

KHẢO SÁT THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA TINH DẦU TIÊU (*Piper nigrum* L.) CHIẾT XUẤT BẰNG PHƯƠNG PHÁP CARBON DIOXIDE LỎNG SIÊU TỐI HẠN

Phan Nhật Minh¹, Mai Thành Chí², Phùng Văn Trung²,
Bùi Trọng Đạt² và Nguyễn Ngọc Hạnh²

ABSTRACT

*The essential oil extraction of dried fruits of black pepper (*Piper nigrum* L.) from Chuse district (province Gialai) by means of supercritical carbon dioxide as a solvent was carried out for the first time. The chemical composition of essential oils was analyzed by GC and GC/MS. The results indicated the essential oils obtained by the supercritical fluid extraction had higher level of sesquiterpene hydr⁰ Carbons to monoterpenes. When the pressure increased (110 bar), Piperine, the main pungent component of black pepper oleoresin was obtained.*

Keywords: black pepper oil, *Piper nigrum* L., supercritical carbon dioxide, extraction, supercritical fluid extraction, oleoresin

Tiitle: Survey on the chemical composition of essential oils from *Piper nigrum* L. using supercritical carbon dioxide extraction

TÓM TẮT

Tinh dầu hạt tiêu trồng tại huyện Chư Sê, tỉnh Gia Lai, lần đầu tiên được chiết xuất bằng phương pháp CO₂ lỏng siêu tới hạn. Thành phần hoá học của tinh dầu được phân tích bằng GC và GC/MS. Kết quả cho thấy hàm lượng sesquiterpene cao hơn monoterpene. Khi áp suất đến 110 bar, thu được alkaloid piperine, một chất cay của thành phần nhựa tiêu.

Từ khóa: Tinh dầu tiêu, cây tiêu, CO₂ lỏng siêu tới hạn, nhựa tiêu

1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Cây tiêu có tên khoa học là *Piper nigrum* L., thuộc họ Hồ tiêu Piperaceae. Cây có nguồn gốc Ấn Độ, được trồng ở nhiều nước nhiệt đới. Ở Việt Nam, được trồng nhiều ở vùng miền Trung như Nghệ An, Hà Tĩnh, Quảng Bình; Tây nguyên và Nam bộ như Đồng Nai, Phú Quốc.

Hạt chứa khoảng 2% tinh dầu, gồm monoterpene, sesquiterpene và hợp chất chứa oxy; và alkaloid như piperine, piperetin, chavicin. (C. Perakis, 2005; Đỗ Tất Lợi, 1995; Phạm Hoàng Hộ, 1999)



Hình 1: Cây Hồ Tiêu

¹ Đại học Cần Thơ

² Viện Công Nghệ Hóa Học, Viện KH & CN Việt Nam

Thành phần hóa học của tinh dầu tiêu trồng ở những vùng khác nhau của Nghệ An đã được nghiên cứu, cho thấy thành phần chính gồm α -pinen và D-limonen. (Hoàng Văn Lữ, 2003)

Về công dụng trong y học, từ lâu nhân gian đã biết dùng tiêu để kích thích tiêu hoá, giảm đau, kháng khuẩn, chữa ăn không tiêu, đau bụng, lạnh bụng, nôn mửa, tiêu chảy, đau răng...

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp carbon dioxide (CO₂) lỏng siêu tới hạn – là phương pháp ly trích mới được chú ý gần đây, được xem là phương pháp tiên tiến, thân thiện với môi trường đồng thời tạo được sản phẩm có giá trị cao trong công nghiệp thực phẩm và dược phẩm. Thành phần hoá học được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS).

2 NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1 Nguyên liệu

Nguyên liệu được thu mua tại huyện Chư Sê, tỉnh Gia Lai vào tháng 9/2005.

2.2 Phương pháp chiết xuất bằng CO₂ lỏng siêu tới hạn (C. Perakis, 2005; Santra R.S. Ferreira, 1999)

Nguyên tắc:

Ở điều kiện nhiệt độ và áp suất nhất định, một số chất lỏng tới hạn đạt đến trạng thái siêu tới hạn.

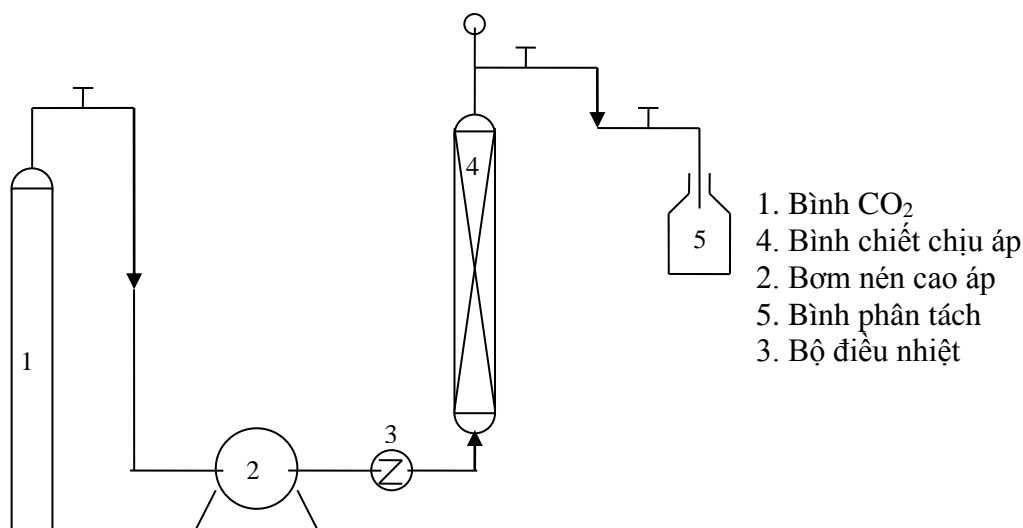
Nhiệt độ tới hạn là nhiệt độ mà một chất khí biến thành chất lỏng. Áp suất tới hạn là áp suất mà một chất lỏng biến thành chất khí.

Tỷ trọng, sự khuếch tán và độ nhớt của chất lỏng siêu tới hạn là trạng thái trung gian của chất lỏng và khí.

Khí CO₂ là một chất thích hợp và có độ tinh khiết cao, rất dễ đạt đến điểm tới hạn (31⁰ C và 1070 psi), khó cháy và tính độc hại thấp. Ngoài ra, CO₂ lỏng siêu tới hạn cho phép hòa tan với cả dung môi phân cực và không phân cực. Quá trình chiết xuất bằng CO₂ lỏng siêu tới hạn có bản chất của dạng chiết bằng dung môi với sự biến tính của CO₂ lỏng ở điều kiện tới hạn.

2.3 Thiết bị

Thiết bị chiết xuất bằng CO₂ lỏng siêu tới hạn do Viện Công Nghệ Hóa Học thiết kế và chế tạo theo sơ đồ nguyên tắc:



2.4 Quy trình chiết

Hạt tiêu khô được xay mịn và chuyển vào bình chiết chịu áp, áp suất bình chiết tăng dần khi CO₂ lỏng được bơm vào bởi bơm nén cao áp. Khảo sát ở điều kiện áp suất 90 bar và 110 bar. Ở điều kiện đó, CO₂ thẩm thấu hoàn toàn vào nguyên liệu trong 20 phút ở trạng thái tĩnh, sau đó mở van cho CO₂ với tốc độ dòng là 0,3 – 0,6 g/phút. Sau khi hạ áp suất, CO₂ ở trạng thái khí bay đi, nhiệt độ tách được điều chỉnh ở 30⁰ C. Tinh dầu được hứng ở thiết bị phân tách.

2.5 Phương pháp phân tích

Thành phần hóa học của tinh dầu tiêu được xác định bằng phương pháp sắc ký khí và sắc ký khí ghép khối phổ:

- Phương pháp sắc ký khí (GC) thực hiện trên máy Hewlett-Packard 6890 Series II (USA), cột HP5 (dài 30m; đường kính 0,32mm; phim dày 0,25 μ m), khí mang nitơ (1ml/phút), detector FID. Chương trình nhiệt độ: 40⁰ C (giữ 2 phút), tăng 6⁰ C/phút cho đến 200⁰ C (2 phút), tăng 10⁰ C/phút đến 280⁰ C (10 phút). Nhiệt độ injector: 280⁰ C, nhiệt độ detector: 300⁰ C.
- Phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS) thực hiện trên máy Agilent Technologies 6890N (USA), cột HP5-MS (dài 30m; đường kính 0,25mm; phim dày 0,25 μ m) liên hợp với máy khối phổ Agilent Technologies 5973 inert (USA), khí mang Heli (0,9ml/phút). Chương trình nhiệt độ: 40⁰ C (2 phút), tăng 3⁰ C/phút đến 200⁰ C (2 phút), tăng 20⁰ C/phút đến 250⁰ C (10 phút). Nhiệt độ inlet: 250⁰ C, nhiệt độ MSD: 350⁰ C. Thư viện phổ NIST-MS search 2.0a-2002.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Thành phần hóa học của tinh dầu

Tinh dầu tiêu chiết bằng phương pháp CO₂ lỏng siêu tới hạn có màu nâu sậm, sánh, có tủa vàng, mùi thơm đặc trưng, nhẹ hơn nước, tỷ trọng: 0,9106 g/mL; [n]_D= 1,5110 (25⁰ C).

Tinh dầu tiêu chiết bằng phương pháp lôi cuốn hơi nước có màu xanh nhạt, mùi thơm nhẹ, nhẹ hơn nước, tỷ trọng: 0,8547 g/mL; [n]_D= 1,4772 (25⁰ C).

Kết quả phân tích phổ GC/MS tinh dầu tiêu như sau:

	Phương pháp lôi cuốn hơi nước	Phương pháp CO ₂ lỏng siêu tới hạn	
		Áp suất 90 bar	Áp suất 110 bar
α -Pinene	4,778	3,733	0,138
β -Pinene	1,868	1,451	-
(-)- β -Pinene	8,315	5,975	-
Camphene	0,125	0,127	-
β -Cymene	0,074	-	0,264
α -Phellantrene	5,307	-	0,121
3-Carene	25,443	13,144	1,369
γ -Terpinene	0,404	-	-
β -Cymene	16,310	0,280	-
D-Limonene	0,359	9,587	-
β -cis- ⁰ Cimene	-	0,153	-
α -Thujene	-	0,197	-
α -Terpinene	0,359	0,408	-
α -Terpinolene	1,392	1,870	-
β - Linalool	0,10	1,291	-
δ -Elemene	1,278	2,304	4,004
α -Cubebene	0,203	0,598	0,367
α -Copaene	0,467	1,180	0,869
β -Elemene	1,472	2,521	3,844
α -Gurjunene	0,305	0,758	0,723
β -Caryophyllene	20,31	16,719	47,529
α -Guaiene	0,765	1,664	2,254
α -Caryophyllene	1,545	3,042	4,445
γ -Gurjunene	-	0,138	0,168
γ -Muurolene	-	-	0,195
β -Selinene	3,259	6,702	11,074
α -Selinene	2,648	5,539	9,152
α -Himachalene	-	-	0,305
β -Bisabolene	0,515	1,464	2,937
δ -Guaiene	0,337	-	1,157
δ -Cadinene	0,264	0,601	0,774
γ -Elemene	-	0,175	0,369
δ -Guaiene	0,443	0,306	2,780
Juniper camphor	-	-	0,199
Spathulenol	0,067	0,163	1,899
Epiglobulol	-	0,415	0,199
Globulol	-	0,140	0,419
Piperine	-	-	2,443

Từ kết quả phân tích phổ GC/MS, nhận thấy:

- Trong tinh dầu tiêu có khoảng 40 hợp chất.
- Với phương pháp chiết bằng CO₂ lỏng siêu tới hạn tại áp suất 90 bar, tinh dầu tiêu có các thành phần chính: α -Pinene (3,733%), β -Pinene (1,451%), (-)- β -Pinene (5,975%), 3-Carene (13,144%), D-Limonene (9,587%), α -Terpinolene (1,870%), β -Linalool (1,291%), δ -Elemene (2,304%), α -Copaene (1,180%), β -Elemene (2,521%), β -Caryophyllene (16,719%), α -Guaiene (1,664%), α -Caryophyllene (3,042%), β -Selinene (6,702%), α -Selinene (5,539%), β -Bisabolene (1,464%).
- Với phương pháp chiết bằng CO₂ lỏng siêu tới hạn tại áp suất 110 bar, tinh dầu tiêu có các thành phần chính: 3-Carene (1,369%), δ -Elemene (4,004%), β -Elemene (3,844%), β -Caryophyllene (47,529%), α -Guaiene (2,254%), α -Caryophyllene (4,445%), β -Selinene (11,074%), α -Selinene (9,152%), β -Bisabolene (2,937%), δ -Guaiene (1,157%), Caryophyllene oxide (2,780%), Spathulenol (1,899%), Piperine (2,443%).
- Với phương pháp chiết bằng lôi cuốn hơi nước, tinh dầu tiêu có các thành phần chính: α -Pinene (4,778%), β -Pinene (1,868%), (-)- β -Pinene (8,315%), α -Phellantrene(5,307%), 3-Carene (25,443%), β -Cymene(16,310%), α -Terpinolene (1,870%), β -Linalool (1,291%), δ -Elemene (2,304%), α -Copaene (1,392%), δ -Elemene (1,278%), β -Elemene (1,472%), β -Caryophyllene (20,31%), α -Caryophyllene (1,545%), β -Selinene (3,259%), α -Selinene (2,648%).

4 KẾT LUẬN

Thành phần các chất trong tinh dầu tiêu thu hái tại huyện Chư Sê, tỉnh Gia Lai ly trích theo phương pháp lôi cuốn hơi nước và phương pháp CO₂ lỏng siêu tới hạn rất khác nhau.

Với phương pháp lôi cuốn hơi nước, thành phần monoterpen có hàm lượng cao như: α -Pinene (4,778%), (-)- β -Pinene (8,315%), α -Phellantrene(5,307%), 3-Carene (25,443%), β -Cymene(16,310%); trong khi đó, phương pháp ly trích bằng CO₂ lỏng siêu tới hạn có thành phần sesquiterpen cao như: δ -Elemene (2,304-4,004%), β -Caryophyllene (16,719-47,529%), α -Caryophyllene (3,042-4,445%), β -Selinene (6,702-11,074%), α -Selinene (5,539-9,152%).

Khi áp suất 110 bar, thành phần monoterpen không đáng kể, chủ yếu là thành phần sesquiterpen, và thu được alkaloid piperine.

Như vậy, với phương pháp chiết bằng CO₂ lỏng siêu tới hạn có đặc điểm:

- Thời gian chiết nhanh.
- Sản phẩm hoàn toàn giống thiên nhiên.
- Với áp suất được xác định trước, có thể thu được các cấu tử hoá học theo ý muốn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- C. Perakis, V.Louli, K.Magoulas. Supercritical fluid extraction of black pepper oil. *Journal of Food Engineering* 71 (2005), pages 386-393
- Đỗ Tất Lợi, *Những Cây Thuốc và Vị Thuốc Việt Nam*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật (1995), trang 479-482.
- Phạm Hoàng Hộ, *Cây cỏ Việt Nam*, Nhà xuất bản Trẻ, Cuốn I (1999), trang 292.
- Lê Ngọc Thạch, *Tinh Dầu*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, (2003).
- Hoàng Văn Lựu, Thành phần hóa học của tinh dầu cây hồ tiêu *Piper nigrum* L. và tinh dầu cây trầu không *piper better* L. ở Nghệ An, *Tạp chí Dược học*, số 11/2003, trang 15-17.
- Santra R.S. Ferreira, Zivko L. Nikolov, L.K.Doraiswamy, M.Angela A.Meireles, Ademir J. Petenate. Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil. *Journal of Supercritical Fluids* 14 (1999), pages 235-245.