

CHUNG CẤT TINH DẦU TIÊU ĐEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP LÔI CUỐN HƠI NƯỚC

● NGUYỄN ĐÌNH PHÚC - NGUYỄN THỊ NGỌC LAN - PHẠM QUỐC THẮNG

TÓM TẮT:

Từ xưa đến nay, tiêu đen được sử dụng rất phổ biến trong đời sống như thực phẩm, mỹ phẩm, dược phẩm vì những đặc tính bổ ích của nó. Do vậy, bài nghiên cứu xác định các thông số vận hành để chưng cất tinh dầu tiêu đen bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước. Với hạt tiêu đen từ Gia Lai, Việt Nam cho hiệu suất tối đa đạt 3.91%, phương pháp sắc ký ghép khối xác định được 31 hợp chất trong tinh dầu tiêu đen với một số hợp chất chính như β -caryophyllene, D-Limonene, δ -3-carene và α -pinene.

Từ khóa: Tiêu đen, lôi cuốn hơi nước, chưng cất tinh dầu, tỉnh Gia Lai.

1. Đặt vấn đề

Cây hồ tiêu có tên khoa học là *Piper Nigrum L.*, thuộc họ Hồ tiêu (*Piperaceae*), một loại dây leo được trồng để lấy hạt [1]. Cây hồ tiêu được trồng ở nhiều khu vực tại Việt Nam như Tây Nguyên (Gia Lai, Đăk Lăk, Đăk Nông), Trung Bộ (Phú Yên, Quảng Trị), Nam Bộ (Bình Phước, Đồng Nai, Bà Rịa - Vũng Tàu), đồng bằng sông Cửu Long (Phú Quốc, Kiên Giang). Hạt tiêu đen được sử dụng rất nhiều trong các sản phẩm thực phẩm để tăng hương vị của chúng vì đặc tính cay, nồng của tiêu. Ngoài ra, tiêu đen còn là nguyên liệu để sản xuất các mặt hàng thuốc diệt côn trùng, thuốc trừ sâu [2].

Thành phần hạt tiêu đen bao gồm vitamin C, tro, tinh bột, piperine, tinh dầu và chất béo. Tinh dầu là thành phần như tạo mùi thơm đặc trưng cho tiêu đen. Nhiều nghiên cứu trên thế giới đã chỉ ra rằng có hơn 80 hợp chất dễ bay hơi trong tinh dầu tiêu đen. Menon (2003) đã nghiên cứu các thành

phần chính của tinh dầu tiêu đen trong 4 địa điểm trồng tiêu đặc trưng ở đây. Ông đã chỉ ra rằng, mỗi địa điểm khác nhau cho ra thành phần chính của tiêu đen khác nhau nhưng chúng đều có một số chất quan trọng như β -caryophyllene, D-Limonene, β -pinene và sabinene [3].

Theo Klaudyna Fidy (2016) thuộc Viện Miễn dịch học và liều pháp thí nghiệm Ludwik Hirschfeld, Viện Hàn lâm khoa học Ba Lan đã nghiên cứu đặc tính chống ung thư của β -caryophyllene và β -caryophyllene oxit. Nghiên cứu trên đã chứng minh được β -caryophyllene có trong tinh dầu tiêu đen tăng cường hiệu quả của một số thuốc đặc trị ung thư, có thể sử dụng β -caryophyllene như một liệu pháp phối hợp với thuốc chống ung thư [4]. Miguel Angel Calleja (2012) đã báo cáo khả năng chống oxy hóa của β -caryophyllene trong tinh dầu tiêu, tác dụng bảo vệ của nó đối với bệnh xơ gan và khả năng ức chế của nó đối với hoạt hóa tế bào gan.

β -caryophyllene đã được thử nghiệm về sự ức chế peroxid hóa lipid và như một chất làm sạch gốc tự do. β -caryophyllene có khả năng ức chế peroxid hóa lipid cao hơn probucol, a-humulene và a-tocopherol [5]. Amaral (2016) đã nghiên cứu khả năng chống lại ký sinh trùng Trypanosoma evansi bởi sự kết hợp giữa α -pinene và β -caryophyllene trong tinh dầu tiêu, cũng như nghiên cứu độc tính của cả hai trên tế bào động vật có vú [6]. Kết quả chỉ ra rằng, sự kết hợp giữa hai hoạt chất này thể hiện tiềm năng điều trị bệnh sán lá gan do khả năng chống lại ký sinh trùng Trypanosoma evansi, trong khi vẫn toàn cho các tế bào của động vật có vú được thực hiện ở nghiên cứu này.

Có rất nhiều phương pháp trích ly tinh dầu từ thực vật như chưng cất lõi cuồn hơi nước, chưng cất trực tiếp, chưng cất có hỗ trợ vi sóng, chưng cất có hỗ trợ sóng siêu âm; trích ly bằng dung môi siêu iới hạn, trích ly bằng dung môi DES... Wondifraw (2018) đã nghiên cứu tối ưu phương pháp chưng cất lõi cuồn hơi nước thu được tinh dầu tiêu đen và ứng dụng tinh dầu vào mỹ phẩm. Ông đưa ra mô hình thí nghiệm tối ưu của mình với các thông số như nhiệt độ chưng cất 127.5°C, kích thước nguyên liệu 750 μ m và chưng cất trong 4 giờ 30 phút và hiệu suất đạt 4.83%. Ông sử dụng tinh dầu thu được kết hợp với một loại dầu nền từ thực vật làm dầu mỹ phẩm [7]. Chưng cất hơi nước là quá trình phân lập các hợp chất chống oxy hóa và kháng khuẩn từ nguyên liệu thực vật. Đây là quá trình chưng cất mà tại đó hơi nước được xem như là khí giải hấp để chiết xuất tinh dầu [8]. Hơi nước được tạo ra bởi một thiết bị gia nhiệt và được dẫn qua nguyên liệu thực vật. Hỗn hợp thu được sau quá trình "giải hấp" được làm lạnh và tạo ra hỗn hợp chất lỏng bao gồm hai phần dầu và nước. Sau khi tách nước, ta thu được tinh dầu tinh khiết.

Nghiên cứu đưa ra các thông số ảnh hưởng đến hiệu suất thu tinh dầu và thành phần tinh dầu tiêu đen thu được bằng phương pháp chưng cất lõi cuồn hơi nước. Từ đó đưa ra các thông số phù hợp cho phương pháp chưng cất này đối với nguồn nguyên liệu tiêu đen.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu được sử dụng trong suốt quá trình nghiên cứu là hạt tiêu đen được trồng, thu hoạch tại Gia Lai, Việt Nam. Hạt tiêu đen sau khi thu hoạch được phơi khô dưới ánh nắng mặt trời đến khi đạt độ ẩm dưới 10% và được bảo quản lạnh trước khi sử dụng. Nước sử dụng trong nghiên cứu này là nước cất, được cất từ máy cất nước 1 lần.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chiết xuất tinh dầu bằng phương pháp chưng cất lõi cuồn hơi nước

Hạt tiêu đen sau khi phơi khô được vận chuyển đến Phòng thí nghiệm Hóa học - Trường Đại học Nguyễn Tất Thành. Cân 300g tiêu đen lắp vào bình cầu 2L chứa nguyên liệu và nó được kết nối trực tiếp với bình cầu 2L chứa nước. Hơi nước được tạo ra bằng cách gia nhiệt bình cầu chứa nước bằng bếp đun bình cầu (450w). Sau khi kết thúc quá trình chưng cất, hỗn hợp thu được sẽ được chiết để tách thành tinh dầu và hydrosol. Thêm muối khan Na_2SO_4 vào tinh dầu thu được để làm khan vì tinh dầu vẫn còn lẫn một ít nước, sau đó đem cân để tính hiệu suất của quá trình chưng cất. Quá trình chiết xuất tinh dầu tiêu đen bằng phương pháp chưng cất lõi cuồn hơi nước được thể hiện ở Hình 1.

2.2.2. Tối ưu các thông số vận hành phương pháp chưng cất lõi cuồn hơi nước

Hạt tiêu đen được nghiên đến kích thước nhất định và rây qua các loại rây có kích thước từ 0.096mm, 0.25mm và 0.707mm tương ứng với mesh 160, mesh 60 và mesh 25. Thời gian chưng cất (1h-4h) và công suất (200-450w) được khảo sát. Cuối cùng, khối lượng nhập liệu dao động từ 300g đến 800g cũng được nghiên cứu trong khảo sát này.

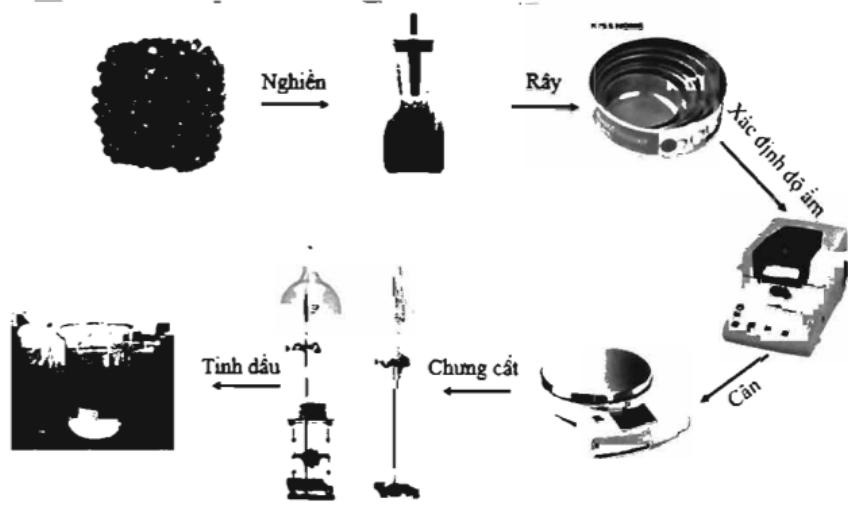
2.2.3. Hiệu suất thu tinh dầu

Hiệu suất thu nhận dầu tinh theo lượng dầu có trong nguyên liệu được xác định theo công thức:

$$Y(\%) = \frac{V \cdot d}{m_{khô}} \times 100$$

Trong đó: Y là hiệu suất thu hồi tinh dầu theo khối lượng (%); V là thể tích tinh dầu thu (ml); d là khối lượng riêng tinh dầu tiêu đen (0.875 g/cm^3);

Hình 1: Quy trình chung cất tinh dầu tiêu đen



mkhô là khối lượng nguyên liệu khô.

2.2.4. Xác định thành phần bằng phương pháp sắc kí ghép khói phổ

Phân tích sắc kí ghép khói phổ tinh dầu tiêu đen được thực hiện bởi máy sắc kí Thermo Fisher Science Trace 1310 kết hợp với máy quang phổ khói TSQ 9000. Khí mang sử dụng ở đây là Helium với tốc độ $1.2 \mu\text{L/phút}$ và tỉ lệ chia 1:250. Khoảng nhiệt độ trong lò được chia làm hai giai đoạn: (i) gia nhiệt lên 50°C trong 30 giây; (ii) gia nhiệt từ 50°C lên 160°C với tốc độ tối thiểu 5°C/phút , (iii) gia nhiệt từ 160°C đến 260°C với tốc độ tối thiểu 10°C/phút và giữ trong 8 phút. Các hợp chất trong tinh dầu tiêu đen được định danh bởi phổ khói của chúng bằng thư viện NIST 2.2.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tối ưu các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình chung cất tinh dầu tiêu đen

Nguyên liệu khô được khảo sát với nhiều kích thước khác nhau như để nguyên hạt, nghiền và rây qua các mesh khác nhau như mesh 160, mesh 60, mesh 20 tương ứng với các kích thước 0.096mm, 0.25mm và 0.707mm. Kết quả trong Hình 2a đã chỉ ra rằng hạt tiêu đen sau khi nghiền thì lượng tinh dầu thu được cao hơn so với giữ nguyên hạt.

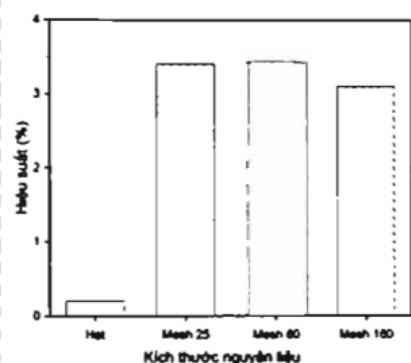
Xu hướng này là do hạt tiêu đen sau khi nghiền có diện tích bề mặt nhỏ hơn, làm tăng diện tích tiếp xúc giữa nguyên liệu và hơi nước, tinh dầu dễ bị lôi cuốn dẫn tới hiệu suất thu được cao hơn. Tuy nhiên, nếu nghiền đến kích thước quá nhỏ, hiệu suất phá vỡ các tế bào càng cao nhưng dễ gây tắc ống dẫn hơi (tinh dầu + nước) và độ xốp bé làm ảnh hưởng đến quá trình chung cất. Dựa vào Hình 2a, tiêu đen ở kích thước 0.707mm là tối nhất.

Nhiệt độ của quá trình chung cất là điểm sôi của hỗn hợp hơi nước và tinh dầu. Khi tốc độ gia nhiệt thấp, cần nhiều thời gian hơn để làm tăng nhiệt độ của hỗn hợp. Tại thời điểm đạt được nhiệt độ cần thiết, hơi nước đóng vai trò là môi trường cho quá trình chung cất. Thời gian lưu của hơi nước ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất chiết xuất tinh dầu, thời gian lưu càng cao thì hiệu suất càng cao và ngược lại [9]. Tốc độ gia nhiệt 200w là tốc độ thấp nhất, thời gian lưu lâu dẫn tới hiệu suất tối nhất nhưng thời gian chung cất dài nhất. Để tiết kiệm chi phí năng lượng sản xuất và lượng nước làm lạnh, ta chọn mức công suất 400w và thời gian chung cất là 2 giờ.

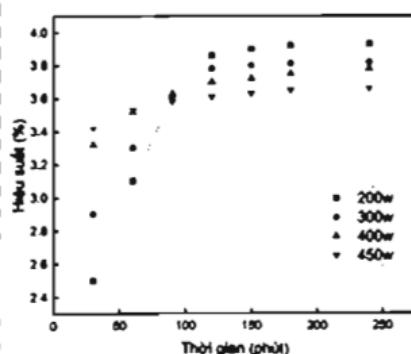
Do bình cầu chứa nguyên liệu chỉ chứa được 800g bột tiêu đen nên trong nghiên cứu này chúng

tối xem như 800g là thể tích tối đa có thể nhập liệu. Khối lượng nhập liệu dao động từ 300g, 500g, 700g, 800g tương ứng với 37.5%, 62.5%, 87.5% và 100% thể tích. Khi lượng nhập liệu tăng lên, hiệu suất thu được tinh dầu giảm đi. Xu hướng này do thể tích nhập liệu tăng dẫn tới mật độ nguyên liệu dày đặc hơn, áp suất hơi nước được tạo ra từ thiết bị gia nhiệt thấp hơn, dẫn tới việc khó thực hiện quá trình giải phóng tinh dầu khỏi nguyên liệu của hơi nước [10]. (Hình 2)

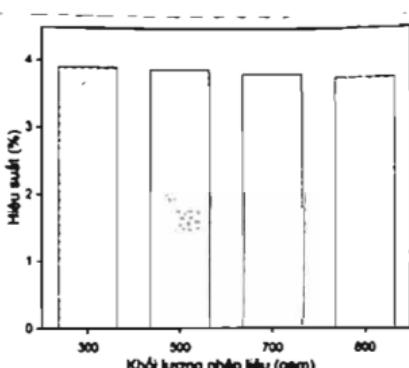
Hình 2: Tối ưu các thông số kỹ thuật chưng cất tinh dầu liệu den



a) *Ảnh hưởng của kích thước nguyên liệu*



b) *Ảnh hưởng của công suất và thời gian chưng cất*



c) *Ảnh hưởng của khối lượng nhập liệu*

3.2. Thành phần của tinh dầu tiêu den

Kết quả phân tích GC-MS đã xác định được 31 hợp chất có trong tinh dầu tiêu den được chưng cất bằng phương pháp lôi cuốn hơi nước được thể hiện qua Bảng 1. Các hợp chất không xác định được chỉ chiếm khoảng 0.08%. Thành phần của tinh dầu thu được chủ yếu là monoterpenes (68.41%) và sesquiterpene (29.49%) và cũng gần như tương đương về sự phân bố thành phần chính so với các vùng nguyên liệu khác trong Bảng 1. Các monoterpenes chính trong tinh dầu tiêu den như D-Limonene (20.76%) và δ-3-carene (20.36%), β-Caryophyllene (24.28%) là sesquiterpene có nồng độ cao nhất trong nhóm cũng như trong tinh dầu. Tinh dầu thu được có 2 alkyne benzene mà các vùng khác không tìm thấy sự hiện diện của chúng là p-xylene và m-xylene. Ngược lại, tiêu den trong nghiên cứu này thì khuyết Sabinene. (Bảng 1)

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, các thông số vận hành tối ưu cho quy trình chưng cất lôi cuốn hơi nước từ hạt tiêu den đã được khảo sát như kích thước nguyên liệu 0.707mm, khối lượng nhập liệu 300g, công suất 200w và thời gian chưng cất là 180 phút, hiệu suất thu hồi tinh dầu đạt 3.93%. Kết quả phân tích GC-MS đã chỉ ra rằng tinh dầu tiêu den chủ yếu là monoterpenes và sesquiterpene. Tinh dầu tiêu den có một số thành phần chính như β-carene, β-Jujilene, D-Limonene, δ-3-carene, α-pinene và β-pinene.

Bảng 1. So sánh thành phần tinh dầu tiêu thu được so với một số vùng khác nhau

Thành phần (wt%)	Nghịên cứu này	Aimpiryan ^a	Vietnam ^b	Brazil ^c	Estonia ^d	Argentina ^e
p-Xylene	1.39	-	-	-	-	-
m-Xylene	0.33	-	-	-	-	-
α-Thujene	0.02	0.9	-	1.01	0.2	-
α-Pinene	10.12	8.4	4.69	4.1	7.3	4.75
Camphene	0.2	-	-	-	-	-
Sabinene	-	27.5	-	11.64	1.4	13.01
β-Phellandrene	0.1	-	-	-	-	-
β-pinene	10.67	9.2	9.77	2.61	19	6.71
β-Myrcene	1.6	-	2.91	7.7	2.6	0.89
α-Phenyladrene	3.23	0.1	0.09	1.85	2.2	2.14
δ-3- Carene	20.36	0.1	29.21	14.35	10.6	0.43
α-Terpinene	-	-	1.1	1.77	0.1	0.32
p-cymene	0.58	0.5	-	-	0.5	-
o-Cymene	-	0.1	0.86	-	-	-
Limonene	20.76	19.8	20.94	19.82	29.7	16.88
β-trans-Ocimene	0.04	-	-	-	-	-
γ- Terpinene	0.08	0.1	0.2	-	0.2	0.52
Isoterpinolene	0.15	-	-	-	-	-
Terpinolene	0.5	0.3	0.04	0.73	0.6	0.21
Linalool	0.09	0.2	0.42	0.42	2.1	0.27
α-Terpineol	-	0.3	0.11	-	0.5	0.19
δ-Elemene	0.76	0.1	3.49	1.34	0.3	0.49
Cyclosativenes	0.02	-	-	-	-	-
α-Cubebene	-	0.1	-	-	0.2	0.26
α-Copaene	0.99	0.6	3.19	1.32	-	6.3
β-elemene	0.22	-	-	-	-	-
β-Cubebene	-	0.1	-	-	1.6	0.52
α-Gurjunene	-	-	-	-	-	0.12
β-caryophyllene	24.28	18.4	15.05	21.77	14	24.24
Germacrene D	0.71	-	-	-	-	-
α-Guaiene	0.09	-	-	-	-	-
α-Humulene	0.88	0.4	2.1	1.47	-	1.38
β-Selinene	0.53	0.1	-	2.5	0.3	0.75
α-Selinene	0.57	0.1	0.5	3.09	0.3	0.46
β-Cadinene	0.11	-	-	-	-	-
δ-Cadinene	0.33	0.1	1.24	0.47	0.6	2.37
Caryophyllene oxide	0.13	4.5	0.89	-	0.8	0.47
caryophyllenol	-	0.3	-	-	-	-

Thành phần (wt%)	Nghiên cứu này	Alimpiriyān ^a	Vietnam ^b	Brazil ^c	Estonia ^d	Argentina ^e
Germacrene B	-	-	-	-	0.5	0.3
Isopthalenol	0.08	-	1.01	-	-	-
Monoterpene	68.41	66.7	69.81	65.94	74.9	47.78
Oxygenated monoterpene	0.09	1.3	0.58	0.42	3.1	3.62
Sesquiterpene	29.49	22.1	27.57	33.64	18.2	47.4
Oxygenated sesquiterpene	0.21	14.3	1.9	0	2.6	0.59

^aMenon (2005) [11]^bThien Hien et al (2019) [12]^cFerreira et al (1999) [13]^dOrav et al (2004) [14]^eSingh et al (2004) [15]

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. T. J. Zachariah and V. J. C. o. s. Parthasarathy (2008), "Black pepper," vol 196, p. 21.
2. N. Ahmad I., H. Fazal, B. H. Abbasi, S. Farooq, M. Ali, and M. A. Khan (2012), "Biological role of *Piper nigrum* L. (Black pepper): A review, *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, vol.2, no.3, pp. S1945-S1953.
3. A. N. Menon, K. P. Padmakumari, and A. Jayalekshmy (2003), Essential Oil Composition of Four Major Cultivars of Black Pepper (*Piper nigrum* L.) III, *Journal of Essential Oil Research*, vol.15, no.3, pp. 155-157.
4. K. Fidyt, A. Fiedorowicz, L. Strzadala, and A. Szumny (2016), β -caryophyllene and β -caryophyllene oxide-natural compounds of anticancer and analgesic properties, *Cancer Medicine*, vol.5, no.10, pp. 3007-3017.
5. M. A. Calleja et al. (2012), The antioxidant effect of β -caryophyllene protects rat liver from carbon tetrachloride-induced fibrosis by inhibiting hepatic stellate cell activation, *British Journal of Nutrition*, vol.109, no.3, pp. 394-401.
6. R. G. Amaral et al. (2016), "Combination of the essential oil constituents α -pinene and β -caryophyllene as a potentiator of trypanocidal action on *Trypanosoma evansi*," vol.14, no.4, pp. 265-272.
7. W. Abate (2018), Optimization and Characterization of Essential Oil from Black Pepper (*Nigrum*) seed and Leave Using Steam Distillation for Cosmetics Application Process. p.91.
8. S. Irmak and O. Erbatur (2008), Additives for environmentally compatible acive food packaging, in *Environmentally compatible food packaging: Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition*, pp. 263-293.
9. M. A. Fitriady, A. Sulaswatty, E. Agustian, Salahuddin, and D. P. F. Aditama (2017), Steam distillation extraction of ginger essential oil: Study of the effect of steam flow rate and time process, in *AIP Conference Proceedings*, vol.1803, no.1, p. 020-032.
10. P. Alam, H. Husin, and T. J. M. Asnawi (2018). Extraction of citral oil from lemongrass (*Cymbopogon citratus*) by steam-water distillation technique. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol.345, no.1, p. 012-022.
11. A. N. Menon and K. P. Padmakumari, Essential Oil Composition of Four Major Cultivars of Black Pepper (*Piper nigrum* L.) - IV, *Journal of Essential Oil Research*, vol. 17, no. 2, pp. 206-208, 2005.
12. T. H. Tran et al., The Study on Extraction Process and Analysis of Components in Essential Oils of Black Pepper (*Piper nigrum* L.) Seeds Harvested in Gia Lai Province, Vietnam, *Processes*, vol.7, no.2, p.56.
13. S. R. Ferreira, Z. L. Nikolov, L. Doraiswamy, M. A. A. Meireles, and A. J. Petenate (1999), Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol.14, no.3, pp. 235-245.

14. A. Orav, I. Stulova, T. Kailas, and M. Müürisepp (2004), Effect of storage on the essential oil composition of *Piper nigrum L.* fruits of different ripening states. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.52, no.9, pp. 2582-2586.

15. G. Singh, P. Marimuthu, C. Catalan, and M. DeLampasona (2004), Chemical, antioxidant and antifungal activities of volatile oil of black pepper and its acetone extract. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol.84, no.14, pp. 1878-1884.

Ngày nhận bài: 16/5/2020

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 26/5/2020

Ngày chấp nhận đăng bài: 6/6/2020

Thông tin tác giả:

1. ThS. NGUYỄN ĐÌNH PHÚC

Trưởng bộ môn Công nghệ Kỹ thuật Hóa học,

Khoa Kỹ thuật thực phẩm và Môi trường, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

2. ThS. NGUYỄN THỊ NGỌC LAN

3. PHẠM QUỐC THẮNG

Khoa Kỹ thuật thực phẩm và Môi trường, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

USING THE STEAM DISTILLATION TO EXTRACT THE BLACK PEPPER ESSENTIAL OIL

● MSc. NGUYEN DINH PHUC

Head of Department of Chemical Engineering

Faculty of Environmental and Food Engineering.

Nguyen Tat Thanh University

● MSc. NGUYEN THI NGOC LAN

● PHAM QUOC THANG

Faculty of Environmental and Food Engineering.

Nguyen Tat Thanh University

ABSTRACT:

Piper Nigrum L has been used in various fields such as food, cosmetic and pharmaceutical thanks to its health benefits and biological activities. This study identified parameters which affect the extraction black pepper essential oil by using the steam distillation. The study's results show that black pepper grown in Gia Lai Province, Vietnam reach highest yield at 3.93%. By using the GC-MS analysis method, 31 compounds in pepper oil with some major compounds as β -caryophyllene (24.28%), D-Limonene (20.76%), δ -3-carene (20.36%), α -pinene (10.12%) and β -pinene (10.67%) were identified.

Keywords: Black pepper, steam distillation, essential oil, Gia Lai Province.