu (*Piper*) thuộc họ Hồ tiêu (Piperaceae) trên thế giới có khoảng 2.000 loài, là cây thân thảo hoặc thân leo, phân bố chủ yếu ở các vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới [13]. Việt Nam có 42 loài, phân bố khắp cả nước [4, 8]. Tiêu pierre (*Piper pierrei* C. DC.) mới thấy ở Nghệ An (Pù Hoạt), Hà Tĩnh (Vũ Quang), Đắk Lắk (Krông Pắc, Khuê Ngọc Điền) và Đồng Nai (Biên Hòa, Bảo Chánh) [4]. Nghiên cứu về thành phần hóa học tinh dầu trong chi *Piper* đã có một số công trình điển hình của các tác giả công bố ở một số địa điểm khác nhau trong cả nước như Nguyễn Xuân Dũng và cộng sự (1996) đã công bố loài *Piper lolot* C. DC. với thành phần chính của tinh dầu ở lá và cành là β -caryophyllen (26,1-30,9%); ở rễ là bornyl axetat (10,0%) [3]. Từ lá của loài *Piper bavinum* C. DC. được công bố với các thành phần chính là bicyclogermacrene (10,6%), globulol (5,7%), leden (5,1%), α -pinen (4,4%), viridiflorol (3,5%), terpinen-4-ol (3,2%) và α -gurjunen (3,0%) [10]. Trong thân và lá của loài Tiêu gié trần (*Piper gymnostachyum* C. DC.) phân bố ở Nghệ An, ở lá chủ yếu là bicyclogermacrene (10,7%), bicycloelemen (9,9%) và α -pinen (6,8%); ở cành là limonen (33,6%), α -phellandren (27,8%) và α -pinen (18,6%) [5]. Gần đây, Lê Đồng Hiếu và cộng sự (2014), công bố thành phần hoá học ở lá của 4 loài thuộc chi *Piper* ở Việt Nam: *P. retrofractum* Vahl chủ yếu là benzyl benzoat (14,4%), myrcen (14,4%), bicycloelemen (9,9%); *P. boehmeriaefolium* Wall. rất giàu α -copaen (28,3%), α -pinen (7,4%) và 1,8-cineole (5,7%); *P. sarmentosum* Roxb. với các hợp chất thơm khác nhau benzyl benzoat (49,1%), benzyl alcohol (17,9%), 2-hydroxy-benzoic acid phenylmethyl ester (10,0%) và 2-butenyl-benzene (7,9%); *P. maculurei* Merr. chủ yếu là (*E*)-cinnamic acid (37,4%) và (*E*)-nerolidol (19,4%) [6], đối với loài Tiêu thân ngắn (*Piper brevicaule* C. DC.) phân bố ở Pù Mát thì trong tinh dầu lá và thân chủ yếu là α -gurjunen (18,5% và 10,0%), β -caryophyllen (10,1% và 14,0%), α -copaen (8,0 và 10,2%) và cis calamenen (6,7% và 6,8%) [7]. Đến nay, chưa có công trình nào công bố thành phần hóa học trong tinh dầu của loài Tiêu pierre (*Piper pierrei* C. DC.). Trong bài báo này, chúng tôi công bố thành phần hóa học tinh dầu loài Tiêu pierre phân bố ở Nghệ An.

1. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Nguồn nguyên liệu

Lá, thân loài Tiêu pierre (*Piper pierrei* C. DC.) với số hiệu (LĐH 305) được thu hái ở Khu Bảo tồn thiên nhiên Pù Hoạt vào tháng 3 năm 2013. Tiêu bản của loài này đã được PGS.TS. Vũ Xuân Phương định loại và lưu trữ ở Phòng tiêu bản Thực vật (HN), Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2. Tách chiết tinh dầu

Lá, thân (0,5 kg) được cắt nhỏ và chưng cất bằng phương pháp lôi cuốn hơi nước có hồi lưu trong thời gian 3 giờ ở áp suất thường theo Dược điển Việt Nam II (2002) [2].

3. Phân tích tinh dầu

Hoà tan 1,5 mg tinh dầu đã được làm khô bằng Na_2SO_4 khan trong 1ml n-hexan tinh khiết, loại dùng cho sắc ký và phân tích phổ.

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 mm, 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 min), tăng 4°C/min cho đến 220°C, dừng ở nhiệt độ này trong 10 min.

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 m $\times$ 30 m $\times$ 0,25 mm và HP1 có kích thước 0,25 m $\times$ 30 m $\times$ 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. 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 Wiley/Chemstation HP [1, 9, 11-12].

II. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

Hàm lượng tinh dầu từ lá và thân *Piper pierrei* C. DC.) ở Nghệ An, tương ứng là 0,12% và 0,10% theo nguyên liệu tươi. Tinh dầu được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí (GC) và sắc ký khí/khối phổ (GC/MS).

42 hợp chất được xác định có trong tinh dầu lá chiếm 93,0% tổng hàm lượng tinh dầu. Các thành phần chính của tinh dầu là δ -cadinen (20,9%), α -terpinolen (10,2%), globulol (8,1%) và β -caryophyllen (5,0%). Các hợp chất có tỷ lệ thấp hơn là caryophyllenoxit (4,0%), τ -muurolol (4,3%), germacren D (3,9%), aromadendrenepoxit (3,6%), 2,6-di-*t*-butyl-4-ethylen-2,5-cyclohexadien-1-on (3,5%), δ -elemen (3,0%), (E)-nerolidol (2,9%) và β -elemene (2,4%).

Từ tinh dầu ở thân đã xác định được 43 hợp chất, chiếm 94,1% tổng lượng tinh dầu. α -terpinolen (34,1%), δ -cadinen (24,4%) và caryophyllenoxit (4,2%) là các thành phần chính của tinh dầu. (E)- β -ocimen (3,6%), (E,E)- α -farnesen (3,0%), β -caryophyllen (2,3%), α -phellandren (2,2%), limonen (1,9%) là các thành phần nhỏ hơn (bảng 1).

Bảng 1

Thành phần hóa học tinh dầu loài *Piper pierrei* C. DC.) ở Nghệ An

TT	Hợp chất	RI	Lá	Thân
60	α -pinen	939	-	0,2
61	Camphen	953	0,2	-
62	Sabinen	976	0,9	0,4
63	β -pinen	980	0,6	-
64	β -myrcen	990	0,6	1,2
65	α -phellandren	1006	1,2	2,2
66	δ^3 -caren	1011	0,1	0,8
67	α -terpinen	1017	0,2	0,8
68	p-cymen	1026	-	0,5

69	Limonen	1032	1,8	1,9
70	(Z)- β -ocimen	1043	0,2	0,4
71	(E)- β -ocimen	1052	1,4	3,6
72	γ -terpinen	1061	0,1	0,2
73	α-terpinolen	1090	10,2	34,1
74	Linalool	1100	0,1	0,2
75	Alloocimen	1128	0,2	0,2
76	1,8-menthadien-4-ol	1182		0,5
77	Dodecan	1200	-	0,4
78	n-decanal	1221	1,2	0,3
79	n-decanol	1255	1,0	-
80	p-cymen-7-ol	1284	-	0,1
81	δ -elemen	1340	3,0	0,2
82	α -copaen	1377	0,6	0,5
83	β -cubeben	1388	-	0,6
84	β -elemen	1391	2,4	0,2
85	α -gurjunen	1412	-	0,7
86	β-caryophyllen	1419	5,0	2,3
87	α -bergamoten	1435	0,8	-
88	α -humulen	1454	1,0	0,9
89	1-dodecanol	1455	0,2	-
90	Leden	1485	-	0,6
91	germacren D	1485	3,9	-
92	β -selinen	1486	0,4	-
93	β -bisabolen	1506	1,2	-
94	(E,E)- α -farnesen	1508	-	3,0
95	2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	1513	1,0	0,8
96	Trans- γ -bisabolen	1518	0,6	-
97	cadina-4,9-dien	1523	0,5	-
98	δ-cadinen	1525	20,9	24,4
99	(E)-nerolidol	1563	2,9	0,3
100	Spathoulol	1578	1,3	1,3
101	2,6-di-t-butyl-4-ethylee-2,5-cyclohexadien-1-on	1583	3,5	1,6
102	Caryophyllenoxit	1583	4,0	4,2
103	Globulol	1585	8,1	-
104	Viridiflorol	1593	0,5	0,7
105	Guaiol	1601	1,1	0,5
106	β -oplopenon	1608	-	0,9
107	Tetradecanal	1611	-	0,1
108	Aromadendreneopoxit	1623	3,6	-
109	τ -muurolol	1646	4,3	0,3
110	β -eudesmol	1651	1,1	0,4

111	α -cadinol	1654	0,7	0,4
112	α -bisabolol	1662	0,4	-
113	Bulnesol	1672		0,5
114	benzyl benzoate	1760		0,5
115	Phytol	2125	-	0,2
	Tổng		93,0	94,1

Ghi chú: RI: Retention Index on HP-5MS capillary column.

Qua bảng 1 cho thấy, trên cùng 1 cây thì sự tích lũy tinh dầu ở trong các bộ phận cũng khác nhau. Ở lá đã xác định được 42 hợp chất trong khi ở thân xác định được 43 hợp chất; thành phần chính cũng biến đổi đáng kể ở 2 bộ phận: trong lá δ -cadinen chiếm 20,9%, còn ở thân khá cao 24,4%; ngược lại α -terpinolen ở thân khá cao 34,1%, còn ở lá thì rất thấp (10,2%). Ngoài ra, các hợp chất khác trong 2 mẫu cũng có sự biến đổi không đáng kể như β -caryophyllen chiếm 5,0% và 2,3% tương ứng hay caryophyllen oxit chiếm 4,0% và 4,2%. Các thành phần chung của 2 mẫu tinh dầu là α -terpinolen (10,2% và 34,1%), δ -cadinen (20,9% và 24,4%), β -caryophyllen (5,0 và 2,3%) và caryophyllen oxit (4,0% và 4,2%).

III. KẾT LUẬN

Hàm lượng tinh dầu từ lá và thân *Tiêu pierrei* (*Piper pierrei* C. DC.) ở Nghệ An đạt 0,12% và 0,10% tương ứng theo nguyên liệu tươi. Tinh dầu được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí (GC) và sắc ký khí/khối phổ (GC/MS). Tinh dầu có màu vàng nhạt, nhẹ hơn nước, đã xác định được 42 hợp chất trong lá và 43 hợp chất trong thân. Các thành phần chung của 2 mẫu tinh dầu là α -terpinolen (10,2% và 34,1%), δ -cadinen (20,9% và 24,4%), β -caryophyllen (5,0 và 2,3%) và caryophyllen oxit (4,0% và 4,2%). Đây là loài lần đầu tiên được nghiên cứu về tinh dầu.

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, 456 pp.
2. Bộ Y tế, 2002. Dược điển Việt Nam II, Nxb. Y học, Hà Nội.
3. Nguyễn Xuân Dung, Lê Thanh, Tạ Thị Khoi, Piet A. Leclercq, 1996. Journal of Essential Oil Research, 8(6): 649-652.
4. Nguyễn Kim Đào (Nguyễn Tiến Bản, chủ biên), 2003. Danh lục các loài thực vật Việt Nam, Họ Hồ tiêu (Piperaceae), Nxb. Nông nghiệp, Hà Nội, tập 2: 115-122.
5. Lê Đông Hiếu, Trần Minh Hợi, Trần Đình Thắng, 2013. Thành phần hóa học tinh dầu loài *Tiêu gié trần* (*Piper gymnostachyum* C. DC.) ở Vườn quốc gia Pù Mát, Nghệ An, Hội nghị Khoa học Toàn quốc về Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, Hà Nội 10/2013, trang 1031-1035.
6. Hieu, L. D., T. D. Thang, T. M. Hoi, I. A. Ogunwande, 2014. Journal of Oleo Science, 63(3): 211-217.
7. Lê Đông Hiếu, Trần Minh Hợi, Trần Đình Thắng, 2015. Thành phần hóa học tinh dầu loài *Tiêu pierre* (*Piper brevicaulis* C. DC.) ở Vườn Quốc gia Pù Mát, Nghệ An, Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội.
8. Phạm Hoàng Hộ, 1999. Cây cỏ Việt Nam, Nxb. Trẻ, Tp. Hồ Chí Minh, quyển I: 288-301.

9. Joulain, D., W. A. Koenig, 1998. The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons. E. B. Verlag, Hamburg, 658 pp.
10. Lesueur, D., A. Bighelli, J. Casanova, Tran Minh Hoi, Tran Huy Thai, 2009. Journal of Essential Oil Research, 21(1): 16-18.
11. Stenhagen, E., S. Abrahamsson, F. W. McLafferty, 1974. Registry of Mass Spectral Data. Wiley, New York, 1654 pp.
12. Swigar, A. A., R. M. Siverstein, 1981. Monoterpenes. Aldrich, Milwaukee, 130 pp.
13. Wu, Z., P. H. Raven (eds), 1991. In Preparation. Flora of China, Vol. 4, Piperaceae. Science Press, Beijing, and Missouri Botanical Garden Press, St. Louis, p. 110-131.

**CHEMICAL COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL OF *Piper pierrei* C. DC.
(PIPERACEAE) FROM NGHE AN PROVINCE, VIETNAM**

LE DONG HIEU, TRAN HINH HOI, TRAN DINH THANG
SUMMARY

The essential oil of *Piper pierrei* collected from Nghe An province in March 2013 was distilled by steam distillation to yield 0.12%, 0.10% oil respectively with leaf, stem; analyzed by Capillary GC and GC/MS. Respectively, forty two and forty three components were identified accounting for more than 93.0% and 94.1% of oil in leaf and stem of *Piper pierrei*. The major constituents of this oil both to be α -terpinolene (10.2% and 34.1%), δ -cadinene (20.9% and 24.4%), β -caryophyllene (5.0 and 2.3%) and caryophylleneoxid (4.0% and 4.2%). Present report is the first report on the chemical composition of the leaf and stem essential oils of *Piper pierrei*.