

Nghiên cứu xác định các cấu tử của tinh dầu vỏ quả phạt thủ ở các thời điểm thu hoạch khác nhau

Nguyễn Văn Lợi*

Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

Ngày nhận bài 16/2/2017; ngày chuyển phản biện 18/2/2017; ngày nhận phản biện 25/2/2017; ngày chấp nhận đăng 23/3/2017

Tóm tắt:

Mục đích của nghiên cứu này là xác định các cấu tử trong tinh dầu vỏ quả phạt thủ thu hoạch ở các thời điểm 100, 115 và 130 ngày nhằm lựa chọn được thời điểm thu hoạch thích hợp. Nghiên cứu đã chỉ rõ, thời điểm thu hoạch 100 ngày, hàm lượng tinh dầu thu được là $1,3 \pm 0,1$ ml; thời điểm thu hoạch 115 ngày, hàm lượng tinh dầu là $1,7 \pm 0,2$ ml và thời điểm thu hoạch 130 ngày, hàm lượng tinh dầu là $1,8 \pm 0,2$ ml (tính trên 100 g vỏ quả phạt thủ). Bằng phương pháp GC-MS, đã xác định được ở thời điểm thu hoạch 100 ngày có 29 cấu tử, trong đó có 9 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon (chiếm 34,49%) và 20 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon (chiếm 62,63%); thời điểm thu hoạch 115 ngày có 35 cấu tử, trong đó có 10 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon (chiếm 35,48%) và 25 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon (chiếm 62,43%); ở thời điểm thu hoạch 130 ngày có 36 cấu tử, trong đó có 11 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon (chiếm 35,03%) và 25 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon (chiếm 63,02%). Với mục đích sản xuất tinh dầu thì nên thu hoạch quả phạt thủ ở thời điểm 130 ngày kể từ khi đậu quả sẽ mang lại hiệu quả kinh tế và chất lượng cao nhất.

Từ khóa: Cấu tử, chưng cất lôi cuốn hơi nước, hàm lượng tinh dầu, quả phạt thủ, thời điểm thu hoạch.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Quả phạt thủ có mùi thơm đặc trưng hấp dẫn và đặc biệt là chứa nhiều tinh dầu (tinh dầu quả phạt thủ thường tập trung chủ yếu ở phần vỏ), tuy nhiên hàm lượng các cấu tử trong tinh dầu có sự thay đổi ở các thời kỳ sinh trưởng và phát triển khác nhau của quả. Theo đông y, phạt thủ có vị cay, đắng, chua, tính ấm; có tác dụng chữa các chứng ăn không tiêu, đầy bụng, đau gan... Các nghiên cứu được lý hiện đại cho thấy, phạt thủ có tác dụng giải trừ sự co thắt cơ trơn, hạ huyết áp, cắt cơn hen và tăng cường chức năng tiêu hóa... Quả phạt thủ từ khi đậu quả đến khi chín vàng khoảng 130 ngày, thời gian từ khi đậu quả đến khi chín phụ thuộc vào thổ nhưỡng và điều kiện trồng trọt. Trong các giai đoạn sinh trưởng và phát triển này, hàm lượng tinh dầu và các cấu tử trong tinh dầu đều có sự thay đổi [1]. Tinh dầu phạt thủ được sử dụng rất nhiều trong lĩnh vực sản xuất hương liệu thực phẩm, mỹ phẩm và dược phẩm [2]. Nhu cầu thị trường trong nước và thế giới ngày càng cao, đặc biệt là thị trường Trung Quốc (mỗi năm nhập hàng trăm tấn phạt thủ để sản xuất tinh dầu và dược phẩm) [2]. Đến thời điểm này, mặc dù đã có một số công trình nghiên cứu xác định các cấu tử trong tinh dầu, nhưng nghiên cứu sự thay đổi cấu tử trong tinh dầu ở các thời điểm thu hoạch, từ đó xác định

thời điểm thu hoạch thích hợp cho mục đích khai thác và thu hồi tinh dầu thì gần như chưa có một công trình nào nghiên cứu. Nhận thức được ý nghĩa của vấn đề nêu trên, chúng tôi đã nghiên cứu xác định hàm lượng tinh dầu và các cấu tử trong tinh dầu ở các thời điểm thu hoạch khác nhau, làm cơ sở cho việc thu hoạch quả phạt thủ để khai thác và thu hồi tinh dầu đạt hiệu quả cao nhất.

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu và thiết bị

Nghiên cứu được tiến hành trên đối tượng là quả phạt thủ, thu mua tại 3 trang trại của tỉnh Bắc Giang, ở 3 thời điểm thu hoạch là 100, 115 và 130 ngày (kể từ khi đậu quả). Thiết bị sử dụng trong nghiên cứu là bộ chưng cất tinh dầu Clevenger ($d < 1$) và máy sắc ký khí GC6890-MS5898, cột mao quản HT-5MS. Địa điểm thực hiện là phòng thí nghiệm chuyên ngành của Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội và Viện Nghiên cứu dầu và Cây có dầu.

Phương pháp nghiên cứu

Xác định hàm lượng tinh dầu vỏ quả phạt thủ: Cân 100 g vỏ quả phạt thủ đã được xay nhỏ và đông 500 ml nước cất (sao cho vỏ quả phạt thủ ngập trong nước), cho

*Email: loichebien@yahoo.com

Determination of the constituents of peel oil from *Citrus medica* L.var. *sarcodactylis* Sw. harvested at different times

Van Loi Nguyen*

Hanoi University of Industry

Received 16 February 2017; accepted 23 March 2017

Abstract:

The purpose of this study was to determine the constituents of peel oil from *Citrus medica* L.var. *sarcodactylis* Sw. in different harvest times to select for the most suitable harvest time ensuring the quantity and quality. The results showed that the oil content was 1.3 ± 0.1 ml, 1.7 ± 0.2 ml, and 1.8 ± 0.2 ml at the harvest time of 100 days, 115 days, and 130 days, respectively. By using the GC-MS method, the oil at the harvest time of 100 days had 29 constituents, including 9 constituents of hydrocarbon group (34.49%) and 20 constituents of hydrocarbon derivatives (62.63%). At the harvest time of 115 days, 35 constituents were determined, including 10 constituents of hydrocarbon group (35.48%) and 25 constituents of hydrocarbon (62.43%). At the harvest time of 130 days, 36 constituents were found, including 11 constituents of hydrocarbon group (35.03%), and 25 constituents of hydrocarbon derivatives (63.02%). For the sake of oil production, the *Citrus medica* L.var. *sarcodactylis* Sw. fruits should be harvested at the time of 130 days after fruition for the highest quality and economic benefits.

Keywords: *Citrus medica* L.var. *sarcodactylis* Sw., constituents, harvest time, oil content, steam distillation.

Classification number: 2.4

vào bình cầu 1000 ml rồi đem chưng cất tinh dầu theo phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước bằng bộ xác định hàm lượng tinh dầu nhẹ Clevenger ($d < 1$) cùng với sinh hàn hồi lưu [3, 4]. Hàm lượng tinh dầu có trong vỏ quả phật thủ được xác định theo công thức:

$$X = \frac{V.d.10^4}{m.(100 - w)} (\%)$$

Trong đó: X là hàm lượng tinh dầu có trong vỏ quả

phật thủ (%), m là khối lượng vỏ quả phật thủ đem chưng cất (g), d là tỷ trọng của tinh dầu, V là thể tích tinh dầu thu được ở dụng cụ đo (ml), w là độ ẩm vỏ quả phật thủ (%).

Phương pháp khai thác và thu hồi tinh dầu: Quả phật thủ được rửa sạch, tách lấy vỏ và ép cơ học trong môi trường lạnh, ly tâm 2500 vòng/phút trong thời gian 5 phút, hỗn hợp được tách thành 2 lớp, tinh dầu ở phía trên, còn nước và cặn ở phía dưới, dùng microburet hút lấy tinh dầu và làm khan bằng natri sunfat thu được tinh dầu vỏ quả phật thủ ép lạnh đã làm khan [3].

Phương pháp xác định các cấu tử trong tinh dầu: Các cấu tử của tinh dầu vỏ quả phật thủ được xác định bằng phương pháp GC-MS với chương trình thực hiện như sau: Nhiệt độ cột 80-150°C, tốc độ tăng nhiệt 3°C/phút, giữ ở 5 phút và 150-220°C, tốc độ tăng nhiệt 8°C/phút, giữ ở 5 phút. Điều kiện MS: Ion hóa mẫu ở thể ion hóa 70 ev, nhiệt độ duy trì 250°C, khí mang là He tốc độ 0,5 ml/phút, tốc độ chia dòng 1:50 [5-7].

Kết quả và thảo luận

Hàm lượng, màu sắc và mùi của tinh dầu vỏ quả phật thủ ở các thời điểm thu hoạch khác nhau

Hàm lượng, màu sắc và mùi của tinh dầu vỏ quả phật thủ là một chỉ tiêu quan trọng để xác định thời điểm thu hoạch. Kết quả xác định hàm lượng, màu sắc và mùi của tinh dầu vỏ quả phật thủ được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng, màu sắc và mùi của tinh dầu vỏ quả phật thủ ở các thời điểm thu hoạch khác nhau.

TT	Các chỉ tiêu	Thời điểm thu hoạch		
		100 ngày	115 ngày	130 ngày
1	Hàm lượng tinh dầu (ml)	$1,3 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$
2	Màu sắc của tinh dầu	Không màu	Không màu	Vàng nhạt
3	Mùi của tinh dầu	Thơm nhẹ	Thơm	Thơm đặc trưng

Giá trị trung bình $\pm$ độ lệch chuẩn, $n=3$.

Kết quả nghiên cứu trong bảng 1 cho thấy, ở thời điểm thu hoạch 100 ngày, hàm lượng tinh dầu thu được là $1,3 \pm 0,1$ ml, tinh dầu không có màu và có mùi thơm nhẹ. Đến thời điểm thu hoạch 115 ngày, hàm lượng tinh dầu tăng lên rõ rệt, với hàm lượng tinh dầu thu được là $1,7 \pm 0,2$ ml, tinh dầu có mùi thơm. Tại thời điểm thu hoạch 130 ngày, hàm lượng tinh dầu tăng không đáng kể và có xu hướng ổn định dần, cụ thể ở 3 lần thí nghiệm hàm lượng tinh dầu thu được đều đạt ở mức $1,8 \pm 0,2$ ml, ở thời điểm này tinh dầu có màu vàng nhạt và mùi thơm đặc trưng hấp dẫn hơn hai thời điểm 100 và 115 ngày. Sở

đã ở thời điểm thu hoạch 130 ngày hàm lượng tinh dầu tăng không đáng kể và có xu hướng ổn định so với thời điểm 115 ngày là vì quả phạt thủ đang chuyển sang giai đoạn già hóa và chín vàng. Vậy với mục đích là hiệu suất thu hồi tinh dầu và mùi thơm của tinh dầu thì chọn thời điểm 130 ngày là phù hợp.

Các cấu tử của tinh dầu vỏ quả phạt thủ ở các thời điểm thu hoạch khác nhau

Sử dụng phương pháp GC-MS, nghiên cứu đã xác định được các cấu tử trong tinh dầu vỏ quả phạt thủ ở 3 thời điểm thu hoạch khác nhau. Kết quả được trình bày ở bảng 2.

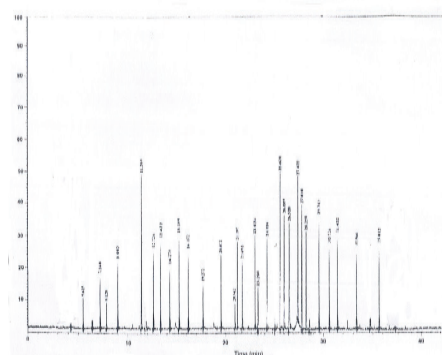
Bảng 2. Các cấu tử trong tinh dầu vỏ quả phạt thủ ở các thời điểm thu hoạch khác nhau.

TT	Tên cấu tử	Thời gian lưu (phút)	Hàm lượng (%)		
			100 ngày	115 ngày	130 ngày
1	myrcene	4,276	-	3,97	3,05
2	octanal	5,625	2,92	1,26	1,24
3	citronellal	6,432	-	3,53	2,82
4	α -terpinene	7,168	3,52	1,87	1,86
5	cis-linalool oxide	8,128	1,54	0,98	0,97
6	trans-linalool oxide	9,003	2,73	1,85	1,89
7	l-limonene	11,395	7,97	7,69	6,14
8	linalool	11,811	-	1,34	1,38
9	octanol	12,726	2,92	1,95	1,97
10	linalyl acetate	13,433	3,78	2,54	2,73
11	nonanal	14,278	2,27	1,91	1,89
12	octyl acetate	15,189	3,73	2,37	2,78
13	thujene	16,172	2,95	2,36	2,76
14	geranyl acetate	19,272	1,98	1,54	1,59
15	α -citronellol	20,072	2,56	2,18	2,74
16	α -terpineol	20,942	1,75	0,96	0,97
17	neryl acetate	21,197	4,09	3,27	3,43
18	β -citronellol	21,693	2,73	2,04	2,45
19	γ -terpinene	22,632	-	-	0,93
20	p-cymene	23,034	2,52	2,56	2,87
21	terpinolene	23,295	1,64	1,33	1,32
22	nonanoic acid	24,189	-	2,37	2,83
23	decanal	25,083	2,84	1,98	1,97
24	dodecanal	25,608	5,93	5,94	6,05
25	perilla alcohol	26,007	3,81	3,61	3,45
26	trans-nerolidol	26,528	3,74	3,56	3,48
27	sabinene	27,422	5,28	5,37	5,82
28	geranial	27,818	4,35	4,49	5,08
29	α -phellandrene	28,258	3,96	3,97	3,86
30	α -farnesene	29,713	3,67	3,79	4,03
31	farnesol	30,726	2,87	2,39	2,57
32	δ -cadinene	31,452	2,98	2,57	2,39
33	cumin aldehyde	33,566	2,12	2,14	2,24
34	tridecanal	34,871	-	2,37	2,03
35	cis-geraniol	35,812	3,97	2,94	2,26
36	trans-geraniol	37,327	-	2,92	2,21
Nhóm monoterpene			27,84	29,12	28,61
Nhóm sesquiterpene			6,65	6,36	6,42

Nhóm aldehyde	20,43	23,62	23,32
Nhóm alcohol	24,35	23,89	23,48
Nhóm ester	13,58	9,72	10,53
Nhóm oxide	4,27	2,83	2,86
Nhóm acid	-	2,37	2,83
Tổng các cấu tử hydrocarbon	34,49	35,48	35,03
Tổng các cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon	62,63	62,43	63,02
Tổng cộng:	97,12	97,91	98,05

Ghi chú: (%): tính theo diện tích peak sắc ký.

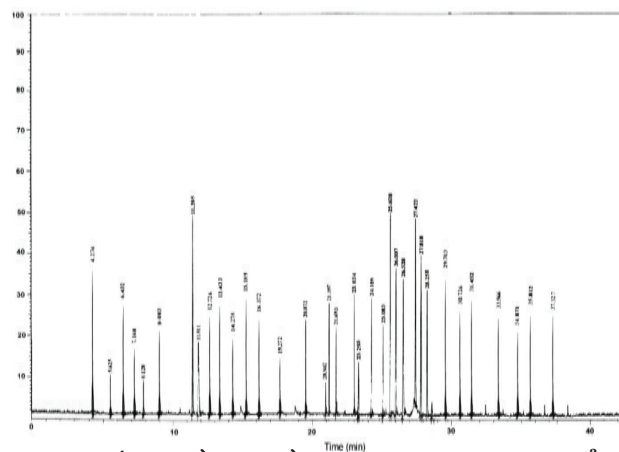
Thời điểm thu hoạch 100 ngày:



Hình 1. Sắc ký đồ tinh dầu vỏ quả phạt thủ thời điểm thu hoạch 100 ngày.

Ở thời điểm thu hoạch 100 ngày, đã xác định được 29 cấu tử trong tinh dầu vỏ quả phạt thủ (hình 1), trong đó có 9 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon, chiếm 34,49% (nhóm monoterpene: 27,84%, nhóm sesquiterpene: 6,65%) và 20 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon, chiếm 62,63% (nhóm aldehyde: 20,43%, nhóm alcohol: 24,35%, nhóm ester: 13,58% và nhóm oxide: 4,27%).

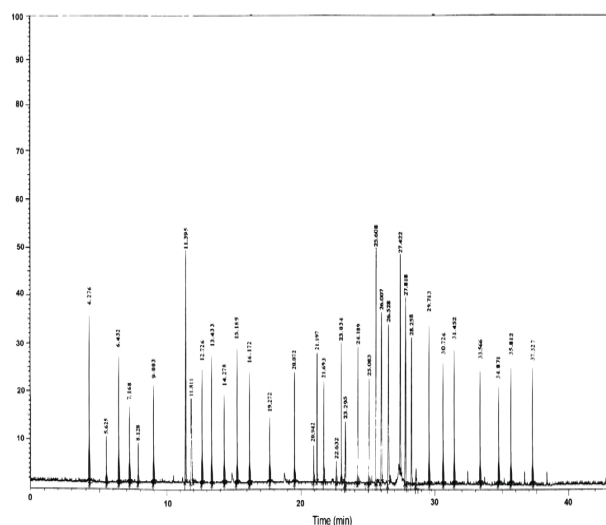
Thời điểm thu hoạch 115 ngày:



Hình 2. Sắc ký đồ tinh dầu vỏ quả phạt thủ thời điểm thu hoạch 115 ngày.

Ở thời điểm thu hoạch 115 ngày, đã xác định được 35 cấu tử trong tinh dầu vỏ quả phật thủ (hình 2), trong đó có 10 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon, chiếm 35,48% (nhóm monoterpene: 29,12%, nhóm sesquiterpene: 6,36%) và 25 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon, chiếm 62,43% (nhóm aldehyde: 23,62%, nhóm alcohol: 23,89%, nhóm ester: 9,72%, nhóm oxide: 2,83% và nhóm acid: 2,37%). So với thời điểm thu hoạch ở 100 ngày, thì ở thời điểm này thu được nhiều hơn 6 cấu tử là myrcene, citronellal, linalool, tridecanal, *trans*-geraniol và nonanoic acid.

Thời điểm thu hoạch 130 ngày:



Hình 3. Sắc ký đồ tinh dầu vỏ quả phật thủ thời điểm thu hoạch 130 ngày.

Đã xác định được 36 cấu tử trong tinh dầu vỏ quả phật thủ ở thời điểm thu hoạch 130 ngày (hình 3). Ở thời điểm thu hoạch này, nhiều hơn thời điểm 115 ngày 1 cấu tử và thời điểm 100 ngày 6 cấu tử. Trong các cấu tử thu được cho thấy, có 11 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon, chiếm 35,03% (nhóm monoterpene: 28,61%, nhóm sesquiterpene: 6,42%), trong đó có một số cấu tử chiếm tỷ lệ cao như *l*-limonene: 6,14%, sabinene: 5,82%, α -farnesene: 4,03%, α -phellandrene: 3,86%, myrcene: 3,05%. Kết quả nghiên cứu cho thấy, có 25 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon, chiếm 63,02% (nhóm aldehyde: 23,32%, nhóm alcohol: 23,48%, nhóm ester: 10,53%, nhóm oxide: 2,86% và nhóm acid: 2,83%). Trong các cấu tử này có một số cấu tử chiếm tỷ lệ cao như dodecanal: 6,05%, geranial: 5,08%, *trans*-nerolidol: 3,48%, perilla alcohol: 3,45%, neryl acetate: 3,43%. So sánh giữa 3 thời điểm thu hoạch, thì thời điểm 130 ngày kể từ khi đậu quả có số cấu tử nhiều hơn và mùi thơm của tinh dầu hấp dẫn hơn, vì vậy chọn thời điểm 130 ngày để thu hoạch quả phật thủ cho mục đích khai thác và thu hồi tinh dầu là phù hợp.

Kết luận

Sử dụng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước đến thể tích không đổi đã xác định được hàm lượng tinh dầu trong vỏ quả phật thủ ở 3 thời điểm thu hoạch. Thời điểm thu hoạch 100 ngày, hàm lượng tinh dầu thu được là $1,3 \pm 0,1$ ml; thời điểm thu hoạch 115 ngày, hàm lượng tinh dầu là $1,7 \pm 0,2$ ml và thời điểm thu hoạch 130 ngày, hàm lượng tinh dầu là $1,8 \pm 0,2$ ml (tính trên 100 g vỏ quả phật thủ).

Bằng phương pháp GC-MS, xác định được ở thời điểm thu hoạch 100 ngày có 29 cấu tử, trong đó có 9 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon, chiếm 34,49% và 20 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon, chiếm 62,63%; thời điểm thu hoạch 115 ngày có 35 cấu tử, trong đó có 10 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon, chiếm 35,48% và 25 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon, chiếm 62,43%; ở thời điểm thu hoạch 130 ngày có 36 cấu tử, trong đó có 11 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon, chiếm 35,03% và 25 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon, chiếm 63,02%. Ở thời điểm thu hoạch 130 ngày, hàm lượng tinh dầu, các cấu tử trong tinh dầu và mùi thơm của tinh dầu đều lớn hơn thời điểm thu hoạch 100 ngày và 115 ngày. Do đó, với mục đích sản xuất tinh dầu thì nên thu hoạch quả phật thủ ở thời điểm 130 ngày kể từ khi đậu quả sẽ mang lại hiệu quả kinh tế và chất lượng cao nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đỗ Tất Lợi (2014), *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*, Nhà xuất bản Y học.
- [2] Vũ Minh Tân, Nguyễn Minh Việt, Nguyễn Văn Lợi (2017), "Xác định ảnh hưởng của các yếu tố thu hồi tinh dầu vỏ quả phật thủ *Citrus medica* L. var. *sarcodactylus* sw", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*, **38**, tr.174-181.
- [3] Nguyễn Văn Lợi, Nguyễn Thị Minh Tú, Hoàng Đình Hòa (2011), "Nghiên cứu chế độ tách chiết và xác định thành phần hóa học trong tinh dầu của một số loại quả có mùi của Việt Nam", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*, **6A**, tr.220-226.
- [4] S. Gianer, L. Daise and O.J. Vladimir (2001), "Deterpenation of Brazilion orange peel by vacuum Distillation", *Jaocs*, **8**, pp.10-16.
- [5] Nguyễn Thị Minh Tú, Nguyễn Văn Lợi (2015), "Nghiên cứu tách chiết và xác định hoạt tính sinh học của các cấu tử tạo hương trong tinh dầu vỏ quả quýt Hưng Yên", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*, **4B** (53), tr.256-264.
- [6] Nguyễn Văn Lợi (2016), "Nghiên cứu xác định các cấu tử, hoạt tính sinh học và chỉ số hóa lý của tinh dầu vỏ quả cam Bắc Giang được tách chiết bằng phương pháp ép lạnh", *Tạp chí Khoa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội*, **9**(61), tr.53-59.
- [7] N.T. Minh Tú, L.X. Thanh, A. Une, H. Ukeda, M. Sawamura (2002), "Volatile constituents of Vietnamese pummelo, orange, tangerine and lime peel oils", *Flavour and Fragrance Journal*, **17**, pp.169-174.