

SO SÁNH THÀNH PHẦN TINH DẦU CỦA GỪNG ĐẠI VÀ GỪNG TRÂU THUỘC CHI ZINGIBER HỌ GỪNG (ZINGIBERACEAE) BẰNG PHƯƠNG PHÁP GC-MS

Đặng Văn Hoài*, Phan Văn Hồ Nam**, Võ Thị Bạch Huệ**

TÓM TẮT

Đặt vấn đề: Ở Việt Nam, gừng được xem như là một dược liệu quý, thân rễ được sử dụng như một gia vị và tinh dầu được dùng rộng rãi trong điều trị các bệnh bao gồm viêm khớp, thấp khớp, bong gân, đau cơ bắp, đau nhức, viêm họng, đau bụng, khó tiêu, nôn mửa, tăng huyết áp, mất trí nhớ, sốt, bệnh truyền nhiễm... Trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện: "So sánh thành phần tinh dầu của gừng đại và gừng trâu thuộc chi Zingiber họ Gừng (Zingiberaceae) bằng phương pháp GC-MS".

Mục tiêu: (1) Xác định và so sánh các đặc trưng hình thái của 2 loài gừng trâu và gừng đại thuộc chi Zingiber. (2) Xác định và so sánh các thành phần tinh dầu của 2 loài gừng này bởi kỹ thuật GC-MS.

Đối tượng nghiên cứu: Cây gừng trâu và cây gừng đại 6 tháng tuổi, thu hái tại Bình Phước vào tháng 4 năm 2009.

Phương pháp nghiên cứu: Quan sát và mô tả các đặc điểm hình thái, cấu trúc vi phẫu của lá, thân rễ, rễ bằng phương pháp lục Iod và đỏ carmin. Sơ bộ xác định các thành phần hóa thực vật của hai loài gừng. Phân tích tinh dầu bằng GC-MS, hệ thống GCHR - MS, GC 6890N, MS AUTOSPECPREMIER P700, Micromass. Cột sắc kí HP5MS 30 m x 250 μm x 0,25 μm . Phần mềm NIST Mass spectral search program for the NIST/EPA/NIH mass spectral Library version 2.0d, 2005.

Kết quả: Tinh dầu gừng đại có hàm lượng 0,47% cao hơn dầu so với gừng trâu có hàm lượng là 0,19%. Sự khác biệt này là khá phù hợp với cấu trúc vi phẫu thân rễ của chúng, Zingiber sp. có nhiều tế bào tiết hơn Zingiber officinale. Ngoài tinh dầu, alkaloid, tannin, acid hữu cơ và các chất khử có ở cả hai loài gừng nghiên cứu, Zingiber sp. có chứa thêm các hợp chất coumarin. Thành phần chính của tinh dầu cả hai loài gừng là Camphen, Cineol, α -Citral, β -Citral, α -pinen, β -Myrcen, Linalol, Terpinen-8-ol, α -Curcumen, Zingiberen, α -Farnesen, β -Sesquiphellandren. Trong đó hàm lượng của camphen, Cineol, α -Citral, β -Citral trong Zingiber sp. cao hơn trong Zingiber officinale Rosce. Trong các hợp chất chỉ hiện diện trong Zingiber sp. Citronellal, β -Eudesmol, β -Bisabolen là những hợp chất có hàm lượng hơn 1% và Verbenon (0,30%), Thujopsen (0,33%) là những hợp chất chưa thấy được báo cáo trong các nghiên cứu các cây thuộc chi zingiber trước đây. Hợp chất khác được xem là đặc trưng cho các tính chất dược lý của gừng đều xuất hiện trong thành phần của cả 2 loại tinh dầu.

Từ khóa: Zingiber, Zingiberaceae, tinh dầu, GC-MS

ABSTRACT

COMPARISON OF THE ESSENTIAL OIL CONTENT IN ZINGIBER OFFICINALE ROSCE AND WILD ZINGER BY THE GC-MS METHOD.

Dang Van Hoai, Phan Van Ho Nam, Vo Thi Bach Hue

* Y Hoc TP. Ho Chi Minh * Vol. 14 - Supplement of No 1 - 2010: 16 - 21

* Khoa Khoa học Cơ bản - Đại học Y Dược Tp. Hồ Chí Minh ** Khoa Dược - Đại học Y Dược Tp. Hồ Chí Minh
Địa chỉ liên hệ: TS. Đặng Văn Hoài ĐT: 0919263782 Email: dvhoai@yahoo.com

Introduction: In Vietnam, ginger is a herbal medicine. Their rhizoma was used as a spice and their essential oil was used for a wide array of ailment that include arthritis, rheumatism, sprains, muscular aches, pains, sore throats, cramps, indigestion, vomiting, hypertension, dementia, fever, infectious diseases, etc...In this study, we compared the essential oil compounds of two ginger plants: *Zingiber officinale* Rosce. and *Zingiber sp.* (a wild vietnamese ginger) by the GC-MS method.

Objectives: Identify and compare morphological characteristic of two plants of the genus *Zingiber* and components of the two essential oils by GC-MS technique.

Materials: Ginger trees of about 6 months years old were collected at Bình Phước in April 2009.

Experimental methods: Observe and describe morphological characteristics, microscopic structure of leaves, rhizomes, roots by blue iodine and red carmin method. Preliminary determine the phytochemical components of two ginger species. Oil analysis by GC-MS, System GCHR - MS, GC 6890N, MS AUTOSPECPREMIER P700, Micromass. Column Chromatography HP5MS 30 m x 250 μ m x 0.25 μ m. Software: NIST Mass spectral search program for the NIST / EPA / NIH mass spectral Library version 2.0d, 2005.

Results: The essential oil of wild ginger has a higher concentration of oil at 0.47% compared to *Zingiber officinale* at 0.19%. This difference is quite appropriate to microscopic structure of their rhizomes, *Zingiber sp.* has many eliminate cells more than *Zingiber officinale*. Besides of essential oils, alkaloids, tannins, organic acids and reduced substances in both of ginger studied, *Zingiber sp.* contains coumarinic compounds. The main component of essential oil were Camphene, Cineol, α -Citral, β -Citral, α -pinene, β -Myrcene, Linnalol, Terpinene-8-ol, α -Curcumene, Zingiberene, α -Farnesene, β -Sesquiphellandrene given both two gingers, the contents of camphene, Cineol, α -Citral, -Citral in *Zingiber sp.* are higher than in *Zingiber officinale* Rosce. Citronellal, β -Eudesmol, β -Bisabolene are only present in *Zingiber sp.* which content being more than 1%. Verbenone (0.30%), Thujopsene (0.33%) have not been identified before in other investigations of genus *Zingiber*. Other compounds which are supposed to be of importance for the characteristic pharmacology of ginger were all present.

Keywords: *Zingiber*, *Zingiberaceae*, essential oil, GC-MS

ĐẶT VẤN ĐỀ

Ở nước ta, Đông y gọi củ Gừng là sinh khương, là một vị thuốc quý được sử dụng trong dân gian từ xưa đến nay, dùng trong nhà bếp thì được coi là một thứ gia vị. Gừng rất dễ trồng, gia đình nào cũng sử dụng, có thể phòng và chữa các bệnh thông thường, đồng thời là nguyên liệu chủ yếu dùng trong công nghiệp chưng cất tinh dầu.

Qua các công trình nghiên cứu, Gừng thực sự có những tác dụng như: giảm bớt lượng cholesterol trong cơ thể, giảm bớt sự mệt mỏi và mọi sự quá tải của tim, giảm đau, kháng viêm, chống ho, chống say sóng và các chứng chóng mặt. Gừng khô có thể phòng và chữa khỏi chứng kiết lỵ, hen suyễn khi trời trở lạnh. Tinh dầu Gừng có tác dụng giảm đau, kháng viêm, chống co thắt, sát trùng và giải độc⁽⁴⁾ Theo quyết định của Bộ trưởng Bộ nông nghiệp và Phát triển

nông thôn. Gừng cũng là một loại thực vật quý hiếm cần được bảo vệ và phát triển ở Việt nam.

Với nhiều tác dụng quý của Gừng và vì có nhiều thực vật tên gọi là Gừng. Chúng tôi thực hiện đề tài: "So sánh thành phần tinh dầu của Gừng dại và Gừng trâu thuộc chi *Zingiber* họ Gừng (*Zingiberaceae*) bằng phương pháp GC-MS".

ĐỐI TƯỢNG - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Đối tượng nghiên cứu

Cây Gừng trâu và cây Gừng dại 6 tháng tuổi, thu hái tại Bình Phước vào tháng 4 năm 2009.

Trang thiết bị

Hệ thống GCHR - MS, GC 6890N, MS AUTOSPECPREMIER P700, Micromass. Cột sắc kí HP5MS 30 m x 250 μ m x 0,25 μ m. Phần mềm NIST Mass spectral search program for the

NIST/EPA/NIH mass spectral Library version 2.0d, 2005.

Phương pháp nghiên cứu

Khảo sát sơ bộ thành phần hóa thực vật thân rễ gừng

Tiến hành theo phương pháp phân tích sơ bộ thành phần hóa thực vật của trường Đại học Dược khoa Rumani kết hợp với giáo trình thực tập dược liệu của khoa Dược trường Đại học Y Dược thành phố Hồ Chí Minh.

Chiết xuất tinh dầu: Phương pháp cất lôi cuốn tinh dầu theo hơi nước.

Phân tích tinh dầu:

Phương pháp sắc kí khí ghép khối phổ.

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Thành phần hóa thực vật thân rễ gừng

Bảng 1: Kết quả sơ bộ thành phần hóa thực vật thân rễ của 2 cây gừng.

STT	Hợp chất	Tên phản ứng / Thuốc thử	Gừng trâu	Gừng dại
1	Tinh dầu	Bốc hơi đến cạn	+	+
2	Alkaloid	TT chung Alkaloid	+	+
3	Coumarin	Đóng mở vòng lacton	+	+
		TT diazo	-	+
		Phát quang trong kiềm	-	-
4	Antraglycosid	NaOH 10%	-	-
5	Flavonoid	Mg/ HCl đđ	-	-
6	Glycosid tim	TT vòng lacton	-	-
7	Tanin	dd FeCl ₃	+	+
		dd gelatin muối	+	+
8	Saponin	Bọt bền	-	-
9	Acid hữu cơ	Na ₂ CO ₃	+	+
10	Chất khử	Fehling	+	-

Ghi chú: (-) không có (+) có

Trong thân rễ gừng Trâu và gừng dại đều có tinh dầu, alkaloid, tanin, acid hữu cơ và chất khử. Nhưng trong thân rễ gừng dại có thêm coumarin.

Chiết xuất tinh dầu:

Thân rễ gừng tươi được cắt thành lát mỏng, xắt sợi nhỏ, chiết xuất tinh dầu theo phương pháp cất lôi cuốn theo hơi nước.

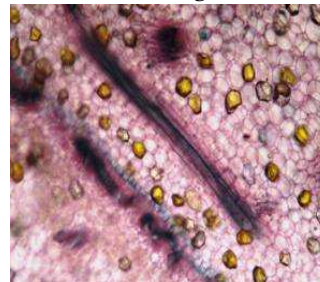
Bảng 2: Kết quả hiệu suất chiết tinh dầu gừng trâu và gừng dại

Loại gừng	Hiệu suất chiết xuất tinh dầu tính trên nguyên liệu tươi
Gừng trâu	0,19 %
Gừng dại	0,47 %

Tinh dầu gừng dại có hàm lượng tinh dầu cao hơn ($\alpha=0,05$): hiệu suất chiết tính trên củ tươi của gừng dại là 0,47%, gừng trâu là 0,19%. Điều này khá phù hợp khi so sánh đặc điểm vi phẫu, thì thân rễ gừng dại có nhiều tế bào tiết hơn thân rễ gừng trâu.



Hình 1: Tế bào tiết (màu vàng) ở thân rễ gừng trâu



Hình 2: Tế bào tiết (màu vàng) ở thân rễ gừng dại

Khảo sát thành phần tinh dầu bằng phương pháp GC - MS

Khảo sát các chương trình nhiệt khác nhau

Chuẩn bị mẫu: Tinh dầu được pha loãng 10 lần với dung môi n-hexan

Khai triển sắc kí:

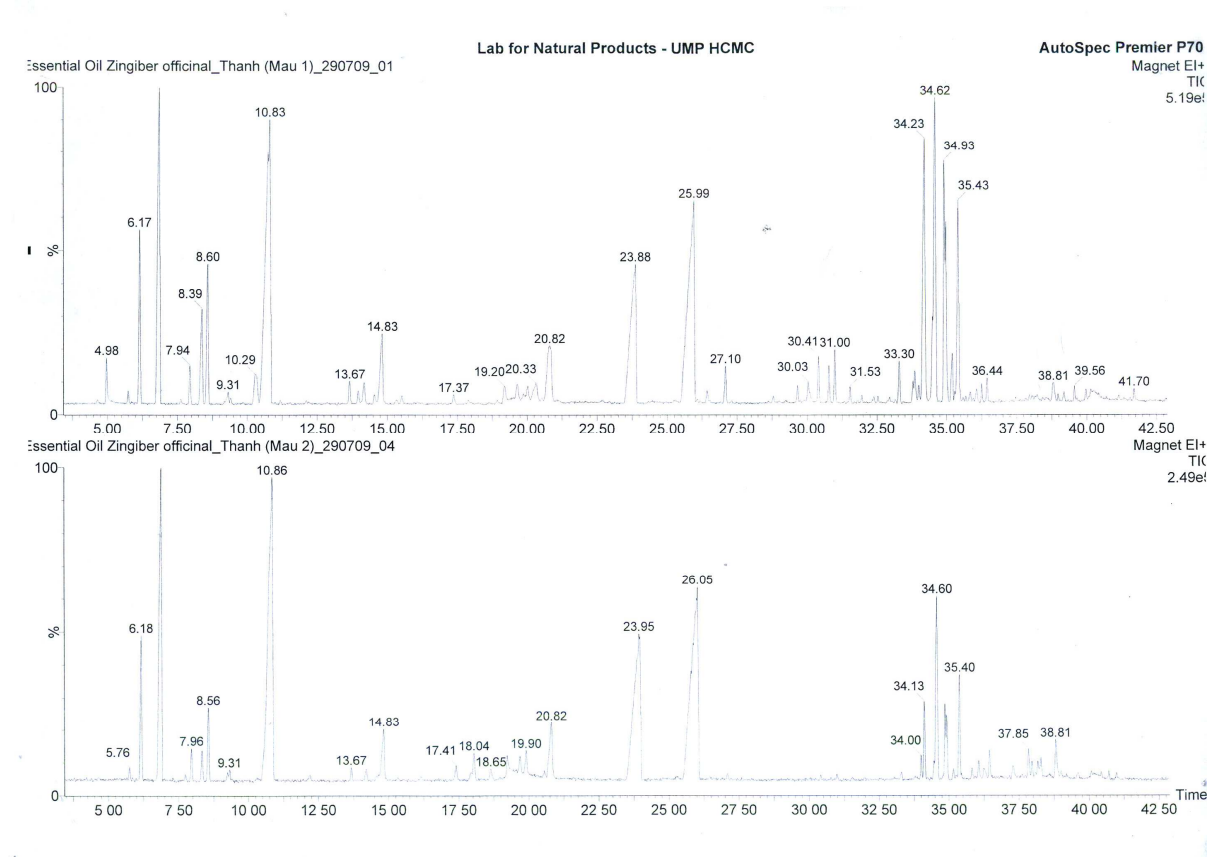
- Khí mang Helium, tốc độ dòng 0,8ml/phút, nhiệt độ buồng tiêm mẫu 300°C, thể tích tiêm mẫu 10%, chế độ tiêm mẫu chia dòng, tỷ lệ chia dòng 20, thời gian triển khai sắc kí : 60 phút.

- Khảo sát các chương trình nhiệt khác nhau để có được sắc kí đồ có nhiều đỉnh nhất và các

đỉnh tách nhau rõ và chương trình nhiệt được chọn là: Nhiệt độ ban đầu 60°C, tăng 2°C/phút

đến 100 °C, tăng 5 °C/phút đến 250°C, giữ trong 5 phút.

Kết quả



Hình 3: Sắc kí đồ triển khai sắc kí GC-MS tinh dầu gừng trâu (trên) và gừng dại (dưới)

Dựa vào sắc kí đồ nhận thấy thành phần trong tinh dầu gừng dại đặc biệt không có nhóm hợp chất có thời gian lưu khoảng 29-33 phút.

Bảng 3: Kết quả triển khai sắc kí GC-MS tinh dầu gừng trâu và gừng dại

STT	Nhóm hợp chất	% diện tích peak	
		Gừng trâu	Gừng dại
1	2-heptanol	0,06	-
2	Nonan	0,63	-
3	Tricyclen	0,16	0,23
4	α -pinen	2,78	2,98
5	Camphen	8,04	11,48
6	2-Ethenyltetrahydro-2,6,6-trimethyl-2H-pyran	0,10	-
7	β - Phellandren	-	0,12
8	β -Pinen	0,60	0,63
9	6-Methyl-5-hepten-2-on	2,09	0,70
10	β -Myrcen	2,58	1,62
11	α -Phellandren	0,46	0,49
12	Ocimen	0,03	-
13	Cymen	1,18	-

STT	Nhóm hợp chất	% diện tích peak	
		Gừng trâu	Gừng dại
44	δ -Elemen	0,11	0,16
45	Citronellol acetat	0,28	-
46	Longifolen	0,49	-
47	Copaen	0,69	0,08
48	Geraniol acetat	0,50	-
49	β -Elemen	0,79	-
50	Farnesyl aceton	0,11	-
51	τ -Elemen	0,12	-
52	β -Sinensal	0,09	-
53	α -Gurjunen	0,13	-
54	Caryophyllen	-	0,16
55	isoCaryophyllen	0,68	-
56	α -Selinen	0,78	-

STT	Nhóm hợp chất	% diện tích peak	
		Gừng trâu	Gừng đại
14	Cineol	15,94	20,63
15	2-Heptanol, acetat	0,07	-
16	τ -Terpinen	0,10	-
17	2-Octanal	-	0,21
18	Terpinolen	0,41	0,32
19	α -p-Dimethyl styren	0,24	-
20	2-Dodecanon	0,50	-
21	Verbenon	-	0,30
22	Perillen	0,21	-
23	Linalol	2,15	2,19
24	Borneol	0,08	-
25	2-Ethenyl-1,1-dimethyl-3-methylen-cyclohexan	0,14	-
26	Trans-2- pinanol	-	0,16
27	Camphor	0,23	0,45
28	9-Heptadecanon	0,12	-
29	Citronellal	-	1,02
30	Limonen oxid	-	0,40
31	β -Phellandren-8-ol	0,42	-
32	Borneol	-	0,74
33	Terpinen-4-ol	0,35	0,39
34	Ciscarveol	-	0,65
35	Crypton	0,45	-
36	p-Cymen-8-ol	0,74	-
37	Myrtenal	-	0,13
38	Terpinen-8-ol	2,75	2,40
39	β -Citral	8,77	14,43
40	Hexadecenoic acid	-	0,11
41	α -Citral	14,12	19,86
42	Borneol acetat	0,25	-
43	2-Undecanon	0,68	0,15

Trong thành phần 2 loại tinh dầu có 28 chất giống nhau. Các thành phần có tỷ lệ chiếm trên 1% ở Gừng trâu là 14/65 hợp chất (hàm lượng chiếm 84,61%), ở gừng đại là 14/50 hợp chất (hàm lượng chiếm 88,64%). Tinh dầu Gừng đại có 3 hợp chất chính Citronellal (hàm lượng

Bảng 4: Các hợp chất đều xuất hiện trong thành phần tinh dầu Gừng trâu và gừng đại với tỷ lệ lớn hơn 1%

STT	Nhóm hợp chất	% diện tích peak	
		Gừng trâu	Gừng đại
1	α -pinen	2,78	2,98
2	Camphen	8,04	11,48
3	β -Myrcen	2,58	1,62
4	Cineol	15,94	20,63

STT	Nhóm hợp chất	% diện tích peak	
		Gừng trâu	Gừng đại
57	Germacren D	-	0,39
58	α -Amorphen	0,17	-
59	α -Curcumen	6,56	1,54
60	Zingiberen	7,75	5,26
61	α -Farnesen	6,09	1,41
62	β -Bisabolen	-	1,00
63	β -Cadinen	0,78	0,16
64	β -Sesquiphellandren	3,81	2,12
65	β -Guaien	0,06	-
66	β -Lonon	0,16	0,19
67	Elemol	0,20	0,35
68	Thujopsen	-	0,33
69	τ -Gurjunen	0,24	-
70	Nerolidol	0,33	0,56
71	8-Cedren-13-ol	0,03	-
72	Eudesmol	0,48	-
73	α -Bosabolol	0,07	0,37
74	α -Cedren	0,16	0,51
75	Valencen	-	0,22
76	Leden oxid	-	0,82
77	β -Eudesmol	-	0,98
78	Cubenol	-	0,09
79	Nerolidyl acetat	-	0,15
80	4-(1,5-Dimethyl-hex-4-enyl)cyclohex-2-enon	0,23	-
81	Farnesol	0,15	-
82	Nuciferol	-	0,08
83	Farnesal	-	0,12
84	Sesquirosefuran	0,03	
85	α -Bergamoten		0,16
86	Caryophyllen oxid	0,06	

1,02%), β -Eudesmol (hàm lượng 0,98%) và β -Bisabolen (hàm lượng 1%) không có trong tinh dầu Gừng trâu. Verbenon (hàm lượng 0,30%), Thujopsen (hàm lượng 0,33%) là hợp chất chưa thấy được báo cáo trong các nghiên cứu các cây thuộc chi *zingiber* trước đây.

STT	Nhóm hợp chất	% diện tích peak	
		Gừng trâu	Gừng đại
7	β -Citral	8,77	14,43
8	α -Citral	14,12	19,86
9	α -Curcumen	6,56	1,54
10	Zingiberen	7,75	5,26

STT	Nhóm hợp chất	% diện tích peak	
		Gừng trâu	Gừng đại
5	Linalol	2,15	2,19
6	Terpinen-8-ol	2,75	2,40

Các hợp chất trên đều có hoạt tính sinh học cao như camphen có hoạt tính chống oxy hóa, cineol, citral, β -Myrcen, Linalol, Citronellal, có tính kháng khuẩn, α -pinen, α -Curcumen, Zingiberen, β -Sesquiphellandren có tính kháng virus, kháng ung thư... (6)

Trong thành phần tinh dầu Gừng đại có các hợp chất như β -Eudesmol, β -Bisabolen là những chất có hoạt tính kháng virus, kháng ung thư, điều này mở ra một hướng mới cho việc tiếp tục nghiên cứu sâu hơn về Gừng đại và ứng dụng của nó trong việc làm thuốc chữa bệnh mà trong tinh dầu Gừng trâu không có.

KẾT LUẬN

Về mặt thành phần hóa thực vật, trong thân rễ Gừng trâu và thân rễ Gừng đại có thành phần tương tự nhau: tinh dầu, alkaloid, tanin, acid hữu cơ và chất khử, tuy nhiên trong thân rễ Gừng đại có thêm coumarin.

Về thành phần hóa học của tinh dầu: Tinh dầu trong thân rễ Gừng đại có hàm lượng cao hơn trong thân rễ Gừng trâu. Hàm lượng các hợp chất chính trong tinh dầu Gừng đại là Camphen, Cineol, α -Citral, β -Citral cao hơn so với tinh dầu Gừng trâu; các hợp chất chính khác như α -pinen, β -Myrcen, Linalol, Terpinen-8-ol, α -Curcumen, Zingiberen, α -Farnesen, β -Sesquiphellandren có hàm lượng tương tự. Tinh dầu gừng đại có 3 hợp chất chính Citronellal (hàm lượng 1,02%), β -Eudesmol (hàm lượng 0,98%) và β -Bisabolen (hàm lượng 1%) không có trong tinh dầu Gừng trâu. Verbenon (hàm lượng 0,30%), Thujopsen (hàm lượng 0,33%) là hợp chất chưa thấy được báo cáo trong các nghiên cứu các cây thuộc chi *zingiber* trước đây.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Badreldin H. A. , Blunden G., Tanira Musbah O., Abderrahim Nemmar, (2008), Some phytochemical, pharmacological and toxicological properties of ginger

STT	Nhóm hợp chất	% diện tích peak	
		Gừng trâu	Gừng đại
11	α -Farnesen	6,09	1,41
12	β -Sesquiphellandren	3,81	2,12

(*Zingiber officinale* Roscoe): A review of recent research, Food and Chemical Toxicology, 46, pp. 409–420

2. Bộ Y Tế, (2008), *Dược điển Việt Nam III*, NXB Y học, trang 368.
3. Duke J. A., Bogenschutz-Godwin J. M., JuduCellier, Duke P. A. K., (2003), CRC handbook of Medicinal Spices, pp. Z, CRC Press.
4. Đỗ Tất Lợi, *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*, NXB Y Học, 1999 trang 366, 211, 368
5. Ravindran P. N. and Nirmal B. K., (2005), Ginger - The Genus *Zingiber*, Medicinal and Aromatic Plants – Industrial Profiles, p. 87-181, Volum 41, CRC Press



