

BƯỚC ĐẦU NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CỦA CÂY BỒ KHAI (ERYTHROPALUM SCANDENS BLUME)

ThS. Hứa Văn Thao, ThS. Lê Thị Hương,
CN. Phạm Hồng Lân (Trường ĐHSP-ĐHTN),
TS. Phạm Văn Thịnh (Đại học Thái Nguyên)

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây xu hướng tìm kiếm các loại thuốc chữa bệnh có nguồn gốc từ thực vật đang được chú ý và phát triển. Cây Bồ khai (tên khoa học là *Erythralum scandens blume* thuộc họ Dương đầu - Olacaceae). Nó thường mọc ở ven suối, ven rừng và có ở khắp Việt Nam, nhiều nhất ở vùng núi phía Bắc như: Tam Đảo (Vĩnh Phúc), Võ Nhai (Thái Nguyên), Chợ Rã (Bắc Kạn) và đến nay cây Bồ khai còn được trồng ở các thị xã, thành phố làm nguồn cung cấp rau xanh đặc sản trong nhà hàng và ở các gia đình.

Đặc biệt một số dân tộc ít người đã dùng làm thuốc bổ, thuốc lợi tiểu, rễ Bồ khai tía còn được dùng trong một số bài thuốc nam [1]. Nhưng cho đến nay gần như chưa có một công trình khoa học nào nghiên cứu về nó. Chính vì vậy mà chúng tôi chọn đề tài: "*Bước đầu nghiên cứu thành phần hoá học của cây Bồ khai*" nhằm góp một phần nhỏ vào việc tìm kiếm các hoạt chất có giá trị làm thuốc.

Trong bài này chúng tôi chỉ đề cập đến những kết quả bước đầu về phân tích định tính các nhóm chất thiên nhiên và hàm lượng xyanua và nghiên cứu một số thành phần hoá học có trong phần ngọn (phần làm rau) và phần rễ cây Bồ khai.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu.

Mẫu nghiên cứu là phần ngọn non thu hoạch vào các tháng 6,7,8 năm 1999 tại Võ Nhai (Thái Nguyên) và phần rễ được lấy vào tháng 8 - 2000 tại Chợ Rã (Bắc Kạn).

Phản ứng định tính xác định một số nhóm chất hữu cơ như: saponin, flavonoit, ankaloit, cumarin, glycozit trợ tim, đường, chất béo ... có trong cây Bồ khai được tiến hành theo phương pháp của Lazurepxki và các cộng sự [6].

Để xác định định tính và định lượng xyanua chúng tôi sử dụng phương pháp của Ermacop và các cộng sự của ông [7]

Để xác định loại saponin có trong cây chúng tôi sử dụng phương pháp của Lazurepxki và cộng sự [6] - Phương pháp chiết cồn sau đó tiến hành các phản ứng định tính [2,6].

Để xác định loại flavonoit có trong cây chúng tôi sử dụng phương pháp chiết cồn sau đó tiến hành các phản ứng định tính [2,6], sắc ký bản mỏng và sắc ký cột sử dụng chất hấp phụ là silicagen G.

Khối phổ đo trên máy HP-MS 5989 tại Viện Hoá học, Phổ IR đo trên máy PTIR-8101 viên nén KBr và phổ UV đo trên máy UV-1601 của Nhật Bản. Điểm chảy xác định trên kính hiển vi Biotius và Electrothermal-9100 A (tại Viện khoa học hình sự)

Các hệ dung môi dùng cho sắc ký gồm:

Hệ I: n-BuOH- AcOH- H₂O (4:1:5);

Hệ II: n-BuOH- HCOOH- H₂O (75:15:10)

Hệ III: CHCl₃ - AcOH (9:1);

Hệ IV: toluen -etylaxetat- axit fomic (5:4:1)

3. Kết quả và thảo luận.

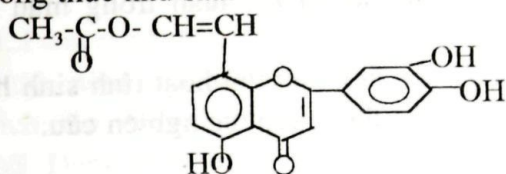
3.1. Phân tích định tính các nhóm chất hữu cơ trong phần ngọn và phần rễ cây Bồ khai.

Nguyên liệu	% nước ở mẫu tươi	% xyanua tổng số	flavonoit	saponin	cumarin	lipit	đường
Ngọn non	83,82	0,0058	có	có	có	có	có
Rễ	65,59	0,0063	có	có	có	có	có

Qua bảng trên có thể nhận thấy kết quả phân tích định tính và định lượng các nhóm chất hữu cơ cơ bản trong phần ngọn non cũng như trong rễ cây Bồ khai có mặt khá nhiều các nhóm hợp chất thiên nhiên : flavonoit, cumarin, saponin, dầu béo, đường ..., các loại chất này có hoạt tính sinh học cao. Theo chúng tôi đây có thể là các chất có tác dụng làm thuốc (vấn đề này cần được nghiên cứu thêm).

3.2. Định tính flavonoit trong ngọn non.

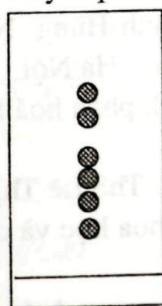
Phân tích các hợp chất flavonoit trong ngọn non ăn được của cây Bồ khai thấy có 6 vết chất cho phản ứng màu đặc trưng cho flavonoit [3] , tách cột silicagen G đã thu được 4 chất riêng biệt ký hiệu là F1, F2, F3, F4. Xác định bằng các phương pháp phổ dự đoán chất F4 là một dẫn xuất của flavon tồn tại dạng este với công thức $C_{19}H_{14}O_7$. Công trình nghiên cứu này đã được công bố trên tạp chí khoa học và công nghệ của Đại học Thái Nguyên [5]. Công thức như sau:



3.3. Định tính flavonoit trong mẫu rễ.

Tiến hành định tính flavonoit từ dịch chiết ra khi ngâm mẫu nguyên liệu trong C_2H_5OH 90% theo tài liệu [2,4] thấy trong mẫu rễ chứa tương đối nhiều loại flavonoit. Tiến hành định tính trên sắc ký lớp mỏng trong 2 hệ dung môi: Toluen - etyl axetat - axit fomic (5:4:1) và dung môi Clorofom - axit axetic (9:1), hiện màu bằng dung dịch $FeCl_3$ 1% + $K_3[Fe(CN)_6]$ 1% trong nước. Kết quả thu được 6 vết chất tương tự như ở phần ngọn. Vậy trong rễ và ngọn thành phần flavonoit là tương tự nhau.

Hình 1: Sắc đồ sắc ký lớp mỏng định tính flavonoit.



Ghi chú:

- Rf (1) = 0,878
- Rf(2) = 0,817
- Rf(3) = 0,583
- Rf(4) = 0,512
- Rf(5) = 0,427
- Rf(6) = 0,218

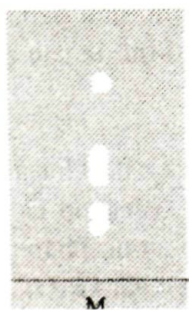
3.4. Xác định định tính và định lượng xyanua trong rễ cây Bồ khai. Định tính xyanua được tiến hành theo tài liệu [7] kết quả giấy tẩm natri picrat chuyển từ màu vàng sang da cam sẫm. Điều ấy chứng tỏ trong rễ cây Bồ khai cũng có loại hợp chất có chứa nhóm xyanua.

Tiến hành xác định định lượng xyanua trên mẫu tươi, kết quả thu được qua các thí nghiệm là 0,0063 % HCN tức là 6,3 mg trong 100 g mẫu nguyên liệu.

Kết quả này đem so với kết quả ở tài liệu [4] về hàm lượng xyanua thì thấy trong rễ cây hàm lượng này lớn hơn ở thân cây non, nhưng nhỏ hơn nhiều lần so với lượng xyanua trong măng tươi. Do vậy với tác dụng để làm thuốc chữa bệnh và làm thuốc bổ thì hàm lượng xyanua ở trong rễ cây có thể sử dụng được và không có khả năng gây độc.

3.5. Định tính saponin trong mẫu rễ: Chiết tách riêng saponin và thực hiện các phản ứng định tính theo tài liệu [2,6] thấy trong rễ cây Bồ khai có chứa loại saponin steroid và không có chứa dây nối đôi.

Chúng tôi tiến hành định tính bằng sắc ký giấy trong hệ dung môi: n - Butanol - axit axetic - nước (4:1: 5). Kết quả sắc ký qua sắc đồ hình 2. Định tính xác định saponin bằng sắc ký bản mỏng silicagen G trong hệ dung môi: n - Butanol - axit axetic - nước (4: 1: 1). Kết quả sắc ký qua sắc đồ hình 3.



Hình 2.

Ghi chú:

M: mẫu nghiên cứu

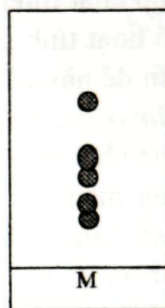
Rf(1) = 0,559

Rf(2) = 0,279

Rf(3) = 0,220

Rf(4) = 0,132

Rf(5) = 0,103



Hình 3.

Ghi chú:

Rf(1) = 0,609

Rf(2) = 0,354

Rf(3) = 0,323

Rf(4) = 0,215

Rf(5) = 0,169

Từ các kết quả trên ta có thể sơ bộ kết luận trong mẫu rễ có thể có 5 chất saponin

Việc tách và xác định cấu tạo cũng như thử hoạt tính sinh học các hợp chất loại saponin và các flavonoid chúng tôi còn đang tiếp tục nghiên cứu.

SUMMARY

This article has done the first research into some natural organic compounds group. Paper chromatography and thin layer chromatography of flavonoids and saponins in the plant "Bo khai" (*Erythralium scandens blume*) in the mountainous areas.

4. Tài liệu tham khảo.

1. Nguyễn Tiến Bàn - Một số rau dại ăn được ở Việt Nam NXB QĐND 1998
2. GS. Nguyễn Viết Đàn- Dược sỹ Nguyễn Việt Tự - Phương pháp nghiên cứu hoá học cây thuốc. NXB Y dược TP HCM 1985.
3. Trần Văn Hiền, Mai Văn Điển, Phạm Mạnh Hùng, Ngô Văn Thông. Hoạt tính sinh học của một số flavonoid chiết từ cây thuốc nam. Hà Nội.
4. Lê Thị Hương - Bước đầu nghiên cứu thành phần hoá học của cây Bồ khai. Luận văn Thạc sỹ năm 2000.
5. TS. Phạm Văn Thịnh, ThS. Hứa Văn Thao, ThS. Lê Thị Hương. Bước đầu nghiên cứu thành phần hoá học cây rau Bồ khai. Tạp chí Khoa học và công nghệ ĐHTN số 4(16) năm 2000.
6. Лазурьевский Г.В, Тарентьева П.В, Шамшуриной А.А. Практические работы по химии природных соединений. Изд Высшая школа. Москва 1966.
7. Ермаков А.И, Арасимович В.В. Методы Биохимического исследования растений. Государств издательство сельско-хозяйственной литературы 1952, с.256, 308, 399, 401.

LY TRÍCH CYNARIN TRONG LÁ CÂY ARTISÔ *CYNARA SCOLYMUS*

Nguyễn Thị Kim Hanh, Trần Nguyên Khánh, Tân Hoàng, Trần Kim Qui
Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, Đại Học Quốc Gia TP.HCM

Abstract : *It has been known for some time that the artichoke Cynara Scolymus contains an active principle which stimulate biliary secretion and cholesteroline metabolism. That active principle was extracted by L.Pannizi and named cynarin. This present paper describes the isolation of cynarin from artichoke by simple process and structure determination by spectrometric method.*

Cây artisô, có tên khoa học là *Cynara Scolymus L.*, là loại cây có nguồn gốc ở Địa Trung Hải, được người Pháp đem vào Việt Nam từ thế kỷ 19. Cây artichoke được trồng ở những nơi khí hậu mát mẻ, ôn hòa như Đà Lạt, Tam Đảo.... Lá artisô được dùng rộng rãi trong dân gian để trị các bệnh về gan, có tác dụng nhuận mật và giảm cholesterol trong máu. Ngoài ra, artisô còn được dùng để trị bệnh vàng da, chống xơ vữa động mạch...(1)

Trước đây L.Panizzi và các cộng sự đã cô lập hoạt chất của cây artisô bằng cách trích lá cây với nước nóng, rồi cho trầm hiện dung dịch trích với $Pb(CH_3COO)_2$. Trầm hiện này được trích tiếp với acetic acid loãng và dung dịch trích được khử Pb với hỗn hợp H_2SO_4 và H_2S . Dung dịch trích acetic acid được cô đặc và làm lạnh để sản phẩm trầm hiện. Hiệu suất thu được là 0,1-0,2 ppm tính theo lá khô (2).

Các tác giả này đã xác định bằng phương pháp hóa học cấu trúc của nó là 1,3-dicafeoilquinic acid và đặt tên là cynarin (2).

Trong quá trình trích này các tác giả đã dùng $Pb(CH_3COO)_2$ là một chất độc và các dung môi acid có khả năng phân hủy các hoạt chất nên hiệu suất rất thấp.

Hiện nay trong nước ta có nhiều cơ sở sử dụng cây artisô để chế biến làm thuốc nhưng chủ yếu dùng dưới dạng cao thô của dịch trích toàn phần nên kém tác dụng và khó bảo quản (3).

Để góp phần làm tăng hiệu quả cây thuốc Việt Nam, trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu một phương pháp trích cynarin đạt hiệu quả cao hơn và xác định lại cấu trúc cynarin bằng phương pháp quang phổ hiện đại có độ tin cậy cao hơn phương pháp hóa học.

Ly trích cynarin

Dựa vào tính chất của cynarin chúng tôi áp dụng phương pháp sau đây để trích cynarin từ lá cây artisô.

1kg lá cây artisô khô được trích nóng với 4l nước trong 3 giờ. Lọc lấy nước, cô cạn dưới áp suất kém thu được cao artisô. Hòa tan cao này trong 200cc dung dịch NaOH 20%. Lọc bỏ cặn, acid hóa nước cái với HCl 10% đến pH=2. Trích cynarin tạo thành với 100ml etil acetat. Đuổi dung môi kết tinh lại cynarin với dung dịch acetic acid loãng, thu được 0,35g cynarin tinh khiết. Hiệu suất đạt 0,035%.

Cynarin thu được có dạng tinh thể màu vàng nhạt, vị ngọt, Đđ: 227°C (acetic acid).

Độ quay cực : $[\alpha]_D^{25} -59^\circ$ (c=2 trong CH₃OH).

Định tính

Cynarin cho màu đỏ với dung dịch natri nitrat, natri molybdat, cho màu xanh với dung dịch sắt III clorur.

Cynarin cho kết tủa vàng với dung dịch chì acetat.

Sắc ký bản mỏng trên silicagel dung dịch cynarin trong HCl 0,1N, hệ dung ly iso BuOH-AcOH-H₂O (10:10:10). Với thuốc hiện màu FeCl₃ 1% cynarin hiện ra một vết tròn màu xanh đậm R_f=0,68.

Xác định cấu trúc cynarin

Phổ UV : λ_{CD} (CH₃OH) : 326 nm ($A^{1\%}_1 = 615$)

IR : ν_{cm-1} (KBr) : 3527,2 (ν_{OH}), 1644,5 ($\nu_{C=O}$), 1219,2 (ν_{C-OH}), 975,0; 817,3; 577,0 (δ_{CH} thơm).

¹H-NMR :

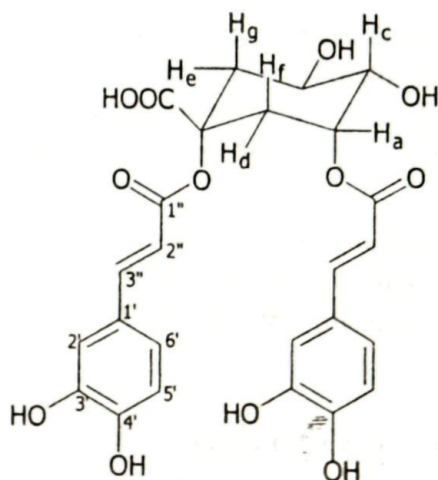
Khung acid quinic : δ_{ppm} : 1,9 (1H, H_g); 1,96 (1H, H_f); 2,09 (1H, H_e); 2,10 (1H, H_d); 3,48 (1H, H_c); 4,07 (1H, H_b); 4,15 (1H, H_a).

Nhóm caffeoyl : δ_{ppm} : 6,25 (1H, H-2''); 6,82 (1H, H-5'); 6,98 (1H, H-6'); 7,08 (1H, H-2'); 7,58 (1H, H-3')

¹³C-NMR :

Khung acid quinic : δ_{ppm} : 39,35 (C-2); 42,34 (C-6); 67,99 (C-5); 71,91 (C-3); 76,84 (C-1); 77,03 (C-4); 177,58 (-COOH).

Nhóm caffeoyl : δ_{ppm} : 115,16 (C-2'); 115,46 (C-5'); 116,49 (C-2''); 122,65 (C-6'); 127,77 (C-1'); 146,69 (C-4'); 147,05 (C-3''); 149,36 (C-3'); 171,04 (-COO-).



Cynarin

Các kết quả này cũng phù hợp với kết quả do I.Horman công bố trong tạp chí Nông Hóa Thực Phẩm, Hội Hóa Học Mỹ (4).

Tài liệu tham khảo

1. Scemama, M., Garde, *Plant.Med.Phytother*, 5(1), 39-44 (1971).
2. Luigi Parizi and Maria Luisa Scarpatti, *Nature*, 174, 1062 (1954).
3. Dược sĩ Diệm Hương, *Atisô cây thuốc quý cần được bào chế đúng cách*. Tạp chí thuốc và sức khỏe, 130, ngày 15-12-1998).
4. Ian Horman, Raphael Badoud and Willi Ammann, *J.Agric.Food.Chem.*, 32, 538-540 (1984).