NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH TÁCH CHIẾT TINH DẦU BƯỞI TRỒNG TẠI HUYỆN ĐOAN HÙNG TỈNH PHÚ THỌ

Đến tòa soạn 10-10-2019

Hoàng Thị Kim Vân, Vũ Đình Ngọ, Lê Thị Minh Hằng, Đặng Ngọc Định, Nguyễn Thị Minh Hải
Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì
Đinh Thị Thu Thủy
Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Hàn lâm KH và CN Việt Nam

SUMMARY

STUDY THE PROCESS OF EXTRACTING ESSENTIAL CITRUS MAXIMA OILS GROW IN DOAN HUNG - PHU THO

Citrus maxima collected in district doan hung at Phu Tho province was examined the chemical composition by GC/MS method. The results showed that 29 compounds were determined in Limonene 65,09 % ; Myrcene 18,2% respectively. Study the process of extracting essential oils Citrus maxima.
***Keywords**: grapefruit oil, steam distillation.*

1. MỞ ĐẦU

Bưởi (danh pháp hai phần: *Citrus maxima* (Merr., *Burm. f.), hay Citrus grandis* L., *là* một loại quả thuộc chi Cam chanh, thường có màu xanh lục nhạt cho tới vàng khi chín, có múi dày, tép xốp, có vị ngọt hoặc chua ngọt tùy loại. Bưởi có nhiều kích thước tùy giống, chẳng hạn bưởi Đoan Hùng chỉ có đường kính độ 15 cm, trong khi bưởi Năm Roi, bưởi Tân triều da xanh (Bến Tre), bưởi (Biên Hòa) và các loại bưởi khác thường gặp ở Việt Nam hoặc Thái Lan có đường kính khoảng 18 – 20 cm [1].

Vỏ ngoài của Bưởi chứa nhiều tinh dầu như một số loại trái cây Citrus khác thuộc họ Cam quít (Rutaceae) gồm d-limonen, a-pinen, linalool, geraniol, citral.. Ngoài ra, vỏ Bưởi còn chứa nhiều flavonoid như naringosid, hesperidin, diosmin, diosmetin, hesperitin... có tác dụng bảo vệ thành mao mạch, giảm tính thấm, giúp cho mao mạch đàn hồi và bền vững hơn; Từ đó giúp ngăn ngừa những tai biến do vỡ các mao mạch. Tinh dầu Bưởi có trong dầu massage giúp tan mỡ, cân bằng các yếu tố dinh dưỡng cho da, chống lại sự lão hóa.

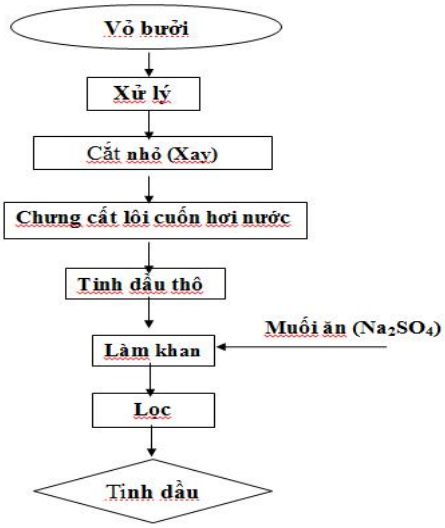
Hiện này trên địa bàn Phú Thọ bưởi Đoan Hùng là một trong các cây Nông nghiệp chủ lực mạng lại lợi ích kinh tế lớn do chất lượng của quả bưởi Đoan Hùng đã có thương hiệu trên thị trường. Bên cạnh đó vỏ bưởi Đoan Hùng chưa được nghiên cứu về thành phần hóa học và hoạt tình sinh học của tinh dầu. Chính vì vậy chúng tôi nghiên cứu quy trình tách chiết tinh dầu bưởi trồng tại tỉnh Phú Thọ và xác định thành phần hóa học.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu vỏ bưởi được thua mua về phải được làm sạch và cắt nhỏ.

2.2. Phương pháp



Hình 1. Sơ đồ quy trình tách chiết tinh dầu bưởi

2.2.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ nước/nguyên liệu

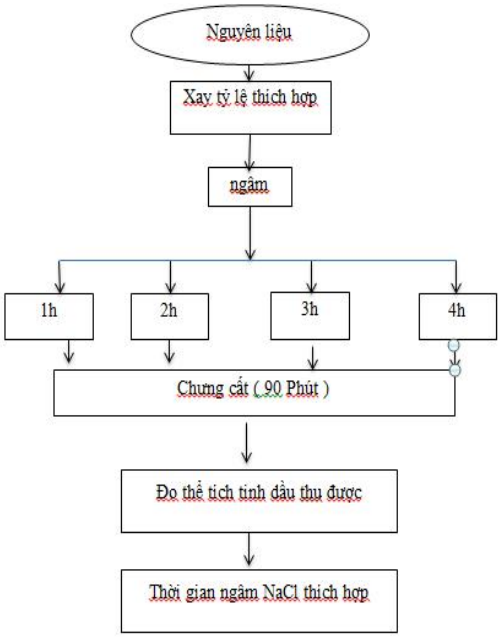
Để xác định tỷ lệ nước/nguyên liệu thích hợp, chúng tôi tiến hành lô thí nghiệm sau:

Lấy 1000g nguyên liệu cho vào máy xay điện, thêm vào đó một lượng nước cất trong đó tỷ lệ nước /nguyên liệu (ml/g) thay đổi lần lượt là: 1,5/1; 2,0/1; 2,5/1; 3/1; đồng thời bổ sung thêm muối NaCl sao cho đạt 5% (w/v). Xay trong 2 phút. Chuyển toàn bộ nguyên liệu đã xay vào bình cầu của hệ thống chưng cất và ngâm trong 120 phút. Chưng hỗn hợp trong 90 phút dưới áp suất khí quyển. Đọc thể tích tinh dầu tách ra trên ống ngưng tụ (có khắc vạch thể tích) và so sánh. Từ đó, chọn tỷ lệ nước/nguyên liệu thích hợp

2.2.2. Ảnh hưởng của NaCl trong dung dịch

Lấy 1000g nguyên liệu cho vào máy xay điện, thêm vào đó một lượng nước cất với tỷ lệ nước/nguyên liệu thích hợp. Thêm NaCl vào hỗn hợp, trong đó nồng độ NaCl thay đổi lần lượt là: 0%, 5%, 10%, 15%, 20% (w/v). Xay trong 2 phút. Chuyển toàn bộ nguyên liệu đã xay vào bình cầu của hệ thống chưng cất và ngâm trong 120 phút. Chưng hỗn hợp trong 90 phút dưới áp suất khí quyển. Đọc thể tích tinh dầu tách ra trên ống ngưng tụ và so sánh. Từ đó, chọn nồng độ NaCl thích hợp

2.2.3. Ảnh hưởng của thời gian ngâm muối NaCl



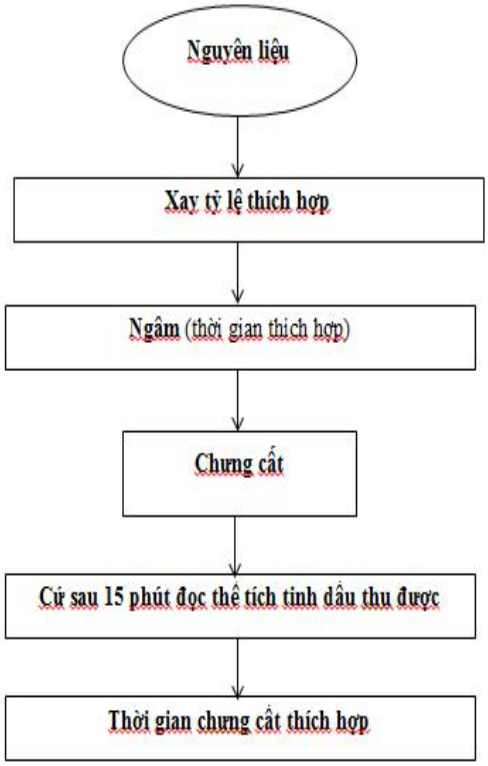
Hình 2. Sơ đồ bố trí thí nghiệm xác định thời gian ngâm muối NaCl thích hợp

Để chọn thời gian ngâm muối thích hợp, chúng tôi tiến hành lô thí nghiệm như sau:

Lấy 1000g nguyên liệu cho vào máy xay điện, thêm vào đó một lượng nước cất và NaCl với tỷ lệ nước/nguyên liệu và nồng độ NaCl thích hợp đã chọn. Xay trong 2 phút. Chuyển toàn bộ nguyên liệu đã xay vào bình cầu của hệ thống chưng cất. Thay đổi thời gian ngâm nguyên liệu lần lượt là: 1; 2; 3; 4 (giờ). Sau đó, chưng cất hỗn hợp trong 90 phút dưới áp suất khí quyển. Đọc thể tích tinh dầu tách ra trên ống ngưng tụ và so sánh. Từ đó, chọn thời gian ngâm muối thích hợp.

2.2.4. Ảnh hưởng của thời gian chưng cất

Cho mẫu vào bình cầu trong đó cố định các thông số đã chọn ở trên và tiến hành chưng cất. Cứ sau 15 phút ghi kết quả thể tích tinh dầu thu được cho đến khi thấy thể tích tinh dầu không tăng được nữa thì ngừng (Thời gian chưng cất được tính từ lúc hơi nước và tinh dầu ngưng tụ giọt đầu tiên trong ống ngưng tụ). Đánh giá kết quả dựa vào thể tích tinh dầu thu được.



Hình 3. Sơ đồ bố trí thí nghiệm xác định thời gian chưng cất thích hợp

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ nước/nguyên liệu

Khi gia nhiệt hỗn hợp nguyên liệu và nước thì nước sẽ thẩm thấu qua màng tế bào, thâm nhập vào bên trong các tế bào tiết tinh dầu làm chúng trương phồng lên rồi bị phá vỡ. Các cấu tử trong hỗn hợp tinh dầu có trong tế bào tiết sẽ được khuếch tán ra ngoài rồi bị lôi cuốn theo hơi nước. Nếu sử dụng tỷ lệ nước/nguyên liệu thấp thì lượng nước ngấm vào tế bào không đủ để hòa tan các chất keo của màng tế bào, do đó làm giảm tốc độ thẩm thấu của hơi nước vào bên trong tế bào và tốc độ khuếch tán tinh dầu ra ngoài.

Hơn nữa, tỷ lệ nước/nguyên liệu quá thấp sẽ không tạo ra sự trương nở và áp lực cần thiết để phá vỡ hoàn toàn các túi tinh dầu cũng như không tạo đủ lượng hơi nước cần thiết để lôi cuốn tinh dầu ra khỏi hỗn hợp.

Bảng 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ nước/ nguyên liệu.

TT	1	2	3	4
Khối lượng nước (g)	1500	2000	2500	3000
Khối lượng nguyên liệu (g)	1000	1000	1000	1000
Thời gian chưng cất (h)	3	3	3	3
Lượng tinh dầu (ml)	0,4	0,45	0,54	0,5

Khi tăng tỷ lệ nước/nguyên liệu từ 1,5/1 đến 2,5/1 (v/w) thì lượng tinh dầu tách chiết được cũng tăng theo. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng tỷ lệ này lên thì lượng tinh dầu thu được lại giảm đi. Điều này có thể được giải thích như sau: Do vậy trong trường hợp này, lượng tinh dầu chưng cất được sẽ ít. Tuy nhiên, nếu tỷ lệ nước quá nhiều (> 2,5/1 v/w) thì những cấu tử tinh dầu có tính phân cực khá cao sẽ tan nhiều vào nước, do vậy lượng tinh dầu thu được trong ống ngưng tụ cũng sẽ giảm đi.

Như vậy, tỷ lệ nước/nguyên liệu thích hợp là 2,5/1 (v/w).

3.2. Ảnh hưởng nồng độ % của muối.

So với mẫu không ngâm NaCl, tất cả các mẫu được ngâm muối trước khi chưng cất (nồng độ NaCl thay đổi từ 5÷15% w/v) đều cho lượng tinh dầu thu hồi cao hơn đáng kể. Như vậy, rõ ràng việc thêm muối ăn vào dịch ngâm có tác dụng làm tăng hiệu suất thu hồi tinh dầu.

Bảng 2 . Hiệu suất tinh dầu thu được

Mẻ	1	2	3	4
Lượng nguyên liệu (g)	1000	1000	1000	1000
Nồng độ muối (%)	0	5	10	15
Tinh dầu thu được (ml)	0.45	0.52	0.7	0.7
Hiệu suất (%)	0.041	0.048	0.0646	0.0646

Nhận xét: Từ kết quả thí nghiệm được trình bày ở Bảng 2 có thể nhận thấy rằng: thể tích tinh dầu thu được phụ thuộc vào nồng độ NaCl trong dịch ngâm nguyên liệu trước tiến hành chưng cất. Một điều đáng lưu ý nữa là việc tăng hiệu suất tách tinh dầu không đồng biến với nồng độ NaCl. Khi tăng nồng độ muối từ 0% - 10% (w/v) thì lượng tinh dầu chưng cất tăng theo. Nhưng nếu nồng độ NaCl vượt quá 10% thì lượng tinh dầu thu được lại giảm đi.

Tất cả những điều trên có thể được lý giải như sau:

- Lượng NaCl thêm vào dịch ngâm nguyên liệu không chỉ có tác dụng giúp tăng khả năng thẩm thấu của nước bên trong tế bào ra ngoài (kéo theo các cấu tử tinh dầu) mà còn làm tăng độ phân cực của dung dịch và giảm tương tác giữa các cấu tử tinh dầu (kém phân cực) với nước. Nhờ đó, tinh dầu dễ dàng bay hơi hơn trong quá trình chưng cất.
- Tuy nhiên, nếu ngâm nguyên liệu ở nồng độ NaCl quá cao (>15% w/v) thì màng tế bào của nguyên liệu sẽ bị co rút lại làm giảm kích thước các lỗ xốp trên màng tế bào (hiện tượng co nguyên sinh), do đó quá trình khuếch tán các phân tử tinh dầu ra khỏi tế bào sẽ trở nên khó khăn hơn, từ đó làm giảm hiệu suất thu hồi tinh dầu. Như vậy, nồng độ NaCl trong dịch ngâm được cố định là 10% (w/v).

3.3. Ảnh hưởng của thời gian ngâm muối NaCl

Bảng 3. Hiệu suất tinh dầu thu được

Mẻ	1	2	3	4
Lượng nguyên liệu (g)	1000	1000	1000	1000
Thời gian ngâm NaCl (h)	1	2	3	4
Tinh dầu thu được (ml)	0.5	0.65	0.82	0.82
Hiệu suất (%)	0.04615	0.06	0.0757	0.0757

Thời gian ngâm muối trước khi chưng cất cũng là một trong các yếu tố ảnh hưởng đến lượng tinh dầu thu được. Thực vậy, từ kết quả trình bày ở bảng 3.3 ta thấy: Khi tăng thời gian ngâm muối từ 1h-3h thì lượng tinh dầu chưng cất tăng dần, nhưng nếu tiếp tục tăng thời gian ngâm lên tới 4h thì lượng tinh dầu thu được lại giảm đi. Điều này cho thấy nếu ngâm ở thời gian quá ngắn thì tác dụng của muối đến dung dịch chưa nhiều, do vậy lượng tinh dầu thu được vẫn còn ít, nhưng nếu kéo dài thời gian ngâm muối lên tới 4h thì một số cấu tử tinh dầu (chứa các nối đôi kém bền) có thể bị phân hủy bởi ánh sáng ở nhiệt độ phòng thành các phân tử dễ bay hơi và thất thoát ra môi trường trong quá trình chưng cất, từ đó làm giảm lượng tinh dầu chưng cất. Do đó, tôi chọn thời gian ngâm muối là 3h để thực hiện bước khảo sát tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng thời gian chiết tách đến lượng tinh dầu thu được

Bảng 4. Ảnh hưởng của thời gian chưng cất tới lượng tinh dầu bưởi

TT	1	2	3	4
Lượng nươc (ml)	2500	2500	2500	2500
Khối lượng nguyên liệu (g)	1000	1000	1000	1000
Thời gian chưng cất (h)	2	2,5	3	3,5
Hàm lượng tinh dầu (ml)	0.5	0.65	0.82	0.82

Nhận xét**:** Từ bảng 3.4 ta thấy lượng tinh dầu tăng theo thời gian chưng cất. Nhưng nếu kéo dài thời gian chưng cất thì tinh dầu hòa tan trong nước hoàn lưu chịu biến đổi nhiệt phân tách thành những phân tử nhỏ không ngưng tụ khiến hao hụt tinh dầu. Thời gian đun thích hợp cho lượng tinh dầu là khoảng 3h.

3.5. Xác định các chỉ số hóa học

3.5.1. Chỉ số axit (Ax). Xác định theo TCVN 189:193

Bảng 5. Kết quả xác định chỉ số axit

Lần thí nghiệm	G_m(g)	V_{KOH}(ml)	A_x	Trung bình
1	0.5100	0.4	4.1594	4.1278
2	0.5117	0.4	4.1455	
3	0.5201	0.4	4.0786	

Nhận xét: Từ Vảng 5 kết quả thực nghiệm xác định chỉ số axit, ta được giá trị trung bình là 4.1278

3.5.2. Chỉ số este (Es). Xác định theo TCVN 189:193

Bảng 6 . Kết quả xác định chỉ số este trong tinh dầu thu được

Thí nghiệm	1	2	3
G(g)	0.51	0.5117	0.5201
V1(ml)	9.1	9.1	9.1
V2(ml)	9.3	9.3	9.3
Es	11.5558	11.5174	11.3314
Trung bình		11.4682	

Nhận xét: Từ Bảng 6 kết quả thực nghiệm xác định chỉ số este, ta được giá trị trung bình là 11.4682

3.5.3. Chỉ số xà phòng hóa

Bảng 7. Kết quả xác định chỉ số xà phòng hóa

Thí nghiệm	1	2	3
Ax	4.1594	4.1455	4.0786
Es	11.5558	11.5174	11.3314
Xp	15.7152	15.6629	15.41
Trung bình		15.596	

Nhận xét: Từ Bảng 7 kết quả thực nghiệm xác định chỉ số este, ta được giá trị trung bình là 15.5960.

3.6. Kết quả xác định thành phần hóa học bằng GC/MS (MODEL GCMS QP2010 Ultra SHIMADZU – NHẬT)

Viện Hoá học các hợp chất thiên nhiên – Viện Hàn lân khoa học và Công nghệ Việt Nam (18-Hoàng Quốc Việt – Quận Cầu Giấy – Hà Nội).

Bảng 8. Các chỉ số xác định

#	Chỉ số hóa lý	Tiêu chuẩn	Nhiệt độ	Giá trị
1	Tỷ trọng tương đối	ISO 279:1998	20^0C	0.8416
2	Chỉ số khúc xạ	ISO 280:1998	20^0C	1.4682
3	Độ quay cực	ISO 592:1998	20^0C	[+]84.96

Cho thấy tổng cộng 29 hợp chất đã được phát hiện chiếm đến 99,01 % thành phần chất bay hơi.

Trong đó, các hợp chất Limonene chiếm 65,09%; Myrcene18,2% ; Terpinene <g->, 69%; Phellandrene <b-> 2,30.

Bảng 9. thành phần hóa học phân tích bởi GC/MS của tinh đầu bưởi Sửu Phú Thọ

RI	Chemical name	%
940	Pinene<a->	0.61
979	Sabinene	0.20
985	Pinene <b->	1.34
993	**Myrcene**	**18.12**
1011	Phellandrene <a->	0.41
1023	Terpinene <a->	0.13
1031	Cymene <o->	1.26
1037	**Limonene**	**65.09**
1038	Phellandrene <b->	2.30
1050	Ocimene <(E)-b->	0.45
1064	Terpinene <g->	2.69
1079	Linalool Oxide <trans-> (furanoid)	0.16
1095	Terpinolene	0.28
1104	Linalool	0.81
1188	Terpinen-4-ol	0.30
1201	Terpineol <a->	0.37
1229	Carveol <trans->	0.20
1234	Nerol	0.10
1247	Neral	0.36
1276	Geranial	0.51
1410	Methyl eugenol	0.21
1499	Germacrene D	0.46
1513	Farnesene <(E,E)- a->	0.22
1538	Selinene <7-epi-a->	0.16
1571	Nerolidol <E->	0.19
1730	Farnesol <E,E->	0.21
1834	Nootkatone	1.41
1963	Camphorene<m->	0.33
1998	Camphorene <p->	0.13
	total	99.01

(Xem tiếp Tr. 59)