

CHEMICAL COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL FROM THE LEAVES AND BRANCHES OF *TAIWANIA CRYPTOMERIOIDES* HAYATA IN LAO CAI PROVINCE

Tran Huy Thai^{1*}, Nguyen Thi Hien¹, Dinh Thi Thu Thuy², Dao Viet Hung³, Vu Thi Thu Le^{3*}

¹Institute of Ecology and Biological Resources – VAST,

²Institute of Natural Products Chemistry – VAST, ³TNU – University of Agriculture and Forestry

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p>Received: 03/11/2021</p> <p>Revised: 29/11/2021</p> <p>Published: 30/11/2021</p>	<p>The essential oils from the leaves and branches of the <i>Taiwania cryptomerioides</i> was collected in Van Ban district, Lao Cai province, Vietnam and was obtained by steam distillation and the yield of essential oils was 0.14% and 0.18% from air-dry material. It is pale yellow and lighter than water. By using GC/MS analysis, there are 47 constituents from leaves were identified and accounting 97.37% of essential oil. The main constituents were α-pinene (36.84%), limonene (27.04%), α-terpinyl acetate (3.44%), spathulenol (3.48%) and δ-cadinene (1.83%); there are 44 constituents from branches were identified and accounting 97.41% of essential oil. The main constituents were α-pinene (44.24%), limonene (27.19%), α-terpinyl acetate (2.64%), spathulenol (2.58%), epi-α-cadinol (1.34%). This is the first study on the chemical constituents of essential oils from the leaves and branches of <i>Taiwania cryptomerioides</i> in Vietnam.</p>
<p>KEYWORDS</p> <p>Oil</p> <p><i>Taiwania</i></p> <p><i>Cryptomerioides</i> Hayata</p> <p>α-pinene</p> <p>Limonene</p> <p>α-terpinyl acetate</p> <p>Lao Cai</p>	

THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA TINH DẦU TỪ LÁ VÀ CÀNH LOÀI BÁCH TÁN ĐÀI LOAN (*TAIWANIA CRYPTOMERIOIDES* HAYATA) Ở LÀO CAI

Trần Huy Thái^{1*}, Nguyễn Thị Hiền¹, Đinh Thị Thu Thủy², Đào Việt Hùng³, Vũ Thị Thu Lê^{3*}

¹Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Hóa học các Hợp chất Thiên nhiên - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Trường Đại học Nông Lâm – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
<p>Ngày nhận bài: 03/11/2021</p> <p>Ngày hoàn thiện: 29/11/2021</p> <p>Ngày đăng: 30/11/2021</p>	<p>Tinh dầu từ lá và cành của loài Bách tán Đài Loan (<i>Taiwania cryptomerioides</i>) thu mẫu tại Văn Bàn, Lào Cai, được chưng cất bằng phương pháp lôi cuốn hơi nước hồi lưu. Hàm lượng tinh dầu từ lá và cành loài Bách tán Đài Loan đạt 0,14 % và 0,18% (theo nguyên liệu khô không khí). Tinh dầu có màu vàng nhạt, nhẹ hơn nước. Bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS), 47 hợp chất từ tinh dầu lá loài Bách tán Đài Loan đã được xác định, những thành phần chính của tinh dầu gồm: α-pinene (36,84%), limonene (27,04%), α-terpinyl acetate (3,44%), spathulenol (3,48%) và δ-cadinene (1,83%); 44 hợp chất từ tinh dầu của cành loài Bách tán Đài Loan đã được xác định, những thành phần chính của tinh dầu gồm: α-pinene (44,24%), limonene (27,19%), α-terpinyl acetate (2,64%), spathulenol (2,58%) và epi-α-cadinol (1,34%). Đây là dẫn liệu mới về thành phần hóa học của tinh dầu lá và cành loài Bách tán Đài Loan ở Việt Nam.</p>
<p>TỪ KHÓA</p> <p>Tinh dầu</p> <p>Bách tán Đài Loan</p> <p>α-pinene</p> <p>Limonene</p> <p>α-terpinyl acetate</p> <p>Lào Cai</p>	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.5228>

* Corresponding author. Email: vuthithule@tuaf.edu.vn.

1. Giới thiệu

Chi Bách tán (*Taiwania* Hayata) thuộc họ Hoàng đàn (Cupressaceae), trên thế giới chi này có duy nhất 01 loài, gần đây loài này mới được phát hiện tại Lào Cai trong một quần thể nhỏ vào năm 2001 [1]. Sự phát hiện loài này ở Việt Nam càng cho thấy tầm quan trọng của cây lá kim đối với Việt Nam. Trước đây loài này chỉ biết có ở Đài Loan, Vân Nam (Trung Quốc) và Đông Bắc Myanma. Về phân loại chi Bách tán (*Taiwania* Hayata) có nhiều quan điểm khác nhau về vị trí của chi *Taiwania*. Theo Rudolf Schmid, (2013), trên cơ sở nghiên cứu về phân bố, hình thái và phân loại đã xếp chi *Taiwania* vào họ Cupressaceae [1], [2]; theo Nguyễn Đức Tố Lưu và cộng sự (2004), Nguyễn Tiến Hiệp và cộng sự (2005), Phan Tiến Lộc và cộng sự (2017) thì loài này được xếp vào họ Hoàng đàn (Cupressaceae) [3]-[5], theo Sách Đỏ Việt Nam (2007) các tác giả lại xếp loài này vào họ Bụt mọc (Taxodiaceae) [6]. Đây cũng là quan điểm khác nhau của các nhà phân loại học hiện nay.

Về hình thái, Bách tán Đài Loan là cây gỗ to, có thể cao đến hơn 30 m, đường kính tới 1 m, vỏ dày màu xám nâu, tán cây hình nón hẹp. Lá có hai dạng, lá già nhỏ, gần dạng vảy, dài tới 8 mm, xếp dày, lỗ khí ở cả hai mặt, cây non và lá non của cây già dài tới 1,5 cm, đầu nhọn, thường có màu xanh nhạt. Nón cái ở đỉnh, đơn độc hay mọc thành cụm, hình trụ hay hình bầu dục, dài tới 2,5 cm và rộng 1 cm với 10- 30 vảy ráp. Nón đực mọc thành cụm. Nón cái chín vào tháng 10. Hạt chín và phóng thích vào tháng 11. Cây thường gặp rải rác ở khe của 2 sườn núi, ven suối nơi có độ dốc cao, độ cao 1900-2100 m. Ở Việt Nam, cây mới được biết ở Văn Bàn (Lào Cai) và Mù Căng Chải (Yên Bái).

Về công dụng, gỗ Bách tán được đánh giá là tốt, dùng trong xây dựng, đóng bàn ghế, đóng thuyền, làm quan tài, còn dùng để lợp nhà ở Mù Căng Chải. Cây con được trồng làm cảnh. Gỗ có chứa thành phần có tính chữa ung thư và trừ sâu [6]-[8]. Loài này do số lượng cá thể ít, mỗi nơi khoảng 50 cá thể, diện tích phân bố hẹp dưới 100 km² nên được phân hạng mức CR (Rất nguy cấp) cần được bảo tồn nguyên vị và nghiên cứu nhân giống hữu tính tại khu phân bố của chúng [3], [5], [6].

Đã có một số công trình nghiên cứu trên thế giới về thành phần hóa học và hoạt tính sinh học của tinh dầu từ loài Bách tán Đài Loan (*Taiwania cryptomerioides*) chủ yếu là của các tác giả Đài Loan. Theo Chen Lung Ho *et al* (2012), bằng phương pháp GC và GC/MS, 35 cấu tử của tinh dầu loài này đã được xác định, thành phần chính của tinh dầu gồm α -cadinol (45,9%), ferruginol (18,9%) và β -eudesmol (10,8%). Tinh dầu Bách tán Đài Loan có khả năng chống oxy hóa, chống vi sinh vật kiểm định và chống nấm; hoạt tính chống oxy hóa của tinh dầu bằng khả năng quét gốc tự do DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) với IC₅₀ là 90,8 μ g/ml; tinh dầu ức chế sự phát triển của vi khuẩn gram âm và nấm men với giá trị MIC là 31,2-62,5 μ g/ml [8]. Theo Shang-Tzen Chang *et al* (2001), khả năng chống mối gỗ của loài *C. cryptomerioides* là do hoạt tính diệt mối của các cấu tử tinh dầu nói trên như cedrol, α -cadinol [9]. Theo Shang-Tzen Chang *et al* (1999) cho rằng, một số hợp chất được xác định từ gỗ loài này thuộc nhóm lignan, flavone, sesquiterpenoid, diterpenoid, cyclytol và steroid [10]. Những nghiên cứu ở trong nước mới tập trung vào việc phân loại và bảo tồn. Trong nghiên cứu này, chúng tôi cung cấp những thông tin mới về thành phần hóa học của tinh dầu lá và cành loài Bách tán Đài Loan tại huyện Văn Bàn, tỉnh Lào Cai.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Đối tượng nghiên cứu là lá và cành của loài Bách tán Đài Loan (*Taiwania cryptomerioides* Hayata) thu mẫu vào tháng 5/2020 tại huyện Văn Bàn, tỉnh Lào Cai. Ký hiệu mẫu TNTV 19. Mẫu được giám định bởi TS. Đỗ Văn Hải, Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, Viện Hàn lâm Khoa học và công nghệ Việt Nam và tiêu bản mẫu trên được lưu giữ tại phòng tiêu bản thực vật, Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng tinh dầu (%) được tính theo nguyên liệu khô không khí (khô ngoài không khí) và nguyên liệu khô tuyệt đối (nguyên liệu đã trừ độ ẩm, được sấy ở 100 – 105°C trong thời gian khoảng 30 phút cho đến khi khối lượng nguyên liệu không đổi), được tính theo công thức $X = a.100/b$ [a: thể tích tinh dầu (ml), b: khối lượng nguyên liệu (g)] [8] và được xác định bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước hồi lưu trong thiết bị Clevenger. Định tính và định lượng theo phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC/MS). Tinh dầu được làm khan bằng Na_2SO_4 và để trong tủ lạnh ở nhiệt độ < 5°C. Thiết bị GC-MSD: Sắc ký khí Agilent 7890A ghép nối với Mass Selective Detector Agilent 5975C, cột HP-5MS có kích thước (60 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Chương trình nhiệt độ với điều kiện 60°C tăng nhiệt độ 4°C/phút cho đến 240°C. Khí mang He. Nhiệt độ buồng chuyển tiếp là 270°C, phá mảnh hoàn toàn với hiệu điện thế đầu dò là 70 eV, và dây phổ 35-450Da ở 4 lần quét/giây. Các thành phần được xác định dựa trên hệ số lưu giữ của chúng (tính toán theo dãy đồng đẳng *n*-alkane) và so sánh phổ khối của chúng với dữ liệu phổ khối chất chuẩn lưu trong thư viện phổ (HPCH1607, NIST08, Wiley09). Hàm lượng tương đối của các thành phần được tính toán dựa trên diện tích pic thu được từ sắc ký đồ. Phần mềm xử lý dữ liệu được sử dụng là Chemstation và phần mềm xử lý phổ khối là Mass Finder 4.0 [11].

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Hàm lượng tinh dầu từ lá và cành loài Bách tán Đài Loan đạt 0,14 % và cành đạt 0,18% (theo nguyên liệu khô không khí). Tinh dầu là chất lỏng có màu vàng nhạt và nhẹ hơn nước.

Bảng 1. Thành phần hóa học của tinh dầu từ lá và cành Bách tán Đài Loan

SST	RI	RI ^{a,b}	Cấu tử tinh dầu	Tỷ lệ %	
				Lá	Cành
1	852	851 b	Z-hex-3-en-1-ol	0,16	-
2	856	871	n-hexanol	1,21	-
3	928	927	tricyclene	-	0,15
4	930	930	α -Thujene	0,46	0,63
5	939	939	α -pinene	36,84	44,24
6	953	953	α -fenchene	-	0,10
7	955	954	camphene	0,23	0,19
8	978	975	sabinene	0,38	0,36
9	984	979	β -pinene	0,78	0,96
10	991	991	myrcene	1,53	0,73
11	1016	1010 b	D-3-carene	0,59	1,22
12	1021	1017	α -terpinene	-	0,11
13	1034	1029	limonene	27,04	27,19
14	1036	1030	β -phellandrene	0,15	0,16
15	1063	1060	γ -terpinene	0,24	0,23
16	1094	1089	terpinolene	0,46	0,33
17	1101	1097	linalool	0,50	0,20
18	1117	1103 b	E-4,8-dimethynona-1,3,7-triene	0,15	-
19	1185	1177	terpinen-4-ol	0,37	0,35
20	1197	1189	α -terpineol	0,39	0,39
21	1204	1196	methyl chavicol (estragol)	1,69	3,81
22	1293	1289	bornyl acetate	0,30	0,24
23	1297	1287	safrole	0,58	0,35
24	1320	1131 b	vinyl-guaiacol	0,22	-
25	1356	1349	α -terpinyl acetate	3,44	2,64
26	1365	1362	neryl acetate	0,15	-
27	1403	1394	methyl perillate	0,52	0,41
28	1425	1408	longifolene	0,29	0,55
29	1445	1434	β -gurjunene (calarene)	0,22	-

SST	RI	RI ^{a,b}	Cấu tử tinh dầu	Tỷ lệ %	
				Lá	Cành
30	1445	1435	α -trans-bergamotene	-	0,23
31	1460	1443	Z- β -fanesene	0,33	-
32	1490	1480	γ -muurolene	0,88	0,41
33	1497	1485	D-germacrene	0,87	0,17
34	1509	1494	trans-muurolo-4(14),5-diene	0,70	-
35	1509	1496	γ -amorphene	-	0,24
36	1511	1506	E,E- α -farnesene	0,21	-
37	1513	1500	α -muurolene	0,21	0,15
38	1529	1514	γ -cadinene	1,10	0,53
39	1536	1523	δ -cadinene	1,83	0,65
40	1538	1529	trans-calamene	0,35	0,22
41	1559	1546	α -calacorene	0,30	0,18
42	1562	1550	elemol	0,25	0,21
43	1569	1545 b	salviadienol	0,64	0,51
44	1596	1578	spathulenol	3,48	2,58
45	1614	1592 b	salvia-4(14)-en-1-one	0,81	0,45
46	1633	1619	1,10-di-epi-cubenol	0,41	0,30
47	1646	1629	1-epi-cubenol	0,31	-
48	1650	1632	γ -eudesmol	-	0,2
49	1658	1640	epi- α -cadinol (Tau-cadinol)	2,18	1,34
50	1662	1646	α -muurolol (δ -cadimol)	0,79	-
51	1672		unknown(161,222,RI 1672)	1,55	1,01
52	1673		unknown(159,236,RI 1673)	1,25	1,17
53	1705		unknown(159,220,RI 1705)	1,07	-
54	1705	1688	eudesma-4(15),7-dien-1b-ol	-	0,94
55	1754	1736	Z-ligustilide	-	0,16
			Tổng	97,37	97,41
			Các monoterpene	69,61	76,6
			Các monoterpene chứa oxy	8,77	8,39
			Các secquiterpene	11,91	6,12
			Các secquiterpene chứa oxy	8,06	6,08

RI: (Retention index; Chỉ số lưu giữ tính toán bằng phần mềm của mẫu thử)

RI^a: (Tham khảo từ thư viện HPCH 1067)

Từ Bảng 1 ta thấy, 47 cấu tử từ tinh dầu lá loài Bách tán Đài Loan đã được xác định, những thành phần chính của tinh dầu gồm: α -pinene (36,84%), limonene (27,04%), α -terpinyl acetate (3,44%), spathulenol (3,48%) và δ -cadinene (1,83%). Trong tinh dầu thì các cấu tử thuộc nhóm monoterpene chiếm 69,61%, monoterpene với dẫn xuất chứa oxy chiếm 8,77% và các hợp chất thuộc nhóm secquiterpene chiếm 11,91%, nhóm secquiterpene với dẫn xuất chứa oxy chiếm 8,06% tổng lượng tinh dầu, trong đó có 3 cấu tử chưa xác định chiếm 3,87%.

44 cấu tử từ tinh dầu cành của loài Bách tán Đài Loan đã được xác định, α -pinene (44,24%), limonene (27,19%), α -terpinyl acetate (2,64%), spathulenol (2,58%), epi- α -cadinol (1,34%). Trong tinh dầu thì các cấu tử thuộc nhóm monoterpene chiếm 76,39% và monoterpene với dẫn xuất oxy chiếm 8,39%; các cấu tử thuộc nhóm secquiterpene chiếm 12,7%, nhóm secquiterpene với dẫn xuất chứa oxy chiếm 5,87% tổng lượng tinh dầu, trong đó 2 cấu tử chưa xác định chiếm 2,18%.

Về cơ bản thì thành phần chính có hàm lượng lớn của tinh dầu từ lá và cành Bách tán Đài Loan là giống nhau như α -pinene, limonene, α -terpinyl acetate... và đều thuộc nhóm chính là monoterpene. Tuy nhiên, hàm lượng của các thành phần chính có sự dao động ít nhiều α -pinene (36,84 - 44,24%), limonene (27,04 - 27,19%), α -terpinyl acetate(2,64 - 3,44%); sự khác nhau nhỏ giữa chúng là số lượng các cấu tử được tách ra ở lá là 47 cấu tử và ở cành là 44 cấu tử; một số

cấu tử phụ có hàm lượng nhỏ có ở lá (12 cấu tử) như *n*-hexanol (1,21%), vinyl-guaiacol (0,22%), vinyl-guaiacol (0,22%),... thì không thấy xuất hiện ở cánh và 8 cấu tử có ở cánh thì không xuất hiện ở lá như tricyclene (0,15%), α -fenchene (0,10%), α -terpinene (0,11%),

So với thành phần hóa học của tinh dầu từ cành Bách tán Đài Loan ở Đài Loan thì số lượng cấu tử và các thành phần chính của tinh dầu như α -cadinol (45,9%), ferruginol (18,9%) và β -eudesmol (10,8%) là khác với thành phần hóa học của tinh dầu lá và cành tại Lào Cai, Việt Nam. Thành phần chính tinh dầu Bách tán Đài Loan thu mẫu ở Lào Cai, Việt Nam là các cấu tử α -pinene (44,24%), limonene (27,19%), α -terpinyl acetate (2,64%), spathulenol (2,58%), còn α -cadinol và eudesmol là khá thấp chỉ chiếm 1,34% và 0,2%. Có thể do điều kiện địa lý, khí hậu, thủy văn ở hai vùng sinh thái khác nhau tạo ra sự khác biệt về thành phần hóa học nói trên.

4. Kết luận

Hàm lượng tinh dầu từ lá và cành loài Bách tán Đài Loan đạt 0,14% và 0,18% (theo nguyên liệu khô không khí). Tinh dầu có màu vàng nhạt, nhẹ hơn nước.

Bằng phương pháp sắc ký khối phổ (GC/MS), 47 cấu tử từ tinh dầu lá loài Bách tán Đài Loan đã được xác định. Những thành phần chính của tinh dầu gồm: α -pinene (36,84%), limonene (27,04%), α -terpinyl acetate (3,44%), spathulenol (3,48%) và δ -cadinene (1,83%); 44 cấu tử từ tinh dầu cành của loài Bách tán Đài Loan đã được xác định với các cấu tử α -pinene (44,24%), limonene (27,19%), α -terpinyl acetate (2,64%), spathulenol (2,58%) và epi- α -cadinol (1,34%) là thành phần chính. Đây là dẫn liệu lần đầu được công bố về thành phần hóa học của tinh dầu Bách tán Đài Loan ở Việt Nam.

Lời cảm ơn

Công trình được thực hiện nhờ sự hỗ trợ kinh phí của Đề tài nghiên cứu cơ bản trong khoa học tự nhiên và kỹ thuật (Nafosted) mã số: 106.06-2018.13.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] R. Schmid, "The distribution, morphology and classification of *Taiwania* (Cupressaceae)". An unpublished manuscript (1941) by John Theodore Buchholz (1888- 1951)," *Taiwania*, vol. 58, no. 2, pp. 85-103, 2013.
- [2] J. M. Kalwij and M. Palmer, "Review of "The Plant List, a working list of all plant species",," *Journal of Vegetation Science*, vol. 23, no. 5, 2012, doi: 10.1111/j.1654-1103.2012.01407.x.
- [3] H. T. Nguyen, L. K. Phan, L. T. D. Nguyen, P. Lan Thomas, A. Farjon, L. Averyanov, and J. Regarodo, *Vietnamese Pine studying conservation status 2004*. Social Labor Publishing House, 2005.
- [4] L. K. Phan, T. V. Pham, L. K. Phan, J. Regalado, L. V. Averyanov, and B. Maslin, "Native conifers of Vietnam- a review," *Pak. J. Bot.*, vol. 49, no. 5, pp. 2037-2068, 2017.
- [5] L. T. D. Nguyen and P. lan Thomas, *Conifers in Vietnam*. World Publishers, 2004.
- [6] The set Science and Technology, Vietnam Institute of Science and Technology, *Vietnam Red Book, Part II, Plants*. Publishing House of Natural Science and Technology, pp. 533-534, 2007.
- [7] M. D. La, C. D. Luu, H. M. Tran, T. T. Nguyen, T. P. Nguyen, T. H. Tran, and B. K. Ninh, *Essential oil plant resources in Vietnam*, Episode 1, Agriculture Publishing House, 2001.
- [8] C. L. Ho, S.-S. Yang, and T.- M. Chang, "Composition, antioxidant, antimicrobial and anti wood-decay fungal activities of the twig essential oil of *Taiwania cryptomerioides* from *Taiwania*," *Natural product communications*, vol. 7, no. 2, pp. 261-264, 2013.
- [9] S. T. Chang, S. S. Cheng, and S. Y. Wang, "Antitermitic activity of essential oils and compositions from *Taiwania* (*Taiwania cryptomerioides*)," *Journal Chemical Ecology*, vol. 27, no. 4, pp. 717-724, 2001.
- [10] S. -T. Chang, S. -Y. Wang, Y. - C. Su, S.- L. Huang, and Y.-H. Kuo, "Chemical constituents and mechanisms of discoloration of *Taiwania* (*Taiwania cryptomerioides* Hayata) heartwood," *Holzforchung*, vol. 53, pp. 142-146, 1999.
- [11] R. P. Adams, *Identification of essential oil components by gas chromatography/quadrupole mass spectroscopy*. Allured Publishing Corporation, 2004.