

# Thành phần hóa học tinh dầu loài Tiêu trên đá (*Piper saxicola* C. DC.) ở Vườn Quốc gia Bến En, Thanh Hóa

Hoàng Văn Chính<sup>1,2,\*</sup>, Đậu Bá Thìn<sup>1</sup>, Ngô Xuân Lương<sup>1</sup>,  
Trần Minh Hợi<sup>3</sup>, Lê Thị Hương<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức

<sup>2</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>3</sup>Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>4</sup>Viện Sư phạm Tự nhiên, Trường Đại học Vinh

Nhận ngày 16 tháng 8 năm 2017

Chỉnh sửa ngày 15 tháng 9 năm 2017; Chấp nhận đăng ngày 10 tháng 10 năm 2017

**Tóm tắt:** Hàm lượng tinh dầu ở lá loài Tiêu trên đá (*Piper saxicola* C. DC.) đạt 0,20% trọng lượng tươi. Trong tinh dầu được đặc trưng bởi các sesquiterpen (85,9%); trong đó các sesquiterpen chứa oxy chiếm 28,7%, các sesquiterpen hydrocacbon chiếm 57,2%; các thành phần khác chiếm tỷ lệ không đáng kể. Đã xác định được 40 hợp chất chiếm 98,9% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là trans calamen (16,4%),  $\beta$ -caryophyllen (14,8%), caryophyllene oxit (13,0%), eucarvon (7,5%).

**Từ khóa:** Bến En, họ Hồ tiêu, Trans calamen, Thanh Hóa, Tiêu trên đá.

## 1. Đặt vấn đề

Chi Hồ tiêu (*Piper*) có khoảng 2.000 loài, là cây thân thảo hoặc thân leo, phân bố chủ yếu ở các vùng nhiệt đới trên thế giới [1]. Việt Nam có 42 loài, phân bố khắp cả nước [2, 3]. Nghiên cứu về tinh dầu trong chi *Piper* có một số công trình điển hình của các tác giả đã công bố ở một số địa điểm khác nhau của cả nước như Nguyễn Xuân Dũng và cộng sự (1996) đã công bố loài *Piper lolot* ở lá và cành là  $\beta$ -caryophyllen (26,1- 30,9%); ở rễ là bornyl acetat (10,0%) [4]. Từ lá của loài *Piper bavinum* được công bố với các thành phần chính là bicyclgermacren (10,6%), globulol (5,7%), leden (5,1%),  $\alpha$ -pinen (4,4%), viridiforol (3,5%), terpinen-4-ol (3,2%) và  $\alpha$ -gurjunen (3,0%) [5]. Ở thân và lá của loài

Tiêu gié trần (*Piper gymnostachyum*) phân bố ở Nghệ An, ở lá chủ yếu là bicyclgermacren (10,7%), bicycloelemen (9,9%) và  $\tau$ -muurolol (6,8%); ở cành là limonen (33,6%),  $\alpha$ -phellandren (27,8%) và  $\alpha$ -pinen (18,6%) [6]. Gần đây, Lê Đông Hiếu và cộng sự (2014), công bố lá của 4 loài thuộc chi *Piper* ở Việt Nam. *P. retrofractum* chủ yếu là benzyl benzoat (14,4%), myrcen (14,4%), bicycloelemen (9,9%). *P. boehmeriaefolium* rất giàu  $\alpha$ -copaen (28,3%),  $\alpha$ -pinen (7,4%) và 1,8-cineole (5,7%). *P. sarmentosum* với các hợp chất thơm khacs nhau benzyl benzoat (49,1%), benzyl alcohol (17,9%), 2-hydroxy-benzoic acid phenylmethyl ester (10,0%) và 2-butenyl-benzene (7,9%). *P. maclurei* chủ yếu là (*E*)-cinnamic acid (37,4%) và (*E*)-nerolidol (19,4%) [7-10]. Hiện nay, chưa có công trình nào công bố của loài này. Trong bài báo này, chúng tôi công bố thành phần hóa học tinh dầu loài Tiêu trên đá

\*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-985899158.

Email: chinhhdu@yahoo.com.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4602>

(*Piper saxicola* C. DC.) phân bố ở Vườn quốc gia Bến En, Thanh Hóa.

## 2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Nguồn nguyên liệu

Lá loài Tiêu trên đá (*Piper saxicola* C. DC.) được thu hái ở VQG Bến En, Thanh Hóa vào tháng 8 năm 2014. Tiêu bản của loài này đã được định loại và so với mẫu chuẩn và lưu giữ ở Bộ môn Thực vật, Khoa Sinh học, Trường Đại học Hồng Đức, Thanh Hóa.

### 2.2. Tách tinh dầu

Lá (1 kg) được cắt nhỏ và chưng cất bằng phương pháp lôi cuốn hơi nước trong thời gian 2 giờ ở áp suất thường theo được điển Việt Nam II (2003) [11].

### 2.3. Phân tích tinh dầu

Hoà tan 1,5 mg tinh dầu đã được làm khô bằng  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  khan trong 1ml n-hexan tinh khiết loại dùng cho sắc kí và phân tích phổ.

**Sắc kí khí (GC):** Được thực hiện trên máy Agilent Technologies HP 6890N Plus gắn vào detector FID của hãng Agilent Technologies, Mỹ. Cột sắc kí HP-5MS với chiều dài 30 m, đường kính trong (ID) = 0,25 mm, lớp phim mỏng 0,25 $\mu\text{m}$  đã được sử dụng. Khí mang  $\text{H}_2$ . Nhiệt độ buồng bơm mẫu (Kĩ 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°C/phút cho đến 220°C, giữ ở nhiệt độ này trong 10 phút.

**Sắc kí khí-khối phổ (GC/MS):** Việc phân tích định tính được thực hiện trên hệ thống thiết bị sắc kí khí và phổ kí 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  $\mu\text{m}$  x 30 m x 0,25 mm và HP1 có kích thước 0,25  $\mu\text{m}$  x 30 m x 0,32 mm. Chương trình nhiệt độ với điều kiện 60 °C/2 phút; tăng nhiệt độ 4°C/ 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 Willey/Chemstation HP [12-15].

## 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Nghiên cứu thành phần hóa học của tinh dầu lá loài Tiêu trên đá (*Piper saxicola* C. DC.) mẫu được thu ở VQG Bến En, Thanh Hóa vào tháng 8 năm 2014 (HVC 383). Hàm lượng tinh dầu đạt 0,20% trọng lượng tươi. Tinh dầu có màu vàng, nhẹ hơn nước, mùi thơm dễ chịu. Kết quả phân tích thành phần hóa học tinh dầu được thể hiện qua Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học tinh dầu lá loài Tiêu trên đá (*Piper saxicola* C. DC.)

TT	Hợp chất	RI	Tỷ lệ %
1	$\alpha$ -pinen	939	1,1
2	Camphen	953	0,2
3	Sabinen	976	0,2
4	$\beta$ -pinen	980	0,4
5	$\beta$ -myrcen	990	0,8
6	Limonene	1032	0,5
7	(Z)- $\beta$ -ocimen	1043	0,3
8	(E)- $\beta$ -ocimen	1052	0,7
9	$\alpha$ -terpinolen	1090	0,1
10	Linalool	1100	0,1
11	(E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatrien	1110	0,6
12	Alloocimen	1128	0,1

13	E-citral	1270	0,1
14	2-undecanon	1291	0,2
15	Bicycloelemen	1327	2,2
16	$\alpha$ -cubeben	1351	3,0
17	Eucarvon	1373	7,5
18	$\beta$ -bourbonen	1385	0,3
19	$\beta$ -cubeben	1388	4,1
20	$\alpha$ -gurjunen	1412	0,5
21	$\beta$ -caryophyllen	1419	14,8
22	$\gamma$ -elemen	1437	1,9
23	Aromadendren	1441	0,1
24	$\alpha$ -humulen	1454	3,9
25	$\gamma$ -gurjunen	1477	1,7
26	Germacren D	1485	1,3
27	$\beta$ -selinen	1486	2,0
28	Bicyclogermacren	1500	4,0
29	Trans calamen	1512	16,4
30	$\gamma$ -cadinen	1514	0,2
31	$\delta$ -cadinen	1525	0,8
32	(E)-nerolidol	1563	2,5
33	Spathoulenol	1578	1,6
34	Caryophyllen oxit	1583	13,0
35	Globulol	1585	0,2
36	Caryophyllenol	1611	5,0
37	Fonenol	1621	1,4
38	$\beta$ -eudesmol	1651	2,6
39	Benzyl benzoat	1760	0,1
40	Leden oxit	1890	2,4
<b>Tổng</b>			<b>98,9</b>
Các monotecpen hydrocacbon			<b>4,3</b>
Các monotecpen chứa oxy			<b>0,3</b>
Các sesquitecpen hydrocacbon			<b>57,2</b>
Các sesquitecpen chứa oxy			<b>28,7</b>
Các hợp chất khác			<b>8,4</b>

Kết quả Bảng 1 cho thấy, trong tinh dầu lá được đặc trưng bởi các sesquitecpen (85,9%); trong đó các sesquitecpen chứa oxy chiếm 28,7%, các sesquitecpen hydrocacbon chiếm 57,2%; các thành phần khác chiếm tỷ lệ không đáng kể. Đã xác định được 40 hợp chất chiếm 98,9% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là trans calamen (16,4%),  $\beta$ -caryophyllen (14,8%), caryophyllene oxit (13,0%), eucarvon (7,5%). Caryophyllenol (5,0%),  $\beta$ -cubeben (4,1%), bicyclogermacren (4,0%),  $\alpha$ -humulen (3,9%),  $\alpha$ -cubeben (3,0%),

$\beta$ -eudesmol (2,6%), (E)-nerolidol (2,5%), ledene oxit (2,4%), bicycloelemen (2,2%) và  $\beta$ -selinen (2,0%) là các thành phần khác nhỏ hơn.

Đây là loài lần đầu tiên được nghiên cứu thành phần hóa học tinh dầu.

#### 4. Kết luận

Hàm lượng tinh dầu ở lá loài Tiêu trên đá (*Piper saxicola* C. DC.) đạt 0,2% trọng lượng tươi. Trong tinh dầu được đặc trưng bởi các

sesquiterpen (85,9%); trong đó các sesquiterpen chứa oxy chiếm 28,7%, các sesquiterpen hydrocacbon chiếm 57,2%; các thành phần khác chiếm tỷ lệ không đáng kể.

Đã xác định được 40 hợp chất chiếm 98,9% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là trans calamen (16,4%),  $\beta$ -caryophyllen (14,8%), caryophyllene oxit (13,0%), eucarvon (7,5%).

### Tài liệu tham khảo

- [1] Wu Z., Raven P. H. (eds), In Preparation. *Flora of China*, Vol. 4, Piperaceae. Science Press, Beijing, and Missouri Botanical Garden Press, St. Louis, 1991, 110-131.
- [2] Nguyễn Kim Đào, Danh lục các loài thực vật Việt Nam, Tập 2: Họ Hồ tiêu (Piperaceae), Nxb Nông nghiệp, Hà Nội, 2003, 115-122.
- [3] Phạm Hoàng Hộ, *Cây cỏ Việt Nam*. Quyển I, Nxb Trẻ, TP Hồ Chí Minh, 1999, 288-301
- [4] Nguyên Xuan Dung, Le Thanh, Ta Thi Khoi, Piet A. Leclercq, Compositional analysis of the leaf, stem and rhizome oils of *Piper lolot* C. DC. from Vietnam, *Journal of Essential Oil Research*, 8(6) (1996) 649-652.
- [5] Lesueur D., Bighelli A., Casanova J., Tran Minh Hoi, Tran Huy Thai, Composition of the essential oil of *Piper bavinum* C. DC. from Vietnam. *Journal of Essential Oil Research*, 21(1) (2009) 16-18.
- [6] Lê Đông Hiếu, Trần Đình Thắng, Trần Minh Hoi (2013), Thành phần hóa học tinh dầu loài Tiêu gié trần (*Piper gymnostachyum* C. DC.) ở Vườn quốc gia Pù Mát, *Hội nghị Khoa học Toàn quốc lần thứ 5*, Nxb Nông nghiệp, Hà Nội, 22/10/2013, 1031-1036.
- [7] Hieu L.D., Thang T.D., Hoi T.M., Ogunwande I.A., Chemical composition of essential oils of four Vietnamese species of *Piper* (Piperaceae). *Journal of Oleo Science*, 63(3) (2014) 211-217.
- [8] Le D. Hieu, Tran M. Hoi, Tran D. Thang, Isiaka A. Ogunwande (2015), Volatile constituents of three *Piper* species from Vietnam, *Natural Product Communications*, 10(11): 1997-1998
- [9] Lê Đông Hiếu, Trần Minh Hoi, Trần Đình Thắng (2015), Thành phần hóa học tinh dầu loài Tiêu pierre (*Piper pierre* C.DC) ở Nghệ An, *Hội nghị Khoa học Toàn quốc lần thứ 6*, Nxb Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội, 22/10/2015, 125-129.
- [10] Lê Đông Hiếu, Trần Đình Thắng, Trần Minh Hoi (2014), Thành phần hóa học tinh dầu loài Tiêu thân ngắn (*Piper brevicaula* C. DC.) ở Vườn Quốc gia Pù Mát, Nghệ An, *Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội*, 30(6S-A); 184-188
- [11] Bộ y tế, *Dược điển Việt Nam II*, Nhà xuất bản Y học, Hà Nội, 2002.
- [12] Adams R. P., Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectrometry. Allured Publishing Corp. Carol Stream, IL, 2001, 456 p
- [13] Joulain D., Koenig W. A., *The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons*. E. B. Verlag, Hamburg, 1998, p. 658.
- [14] Stenhagen E., Abrahamsson S., McLafferty F. W., *Registry of Mass Spectral Data*. Wiley, New York, 1974, p. 1654.
- [15] Swigar A. A., Siverstein R. M., *Monoterpenens*. Aldrich, Milwaukee, 1981, 130.

## Chemical Composition of Essential Oils of *Piper saxicola* C. DC. in Ben En National Park, Thanh Hoa Province

Hoang Van Chinh<sup>1</sup>, Dau Ba Thin<sup>1</sup>, Ngo Xuan Luong<sup>1</sup>,  
Tran Minh Hoi<sup>2</sup>, Le Thi Huong<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Faculty of Natural Science, Hong Duc University*

<sup>2</sup>*Graduate University of Science and Technology, Vietnam Vietnam Academy of Science and Technology*

<sup>3</sup>*Institute of Ecology and Biological Resources, Vietnam Academy of Science and Technology*

<sup>4</sup>*School of Natural Science Education, Vinh University*

**Abstract:** The essential oil of *Piper saxicola* C. DC. collected from Ben En National Park in May 2014 was isolated by steam distillation to give oil yield 0.2% and analyzed by Capillary GC and GC/MS. Fourty components have been identified accounting more than 98.9% of the oil. The major constituents of this oil appeared to be trans calamene (16.4%),  $\beta$ -caryophyllene (14.8%), caryophyllene oxide (13.0%), eucarvone (7.5%). For the first time, the chemical compositions of the leaf essential oils of *Piper saxicola* C. DC. from Vietnam were being reported.

**Keywords:** Ben En, *Piper saxicola*, Piperaceae, Trans Calamnen, Thanh Hoa.